



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ANÁLISIS DINÁMICO EN COLUMNAS DE
DESTILACIÓN REACTIVA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
BARRETO INFANTE, JUAN CAMILO

DIRECTOR DE TESIS:
DR. RAÚL GONZÁLEZ GARCÍA

San Luis Potosí, S.L.P., ENERO 2023



El Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT, registro 000896, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de la beca otorgada por CONACYT: 1126423

Reporte de similitud

ANÁLISIS DINÁMICO EN COLUMNAS DE DESTILACIÓN REACTIVA

1 part - 0 words

12%

Juan Camilo Barreto Infante
26 ene 2023
12:52:51



Análisis Dinámico en Columnas de Destilación Reactiva por Barreto Infante, Juan Camilo está licenciado bajo una [Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ANÁLISIS DINÁMICO EN COLUMNAS DE
DESTILACIÓN REACTIVA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

BARRETO INFANTE, JUAN CAMILO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. RAÚL GONZÁLEZ GARCÍA

SINODALES:

DR. RAÚL GONZÁLEZ GARCÍA

DR. MARIO MOSCOSA SANTILLÁN

DR. ERIK CÉSAR HERRERA HERNÁNDEZ

DR. HÉCTOR JOSUÉ CANO ROCHA

San Luis Potosí, S.L.P., ENERO 2023



UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí



FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS

San Luis Potosí S.L.P. México

Enero, 2023

Comité Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Facultad de Ciencias Químicas

Presente:

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por el alumno de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, I.Q. **Juan Camilo Barreto Infante**, titulada “**ANÁLISIS DINÁMICO EN COLUMNAS DE DESTILACIÓN REACTIVA**”, ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para dar inicio a los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 31 de enero del 2023 a las 17:00 horas en sala audiovisual de la hemeroteca (K-102) de la Facultad de Ciencias Químicas.

ATENTAMENTE

Director de tesis

Dr. Raúl González García

FCQ/UASLP

Sinodal

Sinodal

Dr. Erik César Herrera Hernández

FCQ/UASLP

Dr. Mario Moscosa Santillán

FCQ/UASLP

Sinodal externo

Dr. Héctor Josué Cano Rocha

FCQ/UASLP

www.uaslp.mx

Av. Dr. Manuel Nava Núm. 6
Zona Universitaria • CP 78210
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 24 40 al 46
fax (444) 826 2372

Resumen

En este trabajo se realizó el análisis dinámico de un caso de estudio para una columna de destilación reactiva. El sistema transforma el metanol hasta dimetiléter por medio de una catálisis heterogénea en una resina ácida. El modelo de la columna de destilación reactiva involucra la integración de los conceptos de equilibrio líquido-vapor y cinética química, formando un conjunto de $N_S(N_C - 1)$ ecuaciones diferenciales (donde N_S corresponde al número de platos de la columna y N_C corresponde al número de compuestos del sistema) que tienen como eje fundamental balances de materia con reacción. El modelado fue programado en rutinas de Matlab y usando modelos rigurosos MESH (balances de masa, equilibrio, sumatoria de composiciones, balances de entalpía); aunque para este caso de estudio no se tomaron en cuenta los balances de energía, puesto que se encontró una relación en la literatura ([8][22][26]); la cual relaciona la entalpía de vaporización y entalpía de reacción permitiendo omitir los balances de energía. El modelo se adaptó para un sistema que se conforma de una columna de 30 platos, en el que 13 de ellos constan de platos reactivos, teniendo un total de 60 ecuaciones diferenciales independientes y un total de 90 variables de estado. Se resuelve el modelo y se obtienen resultados en series de tiempo con una integración de tres horas; encontrándose un comportamiento asintótico a un valor aproximadamente de 2.5 horas, lo cual indica que el sistema se está aproximando a un estado estacionario estable. Posteriormente se analizaron los resultados en el espacio fase, en el cual se observa que para diferentes condiciones iniciales se llega a un mismo estado estacionario estable para una carga de catalizador de 9.23 kilogramos y un valor de reflujo (L_0) de 40.5 kmol/h. Además se analizaron los resultados en el espacio fase para valores de reflujo por debajo de 40.5 kmol/h, obteniendo trayectorias que convergen en más de un estado estacionario estable. En las condiciones para las que existen más de un estado estable también coexisten soluciones estacionarias inestables, las cuales son detectadas solo por el modelado, ya que es imposible detectarlas en sistemas experimentales reales. Un estudio de bifurcación de un parámetro fue llevado a cabo para analizar puntos estacionarios (estables e inestables); cuando los parámetros de operación cambian. Se encontraron bifurcaciones *nodo - punto de silla* y zonas de *histéresis*, encontrándose multiplicidad de

estados cuando la carga de catalizador es de 9.23 kilogramos por etapa. En la última parte se realizó un estudio de bifurcación para dos parámetros donde se encontró que cambios de parámetro entre 4.23 y 6.23 kg de carga catalizador por etapa se pueden tener hasta seis puntos estacionarios diferentes.

Palabras claves: Análisis dinámico, columna de destilación reactiva, reflujo, carga de catalizador, múltiples estados, estado estacionario estable e inestable, series de tiempo, espacio fase, bifurcaciones.

Abstract

In this work the dynamic analysis of a case study for a reactive distillation column was performed. The system transforms methanol to dimethylether by means of heterogeneous catalysis in an acidic resin. For the modeling of the reactive distillation column, it is necessary to jointly integrate concepts of vapor-liquid equilibrium and chemical kinetics, forming a set of $N_S(N_C - 1)$ differential equations (when N_S is the number of trays and N_C is the number of compounds of the system) that have as fundamental axis balances of matter with reaction. The modeling of the reactive distillation column (RDC) was performed in Matlab, using rigorous MESH models (mass balances, equilibrium, composition summation, enthalpy balances) although for this case study the energy balances were not taken into account, since a relationship was found in the literature.([8][22][26]); which relates the enthalpy of vaporization and enthalpy of reaction allowing to omit the energy balances. The model was adapted for a system consisting of a column of 30 plates, where 13 of them consist of reactive plates, having a total of 60 independent differential equations and a total of 90 state variables. The model is solved and results are obtained in time series with an integration of three hours; finding an asymptotic behavior at a value of approximately 2.5 hours, which indicates that the system is approaching a stable steady state. Subsequently, the results were analyzed in phase space, where it is observed that for different initial conditions the same stable steady state is reached for a catalyst load of 9.23 kilograms of catalyst and a reflux value (L_0) of 40.5 kmol/h. In addition, the results were analyzed in the phase space for reflux values below 40.5 kmol/h, obtaining that the trajectories converge in more than one stable steady state; in the conditions where more than one stable state exists, unstable stationary solutions also coexist, which are detected only by modeling, since it is impossible to detect them in real experimental systems. At the end, a continuation study was done to analyze the stationary points (stable and unstable); when the operation parameters change, bifurcations and hysteresis zones were found within the system, finding multiplicity of states when the catalyst load is 9.23 kilograms per stage. In the last part, a study of bifurcations was carried out for two parameters where it was found that parameter changes between 4.23 and 6.23 kg

of catalyst load per stage can have up to six different stationary points.

Keywords: Dynamics analysis, distillation column, reflux, catalyst, multiple states, steady state, time series, phase space, bifurcations.

Agradecimientos

- Es difícil sentarse a escribir todos los sentimientos que pasaron durante todo el proceso de la Maestría, todas las personas que estuvieron apoyándote y que fueron soltándote durante el camino, como me dijo alguna vez el Doctor Raúl González “Lo mejor que se puede llevar de hacer la Maestría es todo el aprendizaje que acumuló”.
- Un agradecimiento enorme al Doctor Raúl González por compartir su conocimiento y fortalecer mi aprendizaje por medio de las asesorías, también agradecerle su paciencia en todo el proceso. De igual forma agradezco a mi comité tutorial, el Doctor Mario Moscota y el Doctor Erik Herrera por sus consejos y sus apropiadas correcciones. También darle un agradecimiento especial al Doctor Raúl Ocampo, por apoyarme en el proceso de admisión al programa.
- Nunca me alcanzará el tiempo para agradecerle a mi papá Néstor Augusto Trujillo por todo el apoyo que me ha dado para que cumpla mis sueños. Agradezco enormemente a mis tías Carmen Yolanda Trujillo y Sandra Cecilia Trujillo por ayudarme a llegar a donde estoy. A mis hermanas por toda la fuerza moral para lograr este pequeño paso. Agradezco de igual forma a mi amigo Jhonatan Marín por apoyarme y dirigirme en todos los procesos de migración y postulación.
- De igual forma agradezco a Valeria Alfaro, Leticia Vessi, Mario Alfaro y Marisol Alfaro que me recibieron en su hogar y me trataron como parte de su maravillosa familia. También agradezco a mis amigos Ashanti, Fidela, Francisco, Maximiliano por las risas y las escapadas.
- Un agradecimiento especial a mi compañero colombiano Moisés Ulloa, por ayudarme a transformarme en una mejor persona. A mi gran amiga Nancy Rivera también le agradezco sus conocimientos compartidos, los viajes y el escucharme cuando mi mente ya no daba más.

- Agradezco a Lupita Ruperto por todas las palabras de aliento, por ayudarme a perseverar y ser una luz en el camino en estos últimos meses del proceso. Que mi amor por ti quede impregnado en este papel por hoy y siempre.
- Agradezco a cada una de las personas que se cruzaron en mi camino durante este tiempo, pues fueron agentes de cambio en mí. Gracias México y gracias al CONACYT por apoyarme durante este tiempo con la beca .
- A todos y cada uno un millón de gracias, quedo impregnado de todos los recuerdos que tuve con cada uno de ustedes, fortaleciendo mi experiencia y transformándome en el pedacito que me llevo de cada uno de ustedes.

“Somos los recuerdos que llevamos y los anhelos de quien queremos ser”

Esto es por ti, madre querida, para recordar la promesa que un día te hice, por hoy y por toda la eternidad estaré altamente agradecido. Que se escriban mis palabras en el cielo y que sea esta tesis el sello de cumplimiento de mi promesa.

Siempre en mi corazón madre mía

Maria Cecilia Páez de Trujillo

Contenido

Contenido	vii
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xi
1 Introducción	1
1.1 Antecedentes	3
1.2 Justificación	11
1.3 Hipótesis	12
1.4 Objetivos	12
1.4.1 Objetivo general	12
1.4.2 Objetivos particulares	12
2 Metodología	14
2.1 Modelado matemático de sistemas	14
2.1.1 Sistemas dinámicos	15
2.1.2 Bifurcación	17
2.1.3 Principios de balances de materia y energía	18
2.1.4 Principios termodinámicos	19
2.1.5 Presión de saturación	20
2.1.6 Entalpía	20
2.1.7 Equilibrio líquido - vapor	21
2.1.8 Fugacidad	22
2.1.9 Métodos para calcular el ELV	23
2.2 Principios de cinética química	25
2.2.1 Velocidad de reacción	25
2.2.2 Equilibrio químico	27
2.3 Modelado dinámico de una columna de destilación reactiva	28
2.3.1 Diagramas para el modelado	28

2.3.2	Suposiciones	30
2.3.3	Ecuaciones dinámicas	31
2.3.4	Ecuaciones adicionales	32
2.3.5	Consideraciones adicionales	34
2.3.6	Variables de entrada	35
2.3.7	Análisis dinámico	35
3	Resultados y discusión	38
3.1	Caso de estudio	38
3.2	Termodinámica de la mezcla	39
3.3	Simulación en estado estacionario	42
3.4	Dinámica en series de tiempo	42
3.5	Dinámica en el espacio - fase	49
3.6	Diagramas de bifurcación de un parámetro.	51
3.7	Diagramas de bifurcación en dos parámetros	61
4	Conclusiones	67
	Bibliografía	69

Lista de figuras

1.1	Diagrama de un proceso convencional	2
1.2	Diagrama de bifurcaciones obtenidas del modelado de una columna de destilación reactiva para producir TAME y MTBE. [17]	7
1.3	Bifurcaciones tipo <i>nodo - punto de silla</i> obtenidas en Aspen Plus, en donde se observa la multiplicidad de estados. [21]	10
2.1	Diagrama explicativo de los diferentes tipos de bifurcaciones	19
2.2	Columna de destilación reactiva.	29
2.3	Representación gráfica de una etapa de la columna de destilación reactiva.	29
2.4	Algoritmo para la solución de la matriz de ecuaciones diferenciales.	37
3.1	Equilibrio líquido vapor	40
3.2	Diagrama de la envolvente para la determinación de la zona de equilibrio líquido- vapor.	41
3.3	Mapas de curvas de residuo para el caso de estudio	41
3.4	Diagrama de flujo del caso de estudio en Aspen Plus.	43
3.5	Perfiles de composición para metanol, dimetiléter y agua.	43
3.6	Series de tiempo para las seis secciones de la columna de destilación reactiva	45
3.7	Series de tiempo para dos diferentes condiciones iniciales	46
3.8	Puntos estacionarios estables para cada plato de la columna. La línea sólida corresponde a los resultados obtenidos para la primera condición inicial. Los marcadores esféricos corresponden a la segunda condición inicial.	48
3.9	Espacio-fase para un valor de parámetro de reflujo de 40.5 kmol/h.	50
3.10	Diagrama de bifurcación de un parámetro para metanol	52
3.11	Ampliación del diagrama de bifurcación de un parámetro para Metanol - primera zona de bifurcación.	54

3.12	Diagrama de bifurcación de un parámetro para metanol - segunda zona de bifurcación.	56
3.13	Elección de puntos estacionarios para la generación de diagramas espacio fase.	58
3.14	Diagramas espacio fase para la zona del domo y rectificación de acuerdo con las zonas enmarcadas en la Figura 3.13.	59
3.15	Diagramas espacio fase para el plato de alimentación, agotamiento y fondos de acuerdo con las zonas enmarcadas en la Figura 3.13. . . .	60
3.16	Diagramas de bifurcación para diferentes valores de carga de catalizador.	62
3.17	Diagramas de bifurcación para diferentes valores de carga de catalizador menores a 4.23 kilogramos.	64
3.18	Diagrama de bifurcación de dos parámetros. Los puntos rojos indican los puntos de bifurcación.	65

Lista de tablas

3.1	Valores de parámetros de operación de la columna	38
3.2	Valores de parámetros cinéticos	42

Nomenclatura

D	Flujo molar de corriente de destilados [kmol/h].
B	Flujo molar [kmol/h] de la corriente de los fondos.
$y_{i,j}$	Composición del componente i en la etapa j en la fase vapor.
z_i	Composición del componente i en la alimentación.
$x_{i,j}$	Composición líquida del compuesto i en la etapa j .
t	Tiempo.
P^{Sat}	Presión de saturación.
P	Presión total.
T	Temperatura.
H	Entalpía.
U	Energía interna.
\underline{U}	Vector de variables de estado U
V	Volumen.
S	Entropía
H_0	Entalpía de referencia a 298 K.
C_p	Capacidad calorífica.
f_i	Fugacidad del compuesto i .
R	Constante de los gases ideales.
K_i	Coefficiente de distribución del compuesto i .
r_j	Velocidad de reacción en el plato j .
K_S	Constante de velocidad de reacción.
K_0	Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.
K_{eq}	Constante de equilibrio.
T_0	Temperatura de referencia 298 K.
L_{j-1}	Flujo molar líquido para el plato $j - 1$.
L_j	Flujo molar líquido para el plato j
V_{j+1}	Flujo molar de vapor para el plato $j + 1$.
V_j	Flujo molar de vapor para el plato j
M_j	Número de moles totales en el plato j .
I_j	Entalpía de líquido para el plato j .
J_j	Entalpía de vapor para el plato j .
r^i	Velocidad de reacción para el compuesto i .

Símbolos Griegos

α_{AB}	Volatilidad relativa del componente A con respecto al B
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad del componente i
Ψ	Fracción vapor de la vaporización instantánea
μ	Potencial químico del compuesto i .
$\underline{\beta}$	Vector de parámetros.

Acrónimos

<i>TAME</i>	Teramil metil éter.
<i>MTBE</i>	Metil tert-butil éter.
<i>ETBE</i>	Etil tert-butil éter.
<i>NEQ</i>	No equilibrio químico
<i>EQ</i>	Equilibrio químico.
<i>SPEEDUP</i>	Programa de simulación acelerada.
<i>SD</i>	Sistema dinámicos.

Capítulo 1

Introducción

El desarrollo que ha tenido la industria química en los últimos dos siglos ha permitido establecer los conceptos de la sociedad actual, en función de la generación de bienes y productos que han logrado aumentar la calidad de vida, la longevidad de la población, aumento en la eficiencia de transporte, comidas más saludables y mejores comunicaciones.

La destilación es una de las tecnologías más establecidas dentro de la industria química para realizar separaciones y por lo general es bien atendida e interpretada por medios analíticos que concuerdan con las experiencias prácticas. La destilación convencional es una de las separaciones que más se utilizan dentro de la operación y diseño de un proceso químico; pero también se caracteriza por ser una operación con baja eficiencia energética. Debido a la anterior premisa, dentro de la industria química y la parte de investigación y diseño de procesos se ha profundizado en nuevas formas de adecuaciones de procesos químicos. Los estudios recientes se han encarrilado a la reducción del consumo energético, reducción en el costo de inversión, en optimización del área de la planta y promover procesos alineados con los conceptos ambientales.

Del mismo modo la destilación reactiva es uno de los procesos que ha tomado gran auge en las últimas décadas. La destilación reactiva es un caso de intensificación de procesos; en el que se fusionan en un solo equipo las etapas reactivas y de separación. Para entender esto es necesario ver la manera general en que se trabajan los procesos químicos.

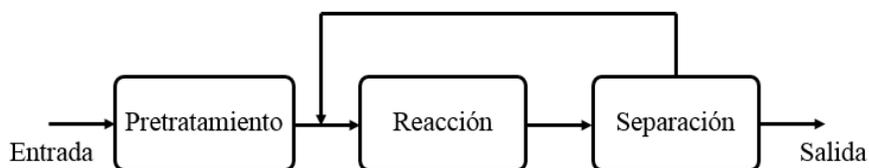


Figura 1.1: Diagrama de un proceso convencional. Se observa tres etapas, pretratamiento, zona de reacción y separación, junto con una recirculación del proceso de separación hacia la entrada de la zona de reacción.

En la Figura 1.1 se puede ver que las principales etapas de un proceso consisten en el tratamiento de las materias primas, seguido de las etapas de reacción y al final una etapa de separación, en la cual se obtienen los productos finales y en muchos casos reactivos que se recirculan al proceso. Generalmente las etapas de reacción como la de separación requieren altas temperaturas, ya sea para alcanzar velocidades de reacción altas o separaciones adecuadas. Esto hace que los procesos convencionales sean energéticamente deficientes y presenten grandes costos en infraestructura y operación en la planta.

Es así que la destilación reactiva permite mezclar las etapas de reacción y separación en una sola etapa, permitiendo reducir los costos del proceso químico. De esta forma los costos de operación de la destilación reactiva solo estarían influenciados en los criterios de la selectividad y conversión de productos.

En el siglo XXI se ha mencionado la destilación reactiva en diferentes ramas de la ingeniería química como una prometedora tecnología alternativa de los procesos convencionales, ya que se ha demostrado que produce una significativa disminución de los costos y emisiones en comparación con los procesos que utilizaban un sistema simple. Un ejemplo claro de lo anterior es la producción de metil-acetato.[26]

El problema que conlleva estudiar los procesos de destilación reactiva, van enfocados a que no existen métodos generales o enfoques sistemáticos que permitan dar un valor acertado a cualquier tipo de sistema de reacciones. Por ejemplo, existe un conocimiento limitado acerca de dónde ocurre la reacción en las diferentes partes de la columna, para así poder maximizar los efectos sinérgicos entre las reacciones y la separación. Cuando se trabajan las etapas de reacción y separación por separado no se tienen en cuenta las influencias que pueden tener las interacciones que existen

entre las fases de vapor y líquidas y cómo todo esto puede perjudicar los valores termodinámicos y cinéticos. Esto hace que modelar una columna de destilación reactiva sea un proceso engorroso donde se deben conocer los requerimientos que satisfagan la reacción como la separación. Por ejemplo, en la parte de la termodinámica de la columna se hace necesario encontrar las composiciones de la mezcla en el equilibrio en cada etapa de la columna, donde estas composiciones están relacionadas con la utilización de ecuaciones de estado cúbicas o métodos de contribución de grupos.

Generalmente estos procesos se trabajan en estado estacionario, lo cual implica que no existe una variación de los flujos o de los componentes con respecto al tiempo. Pero se conoce que los procesos industriales o a grandes escalas no funcionan de esa forma, debido a que tienen perturbaciones en las variables de control que perjudican el comportamiento de la columna. Es por ello que se necesita realizar estudios en el estado transitorio para poder conocer los efectos que pueden tener las perturbaciones en una columna de un proceso determinado. Además el estado transitorio permite hacer análisis paramétricos que dejan observar las mejores condiciones a las cuales se debería operar la columna y anticipar los resultados reales de esta. Lo anterior permite plantear los sistemas de control y contribuye a optimizar la eficiencia del sistema.

El objetivo de esta tesis es el modelamiento de una columna de destilación reactiva en estado transitorio. Con lo cual se podrán estudiar los comportamientos de la columna a modelar y obtener perfiles de bifurcación e histéresis en la parte de los productos de destilado y fondos. En donde lo anterior estará influenciado por los parámetros de la velocidad de reacción, altura de acumulación de los platos (*hold-up*), entre otros.

1.1 Antecedentes

La destilación es el método que permite separar los componentes de una solución que se encuentran en una fase líquida y gaseosa. Esta operación unitaria es una de la más utilizadas en la industria química y por ende es a la que más estudio se le ha realizado en torno al diseño, control y optimización del proceso.

Los primeros pasos que introdujeron la ideología de la destilación reactiva fueron

dados hacia el año de 1920, cuando Backhaus [2] postuló un proceso en continuo que unificaba las etapas de reacción y separación para la obtención de ésteres a partir de la utilización de ácidos débiles como el ácido acético. Posteriormente Backhaus [2] patentó el primer equipo capaz de realizar el proceso en continuo que había propuesto en 1921, éste consistía en un aparato que unificaba las etapas de reacción y destilación para obtener etanoato de etilo libre de agua.

Después de casi dos décadas de patentar la primera columna de destilación reactiva se realizaron los primeros artículos sobre su funcionamiento y las aplicaciones que éstas tenían en otros procesos convencionales que se llevaban a cabo en la época. Es así que Berman y col. [5] estudiaron el proceso de esterificación del ftalato de dibutilo en un proceso continuo dentro de una columna de destilación, obteniendo diferentes comportamientos que sufrían los compuestos dentro del equipo a determinados tiempos y en las etapas que contenía la columna.

Hasta 1970 los procesos que se realizaban dentro de una columna de destilación reactiva solo se acoplaban a reacciones que se daban en fase homogénea, utilizando como catalizadores principales el ácido sulfúrico y ácido acético, entre otros. Después de la década de los 70 se empieza a trabajar conceptos sobre destilación reactiva para sistemas heterogéneos [26]. Después de ésta década los avances en torno a la destilación reactiva fueron disminuyendo y por ende el número de publicaciones con respecto al tema también lo hicieron. Es hasta la década de los 90 cuando se vuelve a retomar de manera rigurosa el estudio de la destilación reactiva, lo anterior estuvo influenciado por la publicación de un artículo de Agreda y col. [1], en donde se estudiaba la obtención de metil-acetato a partir de metanol y ácido acético. Algunos autores reportan que el proceso propuesto por Agreda y col. lograba disminuir el gasto energético cinco veces de lo que se utilizaba en el proceso convencional y que disminuía los costos de inversión en una relación de cinco a uno.

Por consiguiente, el interés tanto en la industria como a nivel académico fue aumentando con respecto a las aplicaciones que se podían tener dentro de la destilación reactiva. De ésta forma se comenzaron a ver otras aplicaciones como la obtención de metil tert-butil éter (MTBE por sus siglas en inglés), etil tert-butil éter (ETBE por sus siglas en inglés), entre otros productos de gran importancia. Además el nuevo método de destilación se fue encaminando con las problemáticas del cambio

climático y se vió como una alternativa de proceso que permitiera contribuir a la mitigación de ésta problemática [6]. Es así que en las últimas dos décadas se han realizado diferentes publicaciones en torno al proceso de destilación reactiva se ha trabajado principalmente las fundamentaciones, el diseño de procesos, el modelado, simulación y la optimización de las columnas de destilación reactiva con diferentes moléculas plataformas como lo son el ácido láctico, etanoato de etilo y también la obtención de biodiesel a partir de la esterificación de ácidos grasos [16].

Después de conocer un poco sobre los avances que se han realizado hasta el día de hoy en torno hacia los conceptos de destilación reactiva, se realiza una búsqueda de los trabajos que se han hecho en columnas de destilación reactiva encaminado al modelado dinámico. Para empezar es necesario volverse a remontar al final del siglo pasado. Los primeros pasos de modelamiento dinámico de columnas reactivas aparece con Savkovic-Stevanovic [26].

Posteriormente Nijhuis [18] realiza un trabajo, para el cual obtuvo resultados de simulación dinámica de la síntesis de MTBE, para ello trabajó con una columna que contenía 17 etapas, en donde ocho etapas eran reactivas, en las cuales se encontraba como catalizador una resina ácida. Con los resultados de la simulación logró determinar al menos dos tipos de estados estacionarios estables que permitieron encontrar la mejor conversión de isobuteno a bajas temperaturas. También logró determinar una relación entre el reflujo y la cantidad de catalizador necesario para obtener la mejor conversión. Posteriormente Jacobs y Krishna para el año 1999 [26] simularon una columna de destilación reactiva de 17 etapas para encontrar la multiplicidad de estados estables, donde encontraron que se generan dos conversiones diferentes (36% y 99%) con la misma configuración de la columna, además observaron que se generaban multiplicidades cuando una reacción estaba controlada por el equilibrio químico. Más adelante Schrans [23] realizó una simulación dinámica de una columna reactiva en SPEEDUP (programa que permite realizar modelación), donde se centró igualmente en el caso de estudio de obtención de MTBE. Para ello simuló una torre con 15 etapas y utilizó igualmente una resina ácida como catalizador, allí encuentra que el estudiar la temperatura de los fondos de la columna permite obtener múltiples estados estables y pone las bases de la dinámica de las columnas como un precursor para el diseño de los procesos.

En base a lo anterior Sneeby y col. [24] trabajaron en el estudio de los tipos de multiplicidades que se presentan dentro de una columna de destilación reactiva, en donde se obtenía MTBE Y ETBE. Así obtuvieron tres tipos de multiplicidades, de variables de entrada, de salida y pseudo-multiplicidades. El primer tipo de multiplicidad ocurría cuando un arreglo de variables de entrada (tasa de reflujo y valor de calor de los fondos) producía los mismos valores de una variable de salida (composición o conversión). El segundo tipo de multiplicidad ocurría cuando un solo arreglo de variables de entrada producía más de un resultado en las variables de salida. El último tipo de multiplicidad ocurre cuando una variable de entrada de flujo molar produce multiplicidad de estados (estados estacionarios) en la variable de salida, pero según Sneeby y col. ésto solo se puede ver cuando se realiza el modelado y simulación de la columna, porque la multiplicidad no se asocia a la operación de la columna.

Por otra parte Güttinger y Mora [10] propusieron diferentes métodos gráficos que permitían predecir las multiplicidades de variables de salida para una columna de destilación reactiva en donde fueran causadas por el equilibrio líquido - vapor. Los métodos propuestos por Güttinger y Mora estaban limitados a una columna donde las reacciones para obtener MTBE tomaran lugar en toda la columna de destilación. Para el análisis de las columnas proponen dos métodos, uno directo y otro indirecto. El primer método consistía en una columna híbrida (donde la reacción solo sucedía en una parte de la columna) y con una longitud infinita para localizar la composición en el espacio de un gráfico de bifurcación. El segundo método consistía en tener un punto de cambio en cada sección de la columna. Los métodos anteriores permitieron conocer que las multiplicidades en las columnas no híbridas eran causada por el equilibrio líquido - vapor, además de permitir la predicción de la existencia de múltiples estados estables para configuraciones de columnas que estuvieran envueltas en flujos de productos y que tuvieran diferentes unidades de medida.

Más tarde Dieter Mohl y col. [17] buscaron comparar los resultados teóricos con datos experimentales de una columna de destilación reactiva para producir MTBE y TAME, en el que obtuvieron diferentes diagramas de bifurcación que permitieron analizar la concentración del producto en los fondos a diferentes valores de reflujo

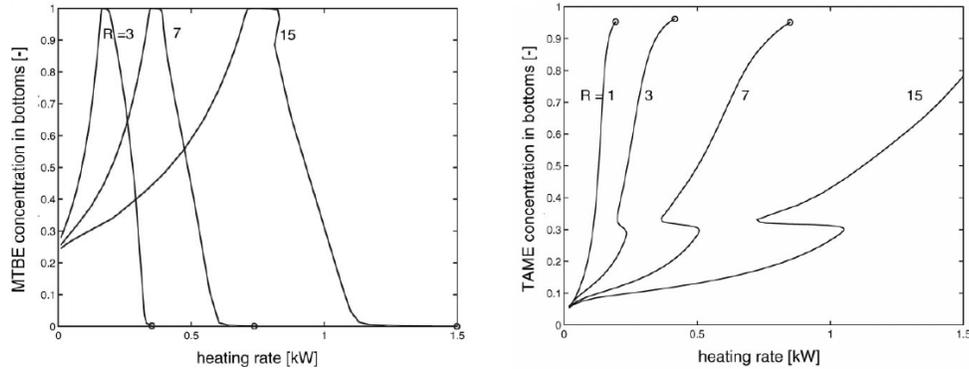


Figura 1.2: Diagrama de bifurcaciones obtenidas del modelado de una columna de destilación reactiva para producir TAME y MTBE. [17]

y a diferentes flujos de calor del reboiler. Algunos de los resultados se muestran en la Figura 1.2.

Las curvas observadas en la Figura 1.2 permitieron realizar un análisis de bifurcación para ambas columnas (MTBE y ETBE), logrando así conocer los múltiples estados que se podían obtener. Dicho trabajo permitió observar los cambios que se obtenían en la conversión de la columna cuando se modificaba el número de Damköhler, de esta forma lograron concluir que la multiplicidad de estados estables se veía influenciado cuando el calor y el reflujo eran variables de entrada y que las multiplicidades también pueden ser causadas por las inestabilidades cinéticas.

Posteriormente un trabajo de Taylor y Krishna en el año 2000 [26] permitió reunir de una manera general todo lo que se había realizado entorno a la destilación reactiva a nivel de modelado y simulación hasta la época de la publicación. Dando así todos los conceptos que competen a la destilación reactiva, desde la importancia del catalizador, el diseño de la columna, la termodinámica y transferencia de masa. Por último da una pequeña revisión a la multiplicidad de estados en columnas con etapas en equilibrio. Luego Chen y col. [7] simularon una torre de destilación que les permitió conocer los efectos cinéticos que se daban en la columna cuando se encontraba en estado estacionario, de igual manera se logró establecer la importancia del número de Damköhler para obtener altas conversiones dentro de la columna.

Un año más tarde Schneider y col. [22] publicaron un trabajo acerca del mode-

lamiento matemático y la simulación de una columna de destilación reactiva donde tuvieron en cuenta la interacción de la reacción química y la transferencia de masa, para ello utilizaron las relaciones de Stefan-Maxwell. Posteriormente los autores compararon los resultados modelados con los datos experimentales recabados de una columna piloto para obtención de acetato de metilo. Así, concluyen que los efectos difusionales dentro de una columna reactiva con reacciones heterogéneas contribuyen a fortalecer las predicciones de la columna sin afectar los modelos de control de procesos.

Por otro lado, Baur y col. [3] publicaron dos artículos en el cual estudiaron los comportamientos dinámicos de una columna de destilación reactiva con dos tipos de modelos, uno con un modelo de etapa y otro con un modelo de celdas sin equilibrio químico. El primer modelo permitió modelar la columna por cada etapa, teniendo en cuenta los modelos de transferencia de calor y de masa, las reacciones químicas y el equilibrio líquido - vapor para la obtención de MTBE. Así, los autores realizaron diagramas de serie de tiempo para la predicción de la fracción molar de los fondos a diferentes perturbaciones del flujo molar de metanol e iso-buteno. Además obtuvieron diagramas de bifurcación que les permitieron analizar las multiplicidades que se generaban cuando se cambiaba el calor de los fondos y los compararon con un modelo de equilibrio. El segundo modelo que ejecutaron Baur y col. consistía en tomar una etapa de la columna y dividirla en múltiples celdas, de ésta forma realizaban una simulación de manera rigurosa, aquí también se tenían en cuenta las relaciones de Stefan-Maxwell para cada celda. Con este tipo de modelado se enfocaron en simular el caso de la obtención de etilenglicol a partir de la reacción de óxido de etileno con agua. Para éste trabajo ellos obtuvieron diagramas de series de tiempo, que les permitieron evidenciar el comportamiento de variables como la composición y la temperatura con respecto a diferentes perturbaciones que se le dieron a la carga del condensador y el reboiler. También realizaron la comparación del modelo de no equilibrio químico (NEQ) y de equilibrio químico (EQ) permitiéndoles concluir que los modelos EQ no son tan sensibles a las perturbaciones del sistema.

Posteriormente, Baur y col. [4] publicaron un trabajo sobre el análisis de bifurcación para una columna de destilación reactiva que obtenía como producto TAME,

para ello compararon modelos cinéticos pseudo-homogéneos y heterogéneos. Aquí encontraron que el proceso de síntesis de TAME en una columna de destilación reactiva produce múltiples estados estables, además que los comportamientos del modelo cinético heterogéneo pueden ser predichos por el modelo pseudo-homogéneo si se elige una correcta efectividad del catalizador. Otra de las conclusiones importantes es que el comportamiento en estado transitorio es demasiado sensible al líquido estático del *hold-up* de la sección catalítica.

Después Olanrewaju y Al-Arfaj [19] presentaron una forma de analizar el comportamiento dinámico de una columna de destilación reactiva que tuviera dos reactivos y dos productos. Allí demuestran que la destilación reactiva controlada con un lazo abierto da un mejor desarrollo que un sistema con un arreglo con el reflujo de la columna. También encuentran que para éste tipo de reacciones, el exceso del compuesto más volátil genera una estabilización del sistema, pero decrece la pureza de los productos.

Más adelante, Hung y col. [12] realizaron un estudio dinámico para proponer los lazos de control de una columna de destilación reactiva que tenía como función la esterificación del ácido acético, obteniendo tres tipos de arreglos de procesos que les permitieron establecer los lazos de control. Así, realizaron diagramas de series de tiempo que les permitió conocer el cambio de la composición, temperatura, entre otros. Luego Gangadwala y col. [9] realizaron un estudio dinámico de la destilación reactiva orientada a procesos con un potencial de división de fase líquida. Para ello tratan un efluente que contiene ácido acético para esterificarlo con butanol. El estudio lo realizaron con un sistema de control a lazo abierto y propusieron dos sistemas, uno en donde el butanol era alimentado en la misma corriente del efluente (sistema A) y otro donde el butanol se agregaba en las etapas finales de la columna (sistema B). Así, se logró conocer que dentro del sistema existen multiplicidades de estado estable, y con diagramas de bifurcación se estudió el comportamiento de los cambios de la conversión en función del calor de los fondos. De tal forma concluyen que es necesario un sistema de control que permita hacer viable cualquiera de los dos modelos.

Más tarde Ramzan y col. [21] detectaron múltiples estados estacionarios estables dentro de una columna de destilación reactiva con una zona de reacción de lecho

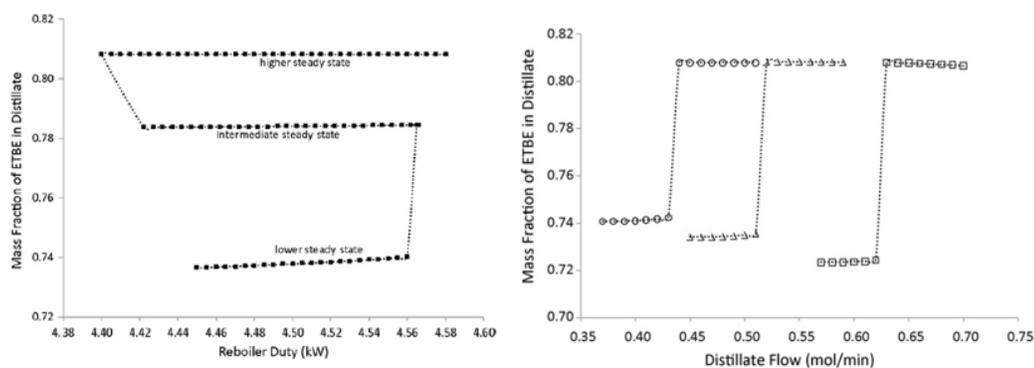


Figura 1.3: Bifurcaciones tipo *nodo - punto de silla* obtenidas en Aspen Plus, en donde se observa la multiplicidad de estados. [21]

empacado para la obtención de ETBE. La multiplicidad fue encontrada por medio de un análisis de bifurcación donde se tenía como parámetro la cantidad de calor del reboiler y otro donde se veía la importancia del reflujo de la zona de destilados (ver Figura 1.3). De ésta forma, Ramzan y col. [21] concluyeron que sí se puede realizar un análisis de bifurcación en Aspen Plus haciendo un análisis de sensibilidad de la columna. También encontraron que las multiplicidades de variables de entrada solo se observan en relaciones de reflujo muy altos, además que los valores óptimos de operación para que la columna no presente multiplicidades es de una relación de reflujo de cinco a siete y un calor del reboiler de 0.38 kW. En ésta parte es necesario aclarar que la realización de análisis de bifurcación en Aspen Plus no permite observar regiones de puntos estacionarios no estables y además la ejecución de estos análisis no se hace de una manera adecuada y solo se realiza por medio de la "fuerza bruta" en Aspen Plus.

Posteriormente, Mahindrakar y Juergen [15] realizaron una simulación para conocer la dinámica de la hidrogenación de benceno con el fin de proponer el sistema de control de esa columna. Así, observaron diferentes comportamientos en diagramas de series de tiempo y etapa por etapa. Con el análisis dinámico propusieron sistemas de control de retroalimentación (*feedback*) y de anticipación (*feedforward*) y buscaron los beneficios en torno a las variables de control de la columna.

Luego Ramírez y col. [20] propusieron el modelado y simulación de una torre

de destilación reactiva multi-objetivo, en la cual se obtiene silano, di-cloro-silano y cloro-silano. Ellos obtuvieron diagramas de series de tiempo para observar los comportamientos de variables como la composición y la temperatura, permitiéndoles proponer un sistema de control en cascada que regula las variables de salida si se efectuaba alguna perturbación en las variables de entrada. De ésta misma forma Guzman y col. [11] realizaron la dinámica del sistema de control de una torre de destilación reactiva para la deshidratación de bioetanol. Para ello compararon los estados dinámicos del proceso convencional (reactor-separador) y el proceso intensificado (destilación reactiva), concluyendo que el sistema de control se estabiliza de manera fácil para el caso convencional, mientras que para el proceso intensificado la estabilidad del sistema se retrasa más en comparación con el caso convencional.

Al recavar la información de trabajos previos, se ha determinado que los principales temas en torno al modelamiento dinámico de columnas de destilación reactiva ha estado enfocado hacia la generación de sistemas de control. En pocas ocasiones se realiza un análisis profundo acerca del tema, ni menos centrado hacia el análisis de bifurcaciones.

1.2 Justificación

El constante crecimiento de las nociones del cambio climático y los nuevos conceptos de desarrollo sostenible ha generado que se produzca una transición de la industria química hacia procesos que permitan mitigar los impactos climáticos y que se encuentren enmarcados dentro del desarrollo sostenible.

Los procesos convencionales que llevan una etapa de tratamiento, reacción y separación, generan altos consumos de energía, lo que hace que sean inviables y no estén dentro de la línea de los procesos verdes.

Así, la destilación reactiva es una intensificación de proceso que permite reducir los costos de inversión y operación, además de aumentar la eficiencia energética del proceso. De tal manera se han realizado diferentes estudios que permiten llevar los procesos convencionales a una columna de destilación reactiva, enfocándose en el diseño, operación y control de las columnas.

El análisis dinámico, por otro lado, fomenta el diseño de procesos orientados

hacia la optimización por medio de sistemas de control. Es así que éste trabajo busca generar los conocimientos necesarios en torno al comportamiento dinámico de una columna de destilación reactiva que produce dimetiléter, de tal forma que en trabajos posteriores se pueda partir de éstos conocimientos para la generación de sistemas de control que optimicen el proceso en torno a variables como máxima conversión, alta eficiencia energética, mayores ingresos, entre otros.

1.3 Hipótesis

La destilación reactiva para la producción de dimetiléter presenta comportamiento dinámico no lineal de múltiples soluciones o estados estacionarios que pueden desencadenar en bifurcaciones del tipo *transcrítica* hasta del tipo de *Hopf*.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Realizar el modelado y la simulación de una torre de destilación reactiva para el sistema de dimetiléter, y analizar su comportamiento dinámico a partir de diagramas de bifurcación de uno y dos parámetros.

1.4.2 Objetivos particulares

A continuación se describen los objetivos específicos de la presente tesis.

1. Modelar matemáticamente una columna de destilación reactiva en estado dinámico con comportamiento ideal.
2. Realizar los códigos necesarios en Matlab que permitan solucionar el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias de la torre de destilación reactiva.
3. Simular una torre de destilación reactiva en Aspen Plus en estado dinámico que permita verificar los resultados obtenidos en el modelado en Matlab.
4. Obtener el comportamiento en series de tiempo que permitan conocer la dinámica del sistema en Matlab.

5. Generar diagramas espacio fase para observar las diferentes trayectorias de los estados dinámicos del sistema de estudio en Matlab.

6. Obtener curvas de bifurcación de uno y dos parámetros, para analizar la fenomenología de múltiples soluciones en los sistemas bajo estudio por medio de la herramienta libre MatCont de Matlab.

Capítulo 2

Metodología

2.1 Modelado matemático de sistemas

La evolución ha permitido que el ser humano se desarrolle en diferentes áreas como la cultura, el comportamiento, la sociedad y ha fomentado que quiera aprender sobre los objetos o formas en las que actúa su alrededor. Es así, que por medio de las matemáticas ha representado los comportamientos de la naturaleza y de los procesos creados para beneficio de la sociedad. De ésta forma se han logrado describir fenómenos como la gravedad o conocer la existencia del espacio y el tiempo, también se ha logrado entender el comportamiento de la energía y como se puede transformar para proporcionar beneficios al ser humano, entre otros.

La variedad de sistemas que se pueden estudiar es impresionante, es así que se deben delimitar la forma en que se modelan los sistemas, clasificándolos en dos principales:

1. **Sistemas en estado estacionario:** Se define la configuración de un sistema en concreto y la solución no cambia con respecto al tiempo, un ejemplo es el de un intercambiador de calor, puesto que se debe tener una temperatura constante del producto a enfriar o calentar, de tal forma que el sistema es estacionario siempre y cuando se consiga la temperatura de operación y se mantenga constante.

2. **Sistemas en estado transitorio o sistema dinámico, SD:** Determina cómo un sistema se puede comportar con respecto al tiempo, puesto que una o más variables dependen de la evolución del tiempo a partir de una configuración inicial.

Un ejemplo es llevado en los reactores químicos, en donde los comportamientos de las concentraciones de los reactivos van cambiando con respecto al tiempo, pero generalmente los procesos en estado transitorio se pueden observar en la puesta en marcha de cualquier proceso.

Dentro de los propósitos que se tiene dentro de la ingeniería química es la de diseño de procesos y equipos que permitan la transformación y separación de las materias primas y productos. Es así que para el diseño se debe tener un modelamiento de la realidad tan acertado como sea posible y que permita obtener predicciones adecuadas que conlleven el buen funcionamiento del proceso y del equipo. Así, se debe definir primero como se estudia el problema, puesto que si se define un sistema en estado estacionario, las ecuaciones de modelado serán de tipo algebraico, mientras que un sistema dinámico está representado por ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales hacen más complejo el sistema.

2.1.1 Sistemas dinámicos

Un sistema dinámico (SD) se puede tratar como una entidad física o abstracta que depende de una serie de reglas temporales y las cuales pueden ser especificadas por un grupo de parámetros. Los SD se pueden representar de manera discreta o continua. Un sistema representado de forma discreta es aquel en que se tiene un grupo en diferentes intervalos del tiempo y se representa a partir de ecuaciones de diferencias, las cuales también se conocen como mapas iterados:

$$\underline{U}_{i+1} = g(\underline{U}_i; \underline{\beta}) \quad (2.1)$$

La forma continua se representa a partir de las ecuaciones diferenciales ordinarias, parciales o con retrasos y representan el valor de una variable a un paso determinado de tiempo, pero que funciona de manera continua. Lo anterior se puede representar como:

$$\frac{d\underline{U}}{dt} = f(\underline{U}; \underline{\beta}) \quad (2.2)$$

En las Ecuaciones 2.1 y 2.2, la \underline{U} representa un vector de variables independientes o variables de estado, $\underline{\beta}$ representa un vector de parámetros del sistema y t representa el tiempo. Las variables g y f representan funciones vectoriales no lineales.

Otro tipo de clasificación es de sistemas que son autónomos y no autónomos. Un sistema no es autónomo cuando el modelado del comportamiento no depende explícitamente del tiempo, mientras que un sistema es autónomo si el comportamiento depende del tiempo de manera explícita. Es decir, si el tiempo aparece implícito dentro de la función vectorial es un sistema no autónomo y si no aparece, es un sistema autónomo.

Un sistema es invariante cuando su evolución no depende del tiempo, así un sistema es invariante en el tiempo si se cumple lo siguiente.

$$x(0) = x(\delta) = x_0 \longrightarrow x(t + \delta) \forall t \quad (2.3)$$

De ésta forma, para que un sistema sea invariante en el tiempo se necesita que dos o más trayectorias pasen por un mismo punto en diferentes tiempos, deberán poseer la misma evolución y solo presentar un desplazamiento en el tiempo. Cuando el sistema no cumple con lo anterior se puede definir como un sistema variante en el tiempo.

Un sistema se conoce como lineal cuando la función del lado derecho de la Ecuación 2.2 es lineal con respecto a las variables de estado, cuando la función del lado derecho es no lineal con respecto a las variables de estado se puede decir que el sistema se comporta como un sistema no lineal.

Una de las características de interés en el estudio de los sistemas dinámicos es el comportamiento cerca de los puntos fijos o puntos estacionarios. Un punto fijo se presenta cuando la Ecuación 2.2 se iguala a cero, es decir que:

$$0 = f(\underline{U}; \underline{\beta}) \quad (2.4)$$

Una forma de analizar los puntos estacionarios es por medio de los valores característicos de la matriz Jacobiana, la cual se obtiene realizando la derivación de la Ecuación 2.4 con respecto a las variables de estado en el punto fijo. Los valores característicos pueden ser totalmente reales, complejos o totalmente imaginarios, dando así la naturaleza y comportamiento del sistema cerca del punto estacionario. Un punto es estacionario estable sí y solo sí la parte real de todos los eigenvalores es negativa, con lo cual la evolución del sistema converge hacia ese punto. El punto estacionario es inestable (la evolución del sistema diverge de este punto) sí y solo sí los eigenvalores tienen la parte real positiva. El punto estacionario es metaestable

o de ensilladura si al menos unos de los eigenvalores tienen parte real negativa y otros tienen parte real positiva o incluso cero, lo que hace que por un lado exista un atractor hacia el punto y por el otro exista un repulsor. En general éste comportamiento es inestable. La parte imaginaria del eigenvalor permite conocer si la respuesta será asintótica u oscilatoria, así cuando un eigenvalor tiene parte imaginaria la respuesta es oscilatoria y cuando no existe es asintótica. Por consiguiente, si un determinado sistema que ha sido perturbado regresa al comportamiento inicial antes de la perturbación se dice que es un sistema estable, pero si éste no regresa al comportamiento inicial es un sistema inestable.

Cuando se quiere apreciar los comportamientos dinámicos de las variables no es muy conveniente utilizar gráficas de series de tiempo, ya que solo permiten observar una parte del comportamiento del sistema. Una mejor manera en que se puede observar el comportamiento del sistema a diferentes condiciones iniciales es con los *diagramas espacio fase*, donde también se le puede denominar espacio estado del sistema y está caracterizado por proveer diferentes puntos del sistema y su evolución.

2.1.2 Bifurcación

A consecuencia de que los sistemas dinámicos no lineales son altamente complejos pueden presentar soluciones no convencionales, por tal razón es necesario realizar estudios relacionados con la teoría de bifurcación del sistema, permitiendo así detallar el análisis del mismo.

Una bifurcación se presenta cuando ocurre un cambio repentino en una variable de salida a consecuencia de que se varía un parámetro de manera continua y lenta. El punto donde se presenta el cambio es conocido como *punto de bifurcación*. Cuando se representa la dinámica en diagramas de bifurcación se observa la evolución de los puntos estacionarios en función del cambio del parámetro, encontrándose que para un mismo valor de parámetro existe más de un punto fijo, lo anterior es conocido como *multiplicidad de estados* y se puede observar en la Figura 2.1.

Dentro de la teoría de bifurcaciones existen diferentes comportamientos comunes que puede llegar a presentar un determinado sistema. A continuación se presentan algunos de ellos:

1. **Bifurcación** tipo *horquilla*: Éste tipo de bifurcación se presenta cuando un

punto fijo se desprende en tres ramas. Se pueden tener dos subtipos de bifurcación; la *subcrítica*, la cual consiste en una rama de puntos fijos inestables que se desprenden en dos ramas de puntos fijos inestables y uno estable. La *supercrítica*, que es cuando una rama de puntos fijos estables se dividen en dos ramas estables y una inestable.

2. **Bifurcación tipo *nodo - punto de silla***: Es donde una rama de puntos fijos tienen un comportamiento regresivo perdiendo o ganando una estabilidad.

3. **Bifurcación tipo *transcrítica***: Sucede cuando dos ramas de puntos fijos se encuentran en un punto de bifurcación y una de ellas gana o pierde su estabilidad.

4. **Bifurcación tipo *Hopf***: Tiene un comportamiento poco usual y se da cuando una rama de puntos fijos se transforman en una rama de soluciones periódicas u oscilatorias.

Los anteriores comportamientos se ilustran en la Figura 2.1 y además se introduce el término de *histéresis*, el cual se da en una zona donde existen dos puntos de bifurcación contiguos tipo *nodo - punto de silla*.

2.1.3 Principios de balances de materia y energía

Dentro de los conceptos esenciales que se encuentran dentro de la ingeniería química son los balances de materia y energía. Éstos han sido ampliamente estudiados por diversos autores importantes dentro de la historia de la ingeniería química. Los balances se encuentran alineados hacia los conceptos de la termodinámica clásica, entorno a la conservación de la materia y la energía.

Así, el principio básico de la conservación de la materia y energía, es que la masa ni la energía se crean ni se destruyen, solo se pueden transformar. Para realizar los balances es necesario acotar los sistemas o especificar el sistema que se trabaja, a esto se le conoce como definir el *volumen de control*, generalmente un volumen de control puede ser una operación unitaria dentro de un proceso o también puede ser todo el proceso viendo solo las entradas y salidas. De tal forma el volumen de control permite conocer las entradas y salidas que tiene el sistema específico que se desea trabajar. Al definirse un determinado volumen de control, la ecuación que

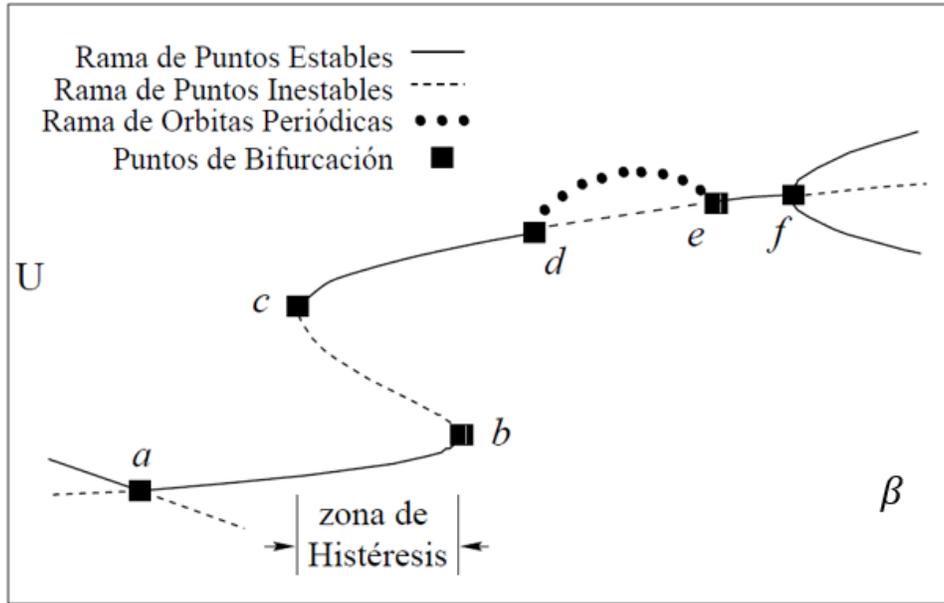


Figura 2.1: Diagrama explicativo de los diferentes tipos de bifurcaciones. El punto a corresponde a una bifurcación tipo *transcrítica*, los puntos b y c corresponden a bifurcaciones *nodo - punto de silla*, los puntos d y e son bifurcaciones tipo *Hopf* y el punto f corresponde a una bifurcación tipo *horquilla*.

expresa la conservación de la materia y energía es:

$$Entra - Sale + Genera + Gasta = Acumulación \quad (2.5)$$

En donde la acumulación es la razón de cambio de masa o energía dentro del sistema que resulta en una derivada de la masa o energía que depende del tiempo.

2.1.4 Principios termodinámicos

El principio básico de la destilación es la separación a través de la diferencia de las volatilidades de los componentes que se encuentran dentro de una determinada mezcla, esto quiere decir que la destilación utiliza principios físicos de la materia de tal forma que para poder modelar las torres de destilación es necesario ecuaciones que permitan predecir las propiedades de los componentes de las sustancias y de las mezclas. Dichas ecuaciones están fundamentadas entorno a los principios de la

termodinámica.

La termodinámica clásica estudia las interacciones que se presentan con la energía y la masa a un nivel macroscópico y el efecto que éstas causan sobre las propiedades físicas de las sustancias. Ejemplos de lo anterior son variables como la entalpía, la temperatura, la entropía, el volumen específico, entre otras.

Es así que dentro de esta sección se estudia lo relacionado a la obtención de propiedades como la entalpía, variables como la presión y la temperatura, equilibrios del sistema y conceptos sobre potencial químico y fugacidad.

2.1.5 Presión de saturación

Se conoce como presión de saturación a la fuerza que ejerce el vapor cuando existe un equilibrio termodinámico en el sistema. Ésta es una propiedad física de la materia y ha sido ampliamente estudiada a nivel experimental. Es así que se han producido diferentes correlaciones que permiten determinar la presión de vapor, solo conociendo los parámetros que acompañan la correlación, una de las más comunes es la ecuación de Antonine, la cual se describe a continuación.

$$\ln(P^{Sat}) = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.6)$$

Donde A , B y C son constantes que dependen de cada compuesto, éstas se pueden buscar en bases de datos o se encuentran incorporadas a diferentes simuladores como Aspen. P^{Sat} es la presión de saturación del sistema en unidades absolutas y T es la temperatura del sistema en unidades absolutas.

En el caso de éste documento se tomará la ecuación del libro de las propiedades físicas de Yaws [27], la cual es una desviación de la ecuación de Antoine modificada:

$$\log_{10}(P^{sat}) = A + \frac{B}{T} + C \log_{10}(T) + DT + ET^2 \quad (2.7)$$

En donde la temperatura (T) esta dada en Kelvin y la presión de saturación (P^{sat}) en bares.

2.1.6 Entalpía

La entalpía es la cantidad de calor que un determinado sistema termodinámico puede liberar o absorber del entorno que le rodea a una presión constante. La entalpía es

la contribución de la energía interna más la energía de flujo

$$H = U + PV \quad (2.8)$$

Para la Ecuación 2.8 H representa la entalpía específica, U la energía interna específica, y V el volumen específico. Los cambios de entalpía debidos a los cambios de temperatura en sistemas a presión constante (P) y en la misma fase, se pueden obtener haciendo uso del concepto de capacidad calorífica a presión constante.

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \quad (2.9)$$

Así, la entalpía para un gas ideal se puede obtener de la Ecuación 2.9, obteniéndose una ecuación que solo es dependiente de la temperatura.

$$H = H_0^{ig} + \int C_p dT \quad (2.10)$$

Donde C_p es la capacidad calorífica del gas ideal, la cual es una función de la temperatura y se expresa generalmente como un polinomio:

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (2.11)$$

Donde los coeficientes A , B , C y D son propios de cada componente y se encuentran en bases de datos

También cabe aclarar que la entalpía es una propiedad de estado que depende de una ruta hipotética, es decir que se necesita establecer un punto de referencia desde donde se realizarán los cálculos, algunos autores como Smith y Cengel [8] declaran el punto de referencia a 1 atm de presión y una temperatura de 25 °C.

2.1.7 Equilibrio líquido - vapor

El equilibrio es una de las nociones que más competen dentro de la ingeniería química, de hecho se puede decir que el trabajo principal de un ingeniero químico es lograr equilibrar los sistemas que trabajan, puesto que en el equilibrio los potenciales termodinámicos se minimizan. Ésto hace que el tema del equilibrio tome gran

relevancia dentro de la termodinámica, pues en la mayoría de los procesos industriales existen operaciones unitarias de separación que se basan conceptualmente y técnicamente en el equilibrio líquido-vapor (ELV) de mezclas multicomponentes.

El ELV es una condición donde la fase líquida se encuentra en equilibrio con la fase vapor y no ocurre ningún cambio a nivel macroscópico con respecto al tiempo, en otras palabras, el ELV se da cuando se tiene la misma velocidad de transferencia de evaporación y condensación de la mezcla. Así, se puede denotar el equilibrio cuando se tiene una igualdad tanto en la temperatura, la presión y el potencial químico, lo anterior se puede expresar de la siguiente forma:

$$T^L = T^V \quad (2.12)$$

$$P^L = P^V \quad (2.13)$$

$$\mu_i^L(T^L, P^L, n_1^L, n_2^L, \dots, n_i^L) = \mu_i^V(T^V, P^V, n_1^V, n_2^V, \dots, n_i^V) \quad (2.14)$$

Las anteriores ecuaciones denotan el equilibrio térmico (T), mecánico (P) y químico (μ_i); y son consideradas como las ecuaciones fundamentales para determinar el equilibrio de fases. Por otro lado, el potencial químico (μ_i) es una medida directa de la energía libre de Gibbs y se puede calcular por medio de la siguiente ecuación:

$$\mu_j^{(i)} = \mu_j^{(i),id}(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{Px_j^{(i)}}{P^0} \right) \quad (2.15)$$

En la Ecuación 2.15 R representa la constante de los gases ideales, T la temperatura del sistema, P^0 la presión total de referencia, $x_j^{(i)}$ la composición molar del líquido del compuesto i en la etapa j y P la presión total del sistema. De acuerdo con la Ecuación 2.15 se puede observar que el potencial químico es dependiente de la composición, presión y temperatura del sistema que se estudia y que diverge a presiones y composiciones bajas, es decir, cuando la presión y la composición tienden a cero ($P \rightarrow 0$, $x_i \rightarrow 0$) el potencial químico tiende al infinito ($\mu_i \rightarrow \infty$).

2.1.8 Fugacidad

Como se dijo anteriormente el potencial químico es fundamental para el criterio del equilibrio de fases. No obstante las ecuaciones que permiten calcularlo poseen

características desafortunadas que imposibilitan el uso en soluciones prácticas. Pues básicamente no se tiene un valor absoluto, ya que las variables en las que se definen son primitivas y no medibles. Así, es necesario introducir una magnitud que tome el lugar del potencial químico pero que no contenga las dificultades que representa; a ésta nueva magnitud se le conoce como *fugacidad*. El término viene dado del latín *fugure* que se puede traducir como fugarse o escaparse, y se refiere a la capacidad que tiene un líquido de escaparse hacia la fase de vapor y viene denotada por la siguiente expresión:

$$G_j^{(i)} = \mu_j^{(i)} = \mu_j^{(i),id}(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{f_i}{f^0} \right) \quad (2.16)$$

Donde el término $G_j^{(i)}$ denota la energía libre de Gibbs del compuesto i en el plato j y f_i el término de fugacidad. Por consiguiente se tiene que la fugacidad tiene unidades de presión y que no debe verse como una pseudopresión sino como una medida del potencial químico, por lo tanto, la siguiente afirmación es coherente y permite de manera directa conocer aspecto del equilibrio de fases.

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.17)$$

La ecuación anterior se debe cumplir para todos los componentes que existan dentro de la mezcla. Otra propiedad adimensional que se tiene con respecto a la fugacidad es el coeficiente de fugacidad, el cual permite relacionar la presión y la fugacidad de la siguiente manera.

$$\Phi = \frac{f_i}{P} \quad (2.18)$$

Cuando se trata de un gas ideal el coeficiente de fugacidad es igual a 1, puesto que para ese caso la presión es igual a la fugacidad del sistema.

2.1.9 Métodos para calcular el ELV

Existen múltiples formas de calcular el ELV, éstas se encuentran enmarcadas en diferentes libros de termodinámica y de físico-química. Pero los métodos solo dependen de la forma en que el usuario desee encontrar la información. Puesto que el equilibrio se encuentra acotado por dos líneas que son la línea de rocío y la de punto de burbuja.

Formulación $\phi - \phi$ Los términos de fugacidad de un componente se pueden expresar tanto en la fase de vapor y la líquida, lo anterior es dependiente solo de la composición del componente, de la presión y temperatura del sistema. Así, el ELV para éste caso se puede escribir de la siguiente manera:

$$x_i \phi_i^L P = y_i \phi_i^V P^{sat} \quad (2.19)$$

Si se relaciona la fracción molar del líquido y la fase gaseosa, se puede sacar un factor de distribución que estaría representado por:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^V}{\phi_i^L} \quad (2.20)$$

Donde los coeficientes de fugacidad se calculan por medio de diferentes modelos o correlaciones.

Formulación $\gamma - \phi$ Cuando se trabaja con sistemas donde existe una fase líquida o hasta sólida es necesario introducir una nueva variable, la cual se conoce como actividad (a_i), entonces el potencial químico de un componente estaría dado por:

$$G_j^{(i)} = \mu_j^{(i)} = \mu_j^{(i),id}(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{a_i}{a^0} \right) \quad (2.21)$$

Así, se puede ver que existe una analogía entre la fugacidad y la actividad, de ésta forma sería apropiado realizar la siguiente expresión:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \longrightarrow a_i = x_i \gamma_i \quad (2.22)$$

Donde el término γ_i se refiere al coeficiente de actividad del compuesto i-ésimo y es dependiente de los potenciales químicos. Considerando que las presiones de vapor de los componentes puros generalmente son bajas, el coeficiente de fugacidad es numéricamente igual a la presión del sistema, se puede decir entonces que el equilibrio se representa de la siguiente manera:

$$\gamma_i \phi_i P = x_i \gamma_i P^{sat} \quad (2.23)$$

La Ecuación 2.23 se puede definir como la ecuación de Raoult modificada y expresa la no idealidad del sistema. Otra forma de representar lo anterior es por medio del

factor de distribución, el cual se puede escribir como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P^{sat}}{\phi_i P} \quad (2.24)$$

Los coeficientes de fugacidad y actividad son calculados a partir de métodos como ecuaciones viriales, ecuaciones de estado cúbicas o métodos de contribución de grupos, lo anterior está determinado por la complejidad en que se quiera trabajar el sistema y cuánto se aproxime a la realidad.

2.2 Principios de cinética química

2.2.1 Velocidad de reacción

Otro de los pilares que constituyen a la ingeniería química es la de ingeniería de las reacciones, puesto que un ingeniero químico es el encargado de transformar las materias primas en productos de valor agregado, permitiendo así, construir procesos que generen ganancias económicas a través del estudio de la cinética química y del diseño de reactores.

La cinética química está vinculada a la velocidad con la que se sucede una reacción y generalmente se presenta como el cambio que tiene la concentración de un reactivo con respecto al tiempo.

$$r_j^{(i)} = \frac{dC_j^{(i)}}{dt} \quad (2.25)$$

Existen diferentes formas de expresar la velocidad de reacción, las cuales dependen del sistema en el que se trabajan. Existen tres modelos comunes en los que las reacciones se pueden clasificar con respecto al número de fases presentes en el sistema: homogéneo, pseudo-homogéneo y heterogéneo.

Módulo homogéneo

Es un sistema donde las reacciones se presentan en la misma fase, es decir líquida o gaseosa. Generalmente la velocidad de reacción puede ser representada por la ley de acción de masas de la siguiente manera:

$$r_j^{(i)} = k_s \prod C_j^{(i)\eta} \quad (2.26)$$

Donde el factor k_s es la constante de velocidad de reacción y $C_j^{(i)}$ es la concentración del compuesto i en la etapa j y η es el orden de la reacción. Para las reacciones que son elementales (siguen la estequiometría), los órdenes globales se pueden ajustar a los coeficientes estequiométricos de la reacción.

Por otro lado, la constante de velocidad de reacción es una función dependiente de la temperatura del sistema y se puede determinar por medio de la ecuación de Arrhenius.

$$k_s = k_0 \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.27)$$

Donde k_0 es el factor preexponencial, E_A es la energía de activación (la energía necesaria para que la reacción se lleve a cabo) y T es la temperatura del sistema.

Modelo heterogéneo

Es un sistema reactivo en el que coexisten una o más fases y no se puede despreciar la interacción entre ellas, generalmente sucede cuando se tiene la influencia de un catalizador sólido. En las reacciones heterogéneas tiene gran relevancia el área superficial del sólido con el que el líquido o el gas tienen contacto, pues es por donde se ejecutan los cinco pasos en los que se lleva a cabo la reacción.

1. Difusión de los reactivos en la superficie del catalizador.
2. Adsorción de los reactivos en el catalizador.
3. Reacción en la superficie.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos hacia la fase fluída.

Estas reacciones son representadas generalmente de la siguiente forma:

$$r = \frac{(\text{término cinético})(\text{fuerza impulsora de equilibrio})}{(\text{término de resistencia})} \quad (2.28)$$

La Ecuación 2.28 indica que la velocidad de reacción de un modelo heterogéneo se divide en dos, el numerador señala el comportamiento cinético y el denominador sugiere la no idealidad del sistema representada por la velocidad de difusión.

Dentro de los mecanismos más comunes para que se den las reacciones heterogéneas se tienen los de Eley Rideal y Langmuir Hinshelwold [26]. Un mecanismo es la

secuencia en que suceden las reacciones dentro de un determinado sistema y están intrínsecamente relacionadas con la superficie de adsorción del catalizador.

Cuando un sistema heterogéneo se puede modelar como un sistema homogéneo debido a algunas suposiciones de idealidad o omisión de los fenómenos de transporte que suceden dentro del catalizador, se le puede llamar modelo *pseudo-homogéneo*.

2.2.2 Equilibrio químico

Cuando se tiene una reacción química a presión y temperatura constantes debe llevar a que se disminuya la energía libre de Gibbs, puesto que cuando la energía de Gibbs está en su mínimo se dice que el sistema llegó al equilibrio.

De ésta forma se hace necesario utilizar una ecuación que permita encontrar un valor para el cambio de la energía de Gibbs con respecto a la evolución del sistema (avance de la reacción). Así, algunos autores han logrado determinar una relación que involucra la energía libre de Gibbs o la entalpía. A ésta variable se le conoce como constante de equilibrio y generalmente su notación es K_{eq} . La relación que permite determinar el valor de ésta variable es:

$$\frac{d \ln(K_{eq})}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.29)$$

La Ecuación 2.29 se puede resolver de tres formas distintas:

1. **Temperatura constante:** Para éste caso se realiza la integración de la Ecuación 2.29, desde una temperatura y constante de equilibrio de referencia. De tal forma se obtiene el valor de la constante de equilibrio cuando el sistema no varía en su temperatura.

$$\frac{\ln(K_{eq})}{K_{eq}^0} = \frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right] \quad (2.30)$$

Donde K_{eq}^0 es la constante de equilibrio de formación, es decir la constante a una temperatura de referencia T^0 , ΔH^0 es la entalpía de formación a la temperatura de referencia y está dada por las entalpías de formación de cada compuesto que interviene en la reacción y sus coeficientes estequiométricos. Lo anterior se puede explicar como:

$$\Delta H^0 = \sum v_i H_i^0 \quad (2.31)$$

Donde v_i es el coeficiente estequiométrico de los compuestos que intervienen en la reacción, para reactivos es negativo y para productos es positivo.

2. **Entalpía variante:** En éste caso la entalpía es una función del polinomio de la capacidad calorífica, que al mismo tiempo es dependiente de la temperatura del sistema. Por lo tanto dependerá del polinomio que se trabaje.

3. **Entalpía constante:** Suponiendo una capacidad constante no se tendría que solucionar una doble integral de la capacidad calorífica y reduciría de manera directa la complejidad del sistema, lo anterior se puede hacer sí y solo sí las reacciones suceden en estado líquido, puesto que las capacidades caloríficas no varían en gran cantidad en rangos de temperaturas altas.

2.3 Modelado dinámico de una columna de destilación reactiva

2.3.1 Diagramas para el modelado

Para resolver el modelado de una CDR (columna de destilación reactiva), es necesario conocer el sistema para determinar las características físicas de la torre como el número de etapas (N_S) o el número de compuestos que se tienen en la mezcla de alimentación (N_C). También es importante resaltar que la numeración de las etapas se realizará de manera descendente, es decir que la primera etapa es el domo de la columna y la última etapa sería el fondo de la columna y estará demarcada con N_S .

En la figura siguiente se observa un diagrama general sobre la CDR y posteriormente se especificará el sistema completo .

Para la Figura 2.2 se tiene que:

F Flujo de alimentación.

D Flujo de destilados.

B Flujo de fondos.

L_0 Reflujo.

Se tiene que para la Figura 2.3 las variables estipuladas representan:

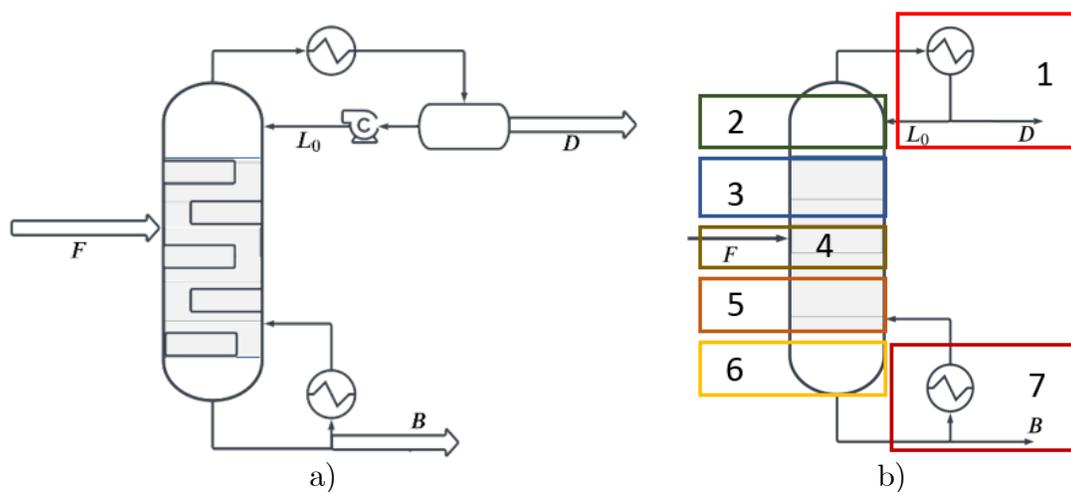


Figura 2.2: a) Descripción general de la columna. b) Diferentes zonas de la columna; donde 1 es el condensador, 2 es la zona de rectificación sin reacción, 3 la zona de rectificación con reacción, 4 la zona de alimentación con reacción, 5 la zona de agotamiento con reacción, 6 la zona de agotamiento sin reacción y 7 los fondos.

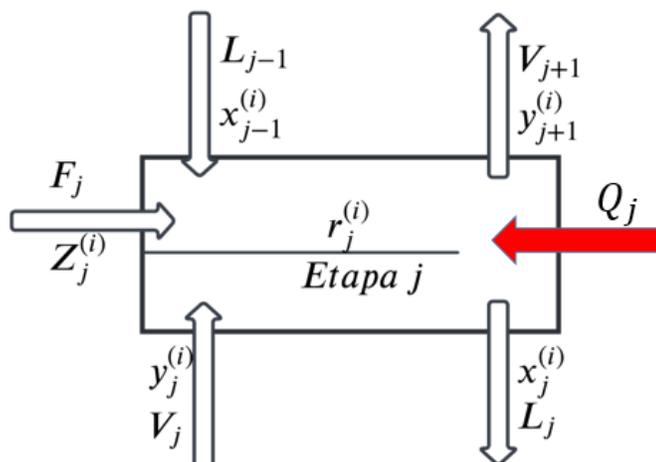


Figura 2.3: Representación gráfica de una etapa de la columna de destilación reactiva.

F_j	Flujo de alimentación para la etapa j .
$Z_j^{(i)}$	Composición de alimentación para el compuesto i en la etapa j .
L_{j-1}	Flujo de líquido para la etapa $j - 1$.
x_{j-1}	Composición de líquido para la etapa $j - 1$.
L_j	Flujo de líquido para la etapa j .
x_j	Composición de líquido para la etapa j .
V_{j+1}	Flujo de vapor para la etapa $j + 1$.
y_{j+1}	Composición de vapor para la etapa $j + 1$.
V_j	Flujo de vapor para la etapa j .
y_j	Composición de vapor para la etapa j .
$r_j^{(i)}$	Velocidad de reacción para el compuesto i en la etapa j .
Q	Flujo de calor.

2.3.2 Suposiciones

Algunas de las suposiciones que se realizan para especificar el sistema se enmarcan a continuación:

1. Flujo molar constante.
2. Se desprecian los cambios de volatilidades relativas, es decir, en cada plato de la columna la volatidad del componente i -ésimo es el mismo.
3. Las etapas se encuentran en equilibrio líquido-vapor.
4. Se supone despreciable la cantidad de vapor retenido, en comparación con la cantidad de líquido retenido, en cada una de las etapas.
5. La retención de material en fase líquida es constante en cada una de las etapas.
6. Las reacciones químicas solo suceden en las etapas reactivas, para las demás se desprecia la reacción.
7. Las reacciones solo suceden en fase líquida.
8. Se ignoran los efectos hidráulicos y fenomenológicos de transporte.
9. De acuerdo a las consideraciones 4 y 5, se tiene que la cantidad de masa total se mantienen constante.

2.3.3 Ecuaciones dinámicas

Balances de materia

Aplicando la Ecuación 2.5, en donde se habla de la conservación de la masa, se tiene que para el sistema denotado en la Figura 2.3 se comporta como:

Aplicando la consideración 8 se obtiene que el balance total de masa está dado por la Ecuación 2.32

$$L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j + F_j = 0 \quad (2.32)$$

Lo mismo se puede realizar para cada compuesto (i), en cada etapa (j) dando lugar a una ecuación generalizada, la cual se puede utilizar para definir las siete secciones representada en la Figura 2.2. La ecuación generalizada se representa en la Ecuación 2.33.

$$L_{j-1}x_{j-1}^{(i)} + V_{j+1}y_{j+1}^{(i)} - L_jx_j^{(i)} - V_jy_j^{(i)} + F_jz_j \pm r_j^{(i)} = \frac{d(M_jx_j^{(i)})}{dt} \quad (2.33)$$

Conociendo que la cantidad de materia es constante en cada plato, la ecuación anterior se puede reducir a

$$\frac{L_{j-1}x_{j-1}^{(i)} + V_{j+1}y_{j+1}^{(i)} - L_jx_j^{(i)} - V_jy_j^{(i)} + F_jz_j \pm r_j^{(i)}}{M_j} = \frac{dx_j^{(i)}}{dt} \quad (2.34)$$

Balances de energía

El balance de energía aplicado a la Figura 2.3 éeta dado por la Ecuación 2.35.

$$I_{j-1}L_{j-1} + J_{j+1}V_{j+1} - I_jL_j - J_jV_j - I_j\frac{d(H_j)}{dt} = M_j\frac{d(I_j)}{dt} \quad (2.35)$$

Si en la Ecuación 2.35 no existe un cambio de la altura de líquido en el plato (*hold-up*) con respecto al tiempo se podría reducir a:

$$I_{j-1}L_{j-1} + J_{j+1}V_{j+1} - I_jL_j - J_jV_j = M_j\frac{d(I_j)}{dt} \quad (2.36)$$

En donde los términos I y J corresponden a las entalpías específicas del líquido y del vapor, en donde éstas son funciones de la temperatura, composición y presión en cada uno de los platos. Lo anterior se puede observar en las siguientes ecuaciones.

$$I_j = f(x_j^{(i)}, T_j, P_j) \quad (2.37)$$

$$J_j = f(x_j^{(i)}, T_j, P_j) \quad (2.38)$$

Para conveniencia de éste documento el balance de energía se dejará en términos explícitos de la temperatura. Se realiza aplicando la regla de la cadena en el balance de energía.

$$\frac{d(I_j)}{dt} = \frac{d(I_j)}{dT} * \frac{d(T_j)}{dt} \quad (2.39)$$

Si se reemplaza la Ecuación 2.39 en la Ecuación 2.36 se obtiene la siguiente expresión:

$$I_{j-1}L_{j-1} + J_{j+1}V_{j+1} - I_jL_j - J_jV_j = M_j \left(\frac{d(I_j)}{dT} * \frac{d(T_j)}{dt} \right) \quad (2.40)$$

Conociendo que:

$$\frac{d(I_j)}{dT} = C_{P_j}^{Liq} \quad (2.41)$$

Al reemplazar la Ecuación 2.41 en la Ecuación 2.40 se obtiene una expresión que permite obtener los perfiles de la temperatura en cada unas de las etapas de la columna.

$$I_{j-1}L_{j-1} + J_{j+1}V_{j+1} - I_jL_j - J_jV_j = M_j C_{P_j}^{Liq} \left(\frac{dT_j}{dt} \right) \quad (2.42)$$

Para el caso de estudio expuesto anteriormente, se realizará una consideración adicional siguiendo los postulados de Cheng y Sundmacher [14],[25]. Para ello los balances de energía se pueden considerar no significativos para las etapas de rectificación y agotamiento sin reacción, debido a que no existe un cambio de energía significativo entre las etapas de éstas zonas. Por otro lado, los balances de energía para las etapas reactivas estarán estructuradas a partir de una relación de la velocidad de reacción, el calor de vaporización y el calor de reacción.

$$L_{j-1} = L_j - \left(\frac{\lambda}{H_{Vap}} \right) r_j^{(i)} \quad (2.43)$$

$$V_{j+1} = V_j + \left(\frac{\lambda}{H_{Vap}} \right) r_j^{(i)} \quad (2.44)$$

2.3.4 Ecuaciones adicionales

ELV

Para determinar el equilibrio químico es necesario introducir la volatilidad relativa, la cual es una relación entre los coeficientes de distribución (K_i) del componente

clave ligero y el componente clave pesado. Una forma fácil de determinar cuál es el componente ligero es conociendo el compuesto que se obtiene por el domo de la columna, mientras que el componente pesado es aquel que se obtiene por el fondo de la columna. La volatilidad relativa del componente ligero siempre será igual a 1. Lo anterior es debido a que la volatilidad relativa está definida como:

$$\alpha_j^{(i)} = \frac{K_j^{(i)}}{K_j^{(iP)}} \quad (2.45)$$

Donde el superíndice iP indica el compuesto clave pesado. Posteriormente el equilibrio se puede definir para una mezcla multicomponente como sigue:

$$y_j^{(i)} = \frac{\alpha_j^{(i)} x_j^{(i)}}{\sum \alpha_j^{(i)} x_j^{(i)}} \quad (2.46)$$

Cinética química

Para conocer el comportamiento de la destilación reactiva es necesario observar la cinética de la o las reacciones que se den dentro del sistema, también ver cómo ésta es perjudicada por diferentes parámetros como presión, temperatura, entre otros.

La cinética es determinada por medios experimentales y se lleva a cabo con un catalizador sólido, lo que indica que la reacción se realizará en fase heterogénea. De acuerdo con Lei y Zou [13] la cinética para el sistema en estudio se puede expresar de las siguientes dos maneras.

$$r_{DME} = \frac{k_s C_M^2}{\left(\frac{k_W}{k_M} C_W + C_M\right)^2} \quad (2.47)$$

$$r_{DME} = \frac{k_s C_M^2}{\frac{k_W}{k_M} C_W + C_M} \quad (2.48)$$

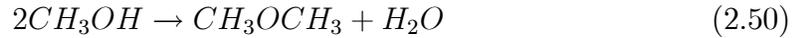
A las anteriores ecuaciones se les dará un tratamiento de tal forma que queden expresadas en función de las fracciones molares de los compuestos, para ello es necesario aplicar la suposición 7, de tal forma se encuentra una expresión de la concentración en función de la composición molar de los compuestos para cada

etapa reactiva.

$$C = \frac{\sum \frac{x_i PM_i}{\sum x_j PM_j} \rho_i}{\sum x_i PM_i} \quad (2.49)$$

La Ecuación 2.49 permite calcular la concentración de la mezcla en términos de las densidades, composiciones molares y pesos moleculares de los compuestos que interaccionan en cada plato de la columna.

Las velocidades de reacción para los otros componentes que se generan o se consumen dentro de la reacción se obtienen por medio de estequiometría. En donde la reacción balanceada está dada por la Ecuación 2.50



Las velocidades de reacción para el metanol y el DME serían:

$$r_M = -2r_{DME} \quad (2.51)$$

$$r_W = r_{DME} \quad (2.52)$$

2.3.5 Consideraciones adicionales

1. Para la zona del domo no se tienen las siguientes variables: L_{j-1} , $x_{j-1}^{(i)}$, F_j , Z_j , $r_j^{(i)}$, V_j , $y_j^{(i)}$ dentro de los balances generales de materia y energía.

2. Para la zona de rectificación y agotamiento sin reacción no se incluyen las siguientes variables: F_j , Z_j , $r_j^{(i)}$ y Q dentro de los balances generales de materia y energía.

3. En el caso de estudio, la zona de rectificación con reacción no se tiene en cuenta, puesto que, la zona de reacción empieza desde el plato de alimentación.

4. En la zona de agotamiento con reacción no se tienen las siguientes variables: F_j , Z_j y Q .

5. En la zona de los fondos no se incluyen las siguientes variables: L_j , $x_j^{(i)}$, F_j , Z_j , $r_j^{(i)}$, V_j , $y_j^{(i)}$ en los balances de materia y energía.

2.3.6 Variables de entrada

Para la modelación de una CDR es necesario proporcionar diferentes datos para lograr especificar el sistema y realizar la posterior solución. De acuerdo con Diwekar [8] las variables de entrada que se recomienda tener para el modelado son:

1. Flujo de alimentación F .
2. $N_C - 1$ composiciones en la alimentación F .
3. Presión total P , temperatura T o fracción de vapor Ψ en la alimentación.
4. Número de platos de la columna N_S .
5. Localización del plato de alimentación N_F .
6. Constante de velocidad de reacción (k_s), factor preexponencial (k_0) y energía de activación (E_A).
7. Se deben escoger tres de las siguientes variables para poder especificar el sistema, $L_{\text{sup}}, V_{\text{sup}}, L_{\text{inf}}, V_{\text{inf}}, D, B, L_0, V_R$ o alguna relación entre esas variables.

Para poder realizar los cálculos dinámicos es necesario también obtener $(N_C - 1)N_S$ composiciones iniciales. Además, se debe corroborar que la sumatoria de las composiciones en cada una de las etapas sea igual a 1. En caso de que no suceda se debe realizar una normalización de las composiciones, buscando así repartir el error de las composiciones en cada uno de los componentes que existen en cada etapa.

2.3.7 Análisis dinámico

Paquetes computacionales

Debido a que los cálculos que se realizarán son complejos entorno a que son un sistema de ecuaciones que son altamente no lineales se hace necesario utilizar programas especializados que permitan a partir de métodos numéricos la obtención de resultados. Además, se pueden utilizar bases de datos para la obtención de propiedades específicas de los componentes, tales como capacidades caloríficas, presiones de vapor, entre otros.

1. **Matlab:** Es un programa que permite la modelación matemática a partir del uso de vectores y matrices. Éste programa se utilizará para realizar los códigos necesarios para la modelación de la CDR, propiedades termodinámicas, entre otros.

2. **Matcont:** Es un herramienta escrita para trabajar dentro de Matlab para realizar cálculos de continuación en sistemas dinámicos. Una ventaja, es que permite vincular los códigos de Matlab sin necesidad de reescribirlos. El uso de éste programa se hace necesario para obtener diagramas de bifurcación, material que no se podría conseguir mediante simuladores convencionales como Aspen Plus.

3. **Aspen Plus:** Es un software que permite la simulación y optimización de los procesos de transformación, es altamente utilizado en la industria y academia. Se utilizará Aspen Plus como una herramienta de comparación de resultados en la obtención de dinámicas en series de tiempo. También sirve para comparar los resultados obtenidos con Matlab contra los resultados arrojados por Aspen.

Evaluación de las ecuaciones dinámicas

Para realizar las evaluaciones de las ecuaciones diferenciales que modelan el sistema, es necesario utilizar una función de Matlab que posea como variables de entrada el tiempo t , un vector que contenga las variables dependientes x y un vector de parámetros β y como vector de salida el vector de las ecuaciones evaluadas en cada una de las variables dependientes y de los parámetros. A continuación se muestran los pasos en diagramas de flujo que se siguen para realizar la evaluación del sistema.

Con el algoritmo expuesto en la Figura 2.4 se pueden encontrar los valores para un sistema determinado. Ésto quiere decir que si se quiere obtener un diagrama espacio fase es necesario realizar la integración del sistema con respecto al tiempo. Para lograr el objetivo es necesario utilizar un integrador diferencial de paso variable, en éste caso se hace uso de la herramienta *ode15s* y *ode45* de Matlab.

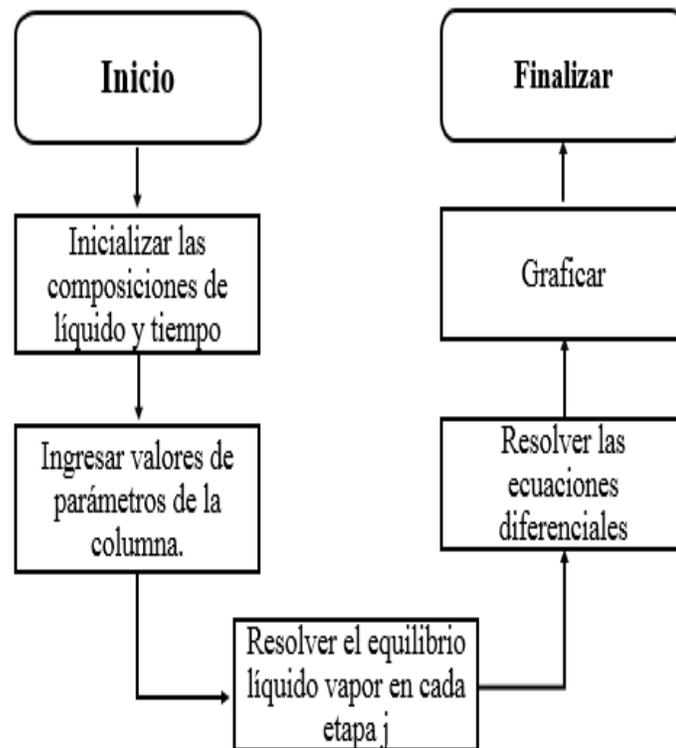


Figura 2.4: Algoritmo para la solución de la matriz de ecuaciones diferenciales. Se especifican los pasos que se deben realizar para la obtención de los diagramas de series de tiempo.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Caso de estudio

Se debe especificar el sistema que se está trabajando, por tal razón es necesario proveer los datos necesarios para que el sistema tenga los grados de libertad necesarios que permitan la resolución del mismo. Dichas condiciones son los parámetros de operación de la columna, los flujos, composiciones y condición térmica de la alimentación, entre otros que se muestran en la Tabla 3.1

Tabla 3.1: Se presentan todos los parámetros de operación para el modelado y simulación de la columna de destilación reactiva.

Variable	Valor
Componentes	metanol, dimetiléter, agua
Flujo de alimentación	2.5 mol/s
Fracciones molares de alimentación	100% de metanol
Presión en la alimentación	9 bar
Etapas de la columna	30
Etapas de alimentación	8
Reflujo	9
Relación Destilado-Alimentación	0.5

3.2 Termodinámica de la mezcla

Como se mencionó en el Capítulo 2, la termodinámica es una de los pasos más importantes en la elaboración de un modelado de procesos, pues ésta restringe o permite que se den los procesos. Así, lo primero que se realiza es la obtención de datos termodinámicos a partir del simulador Aspen Plus. Se eligieron los compuestos que interactúan en el sistema y se ilustra el comportamiento del equilibrio para conocer si existen azeótropos o alguna causalidad que impida que se lleve a cabo la separación del sistema. Los resultados del ELV se representan en la Figura 3.1.

Los diagramas binarios de metanol-agua y metanol-dimetiléter permiten observar que no existen azeótropos o limitaciones termodinámicas que no permita la separación de los compuestos, sin embargo también se debe buscar un valor correcto de fracción vaporizada (Ψ) de tal forma que se pueda producir la separación de los compuestos, para ello es necesario realizar la envolvente del sistema para conocer cuál es la región en donde se debe encontrar la alimentación.

La envolvente también es función del flujo molar que se tenga en la alimentación, teniendo en cuenta que existe una relación directamente proporcional, es decir a medida que se incrementa el valor del flujo el espacio entre las líneas de rocío y de burbuja incrementará. Para éste caso, cuando se ve la envolvente y conociendo que la presión del sistema estará alrededor de los 10 bar, se puede decir que el sistema siempre se encontrará dentro del equilibrio siempre y cuando el rango de temperaturas se encuentre sobre los 70 a 150 °C

Posteriormente, se representan las curvas de residuo, las cuales permiten observar si la separación se puede hacer de manera viable, los resultados que se obtuvieron fueron:

La Figura 3.3 deja ver nuevamente que no existen complicaciones con la separación de los compuestos, esto hace que se pueda obtener de manera sencilla por el domo de la columna el compuesto clave ligero que es el dimetiléter y por los fondos de la columna el agua y metanol.

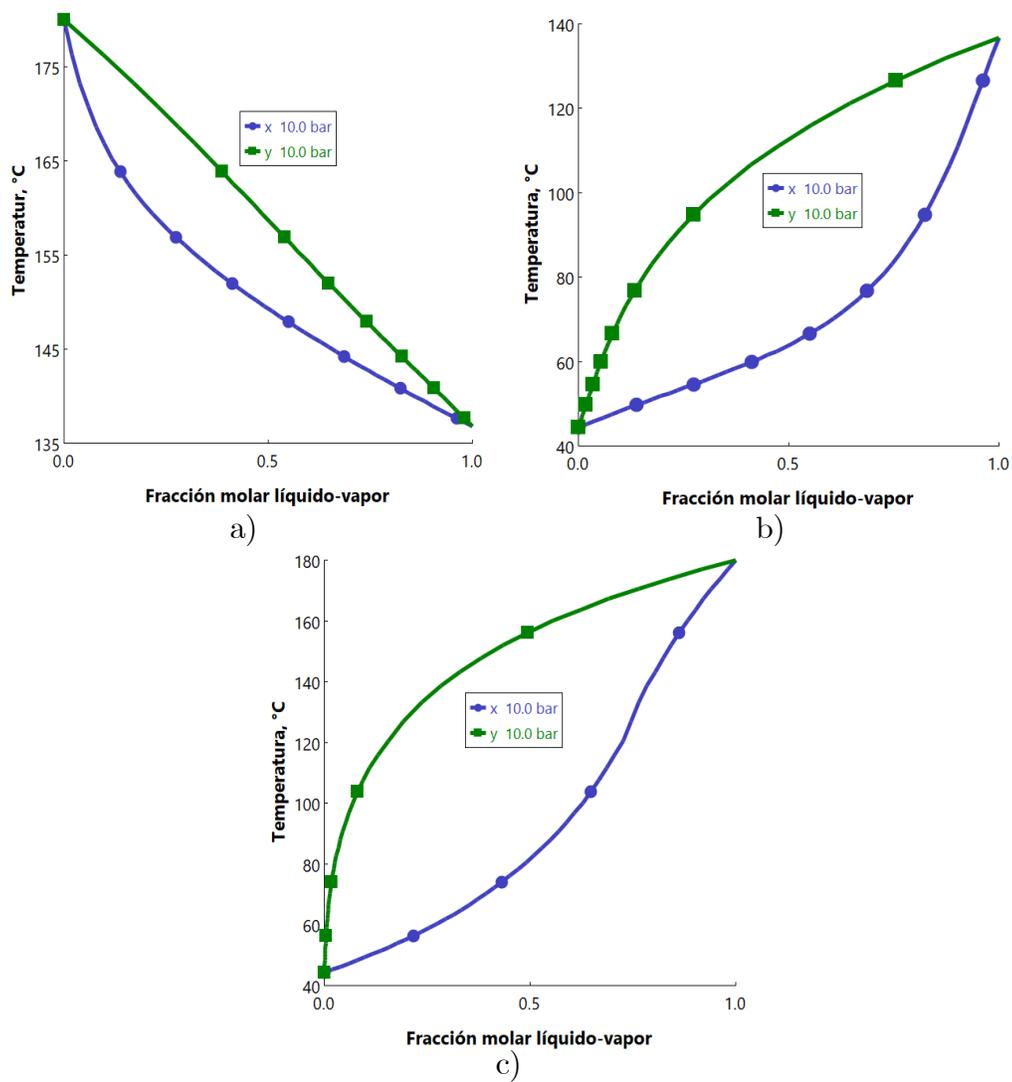


Figura 3.1: Equilibrio líquido - vapor. (a) Diagrama Txy para metanol-sgua. (b) Diagrama Txy para metanol-dimetiléter. (c) Diagrama Txy para agua-dimetiléter.

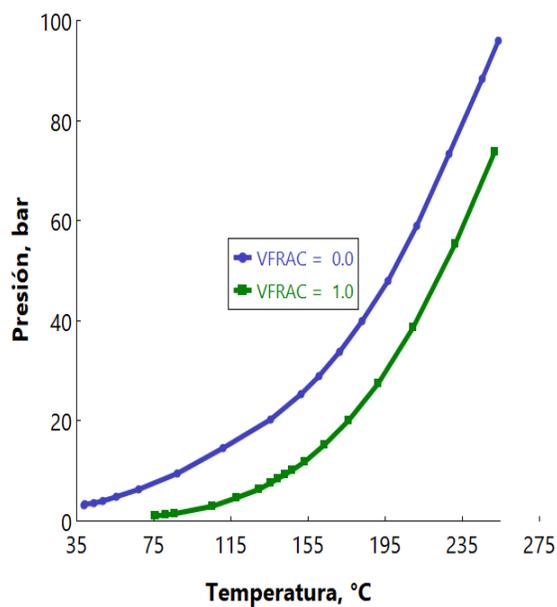


Figura 3.2: Diagrama de la envoltura para la determinación de la zona de equilibrio líquido- vapor.

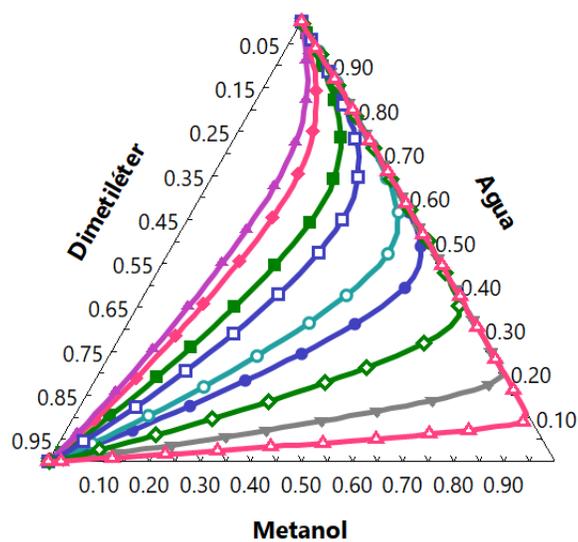


Figura 3.3: Mapas de curvas de residuo para el caso de estudio y los valores expuestos en la Tabla 3.1.

3.3 Simulación en estado estacionario

Cuando se realizó la simulación fue necesario proporcionar diferentes datos para la cinética de la reacción, fue tomada de Lie y Zou [13] y debido a restricciones de Aspen Plus, la cinética de la reacción se debe expresar como ley de masas. Los datos para la cinética son los siguientes.

Reacción



Velocidad de reacción

$$r_{DME} = k_s C_{MET}$$

Los datos cinéticos se representan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Se muestran los parámetros cinéticos utilizados para la modelación de la columna.

Constante preexponencial (K_0)	4.72	$m^3/[kgcat * s]$
Energía de activación (E_A)	51.7	kJ/mol
Carga de catalizador	10	kgcat/etapa

Así, se utiliza Aspen Plus V9.0 para crear una columna de destilación reactiva que es solucionada por los métodos MESH, se especifica la columna con los datos reportados en la Tabla 3.1 y se realiza la simulación siguiendo la estructura observada en la Figura 3.4. Los resultados de la simulación permiten observar el comportamiento en las diferentes etapas de la columna, lo anterior se encuentra representado en la Figura 3.5. En la Figura 3.5 se evidencia que para la etapa del domo se tiene una totalidad del DME y para las etapas del fondo se tiene solo agua. También, la gráfica da evidencia de que el metanol se consume en su totalidad y por tal razón no se encuentra presente en las etapas del domo y fondos.

3.4 Dinámica en series de tiempo

Para empezar el análisis del sistema, se deben integrar las ecuaciones diferenciales del sistema, desde un tiempo $t=0$ hasta un tiempo $t=3$ horas. Ésto se realiza con

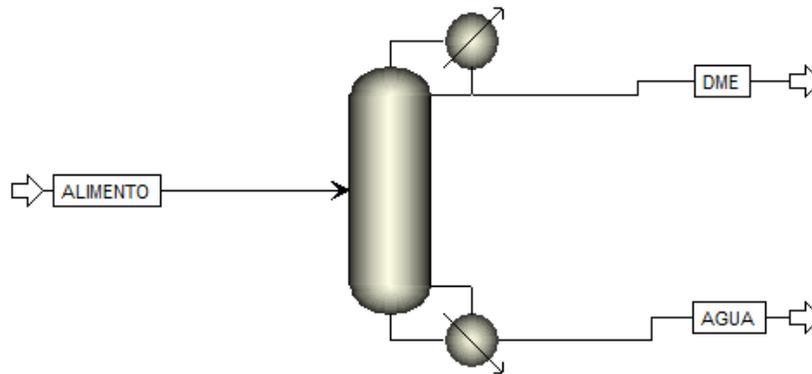


Figura 3.4: Diagrama de flujo del caso de estudio en Aspen Plus. Se especifican los valores de entrada de la alimentación, como temperatura, presión y flujo molar siguiendo la Tabla 3.1.

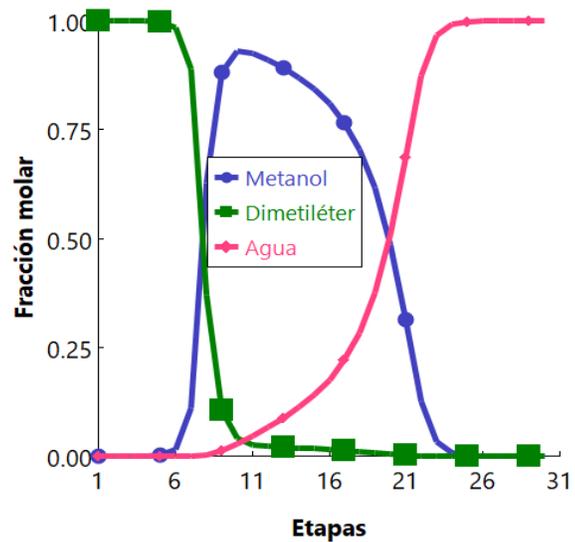


Figura 3.5: Perfiles de composición para metanol, dimetiléter y agua. Se observa el comportamiento en estado estacionario para las 30 etapas.

los parámetros expuestos en la Tabla 3.1. De ésta forma se obtienen los resultados expuestos en la Figura 3.6 en donde se puede ver la variación de las composiciones molares con respecto al tiempo. Posteriormente se tomaron dos condiciones iniciales: la primera consiste en tomar los valores iniciales de las composiciones en cada uno de los platos, con un valor de $1/3$ para cada componente, de tal forma que se cumpla con la restricción de la sumatoria de composiciones igual a uno. En un segundo caso se toman como composiciones iniciales un vector de tres valores, conociendo que el tercero de ellos, está directamente relacionado a los otros dos. Así, para el segundo caso se utilizó un vector de $[0.4 \ 0.2 \ 0.4]$ para cada uno de los platos de la columna.

En la Figura 3.6 se puede observar todo el comportamiento de la columna, cada línea representa la composición de un compuesto en todos los platos de la columna. Así, se puede deducir los comportamientos asintóticos de las composiciones, lográndose estabilizar todas en su mayoría en un tiempo de 2.5 horas. Debido a que se tiene un efecto contrastante en la Figura 3.6, se realiza un acercamiento en tres de los platos principales de la columna, permitiendo establecer y observar claramente el comportamiento de la columna con la representación de solo nueve variables; para ello se escogen el plato de destilados, el de alimentación y fondos. La dinámica para los tres platos se muestra en la Figura 3.7

En la Figura 3.7-a se muestra la dinámica de la zona de destilación. Allí se ilustra que para las condiciones iniciales anteriormente nombradas las composiciones siguen diferentes trayectorias que son paralelas unas a otras, con lo cual se puede ver que en un tiempo de 2.5 horas el sistema se acerca al estado estacionario, es decir que el sistema no presenta un cambio con respecto a el tiempo a partir de ese punto. Entre el tiempo 0 y 0.5 horas se observa que el comportamiento dinámico de ese plato es dependiente de la composición inicial de plato, ésto hace que el cambio para el metanol y el dimetiléter sea lineal al principio y posteriormente surja un comportamiento asintótico hacia el punto estacionario.

En la Figura 3.7-b se muestra el comportamiento del plato de alimentación, allí se percibe que el plato alcanza un estado estacionario estable alrededor de las dos horas; observándose dos comportamientos asintóticos dentro de la Figura 3.7-b. El primero se observa en un tiempo entre 0 y 1.5 horas, allí se puede ver un cambio drástico del sistema, viéndose dos picos para cada uno de los compuestos. Para el

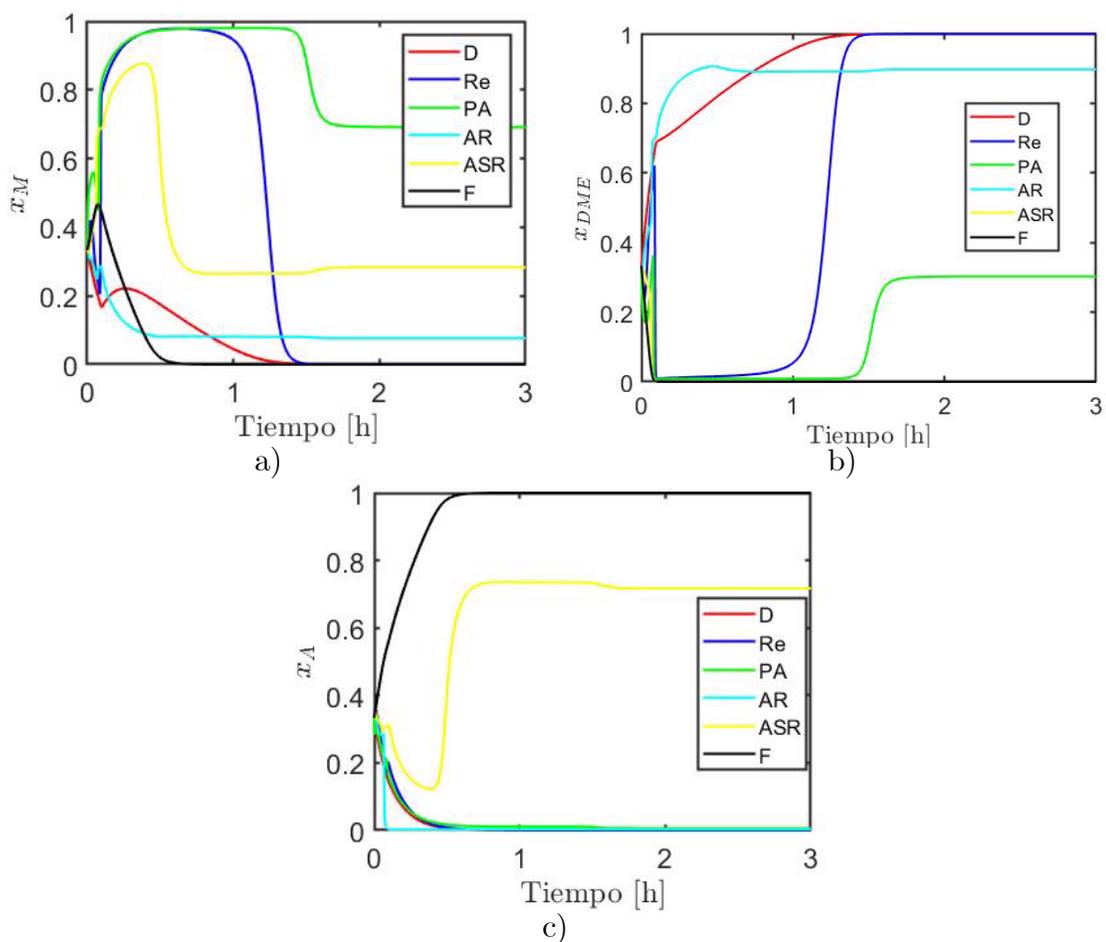


Figura 3.6: Series de tiempo para las seis secciones de la columna de destilación reactiva. a) Serie de tiempo para la composición de metanol. b) Series de tiempo para la composición de dimetiléter. c) Series de tiempo para la composición de agua. La D representa el domo de la columna, Re es la zona de rectificación, PA es el plato de alimentación, AR es el plato de agotamiento con reacción, ASR es la zona de agotamiento sin reacción y F representa los fondos de la columna.

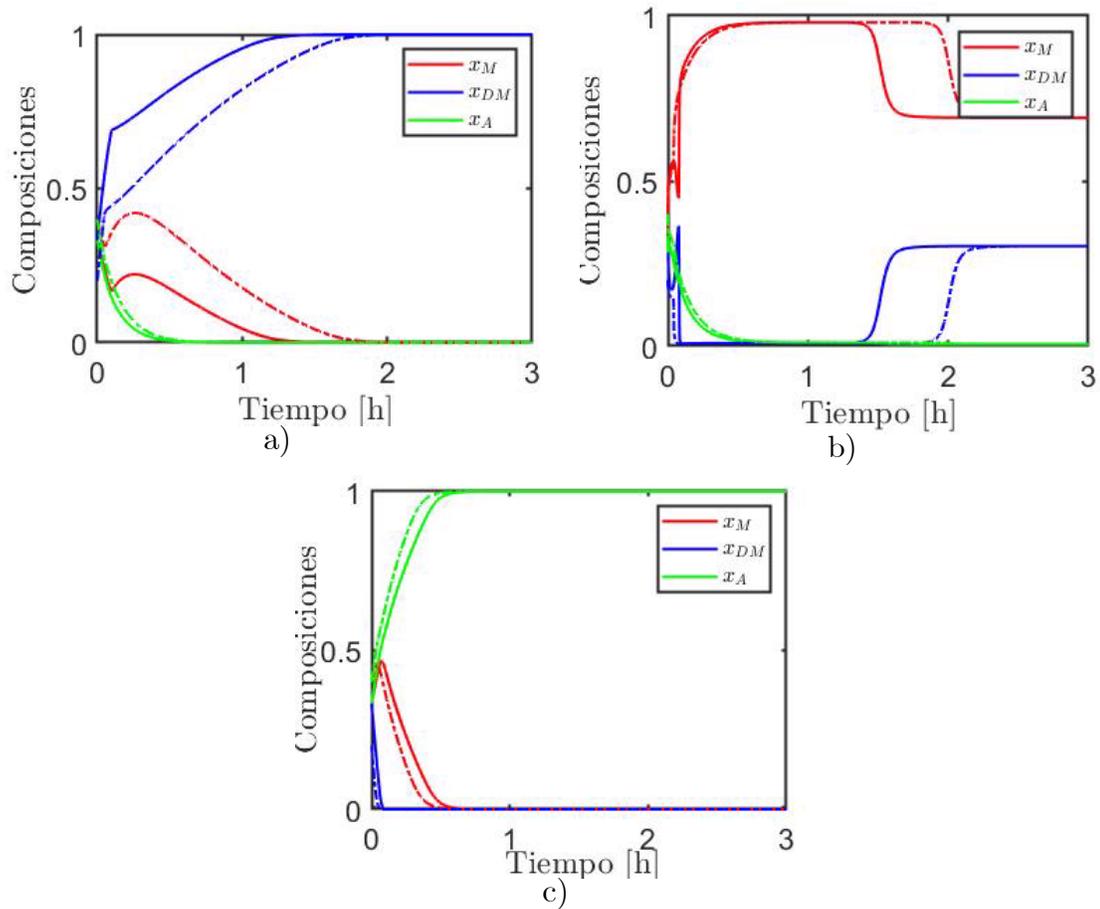


Figura 3.7: Series de tiempo para dos diferentes condiciones iniciales (líneas continuas y discontinuas). a) Domo de la columna. b) Plato de alimentación. c) Fondos de la columna.

caso del metanol, el primer pico consiste en una subida rápida de la composición del metanol, lo cual es debido a que en la etapa de la alimentación existe una entrada de flujo que consta totalmente de metanol. Significa, que al aumentar la concentración de metanol en el plato, debe aumentar la composición de éste en el mismo. Luego se ve que el metanol decae rápidamente, debido al juego que existe entre reacción y evaporación en el sistema. Así, los primeros dos picos se pueden explicar como una pequeña oscilación del sistema al cambiar las condiciones iniciales. Luego se observa un cuasi-estabilidad entre los tiempos de 0.3 horas y 1.5 horas que está dado por el tiempo donde la alimentación es predominante en el sistema. Lo cual implica que la reacción no se ve involucrada de manera rápida, sino que predomina la evaporación de metanol, dado que no reacciona y no se genera dimetiléter. Posteriormente, cuando se estabiliza la concentración de metanol dentro del plato de alimentación, se puede observar que existe una disminución de la composición de metanol a partir del tiempo de 1.5 horas. Lo cual explica el dominio de la reacción sobre el plato, permitiendo así que el metanol reaccione con el catalizador y se genere dimetiléter, fomentando que en el mismo plato comience a tener importancia la generación de dimetiléter. Después del tiempo de 1.5 horas hasta la estabilización del sistema a las dos horas, se ve la dinámica relacionada entre la evaporación y la reacción del metanol, generando que exista una estabilidad de evaporación y reacción en un tiempo posterior a las dos horas. De ésta manera, otra observación que se da, es que entre más lejano se encuentre el punto de inicialización del plato de metanol, más tiempo se tarda en obtenerse la segunda estabilización. Es decir, que el primer intervalo de estabilización se hace más grande.

Posteriormente se puede observar el estado estacionario en cada una de las etapas, para ésto se realiza una integración desde un tiempo cero hasta un tiempo infinito. Los resultados en el tiempo infinito se pueden elucidar en la Figura 3.8.

En la Figura 3.8 se puede observar que en la etapa de reacción que va desde la etapa 8 hasta la etapa 20, existe una disminución del metanol, debido a la reacción que se lleva a cabo dentro del catalizador. Por otro lado, en las etapas posteriores a las de reacción, también se evidencia una caída abrupta del metanol, que está intrínsecamente relacionada con la alta volatilidad relativa del metanol frente a la del agua. También se alcanza a observar que no existe presencia alguna de metanol

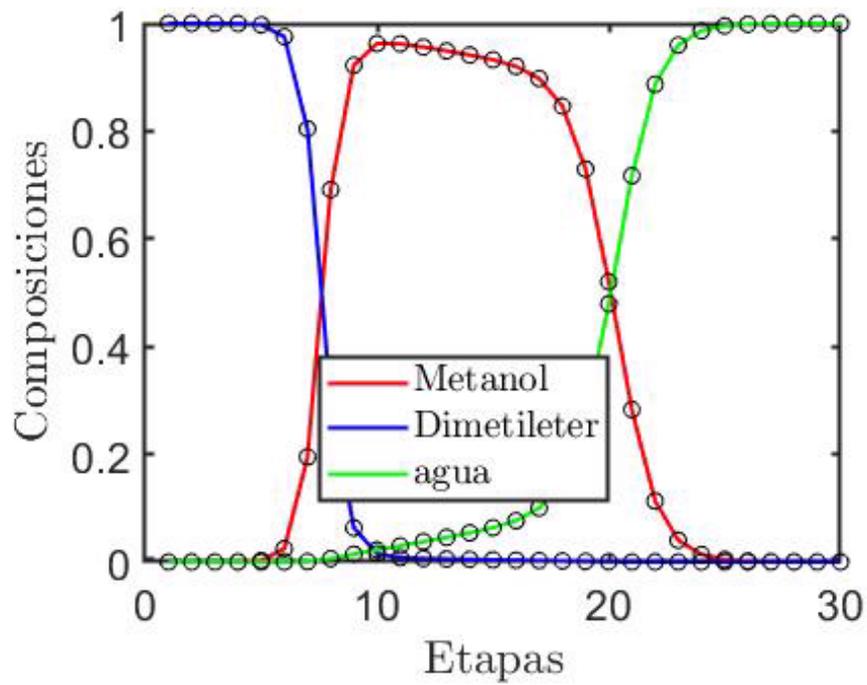


Figura 3.8: Puntos estacionarios estables para cada plato de la columna. La línea sólida corresponde a los resultados obtenidos para la primera condición inicial. Los marcadores esféricos corresponden a la segunda condición inicial.

ni en la parte de destilados ni en la de los fondos, teniendo como únicos productos en éstas dos zonas el dimetiléter (domo) y agua (fondos).

3.5 Dinámica en el espacio - fase

Debido a que en los diagramas de series de tiempo no se puede representar toda la dinámica del sistema, se hace necesario realizar otros diagramas que permitan analizar desde otros puntos de vista la dinámica. Para ello se representan trayectorias en el espacio-fase a diferentes composiciones iniciales, tomadas de manera aleatorias y se observan los puntos de atracción o repulsión del sistema. Los resultados en el espacio-fase se presentan solamente en tres platos, los cuales pueden representar el comportamiento de toda la columna. Los platos que se escogieron, fueron nuevamente, plato de destilados, de alimentación y de fondos. Los diagramas espacio fase se muestran en la Figura 3.9.

Así, se puede observar que todas las trayectorias terminan en un punto estacionario estable para el valor de parámetro $L_0 = 40.5$ kmol/h se obtiene solo un punto estacionario, en éste caso debido a la característica del eigenvalor, se obtiene un punto estacionario estable, es decir que el valor de la parte real del eigenvalor es negativo, por ende atrae las trayectorias.

En la Figura 3.9 se puede observar como existe un aparente cruce entre las trayectorias, pero es de explicar al lector que no es un cruce, pues cuando se observa el sistema en función del tiempo, nunca se cruzan, puesto que el sistema en su totalidad contiene noventa variables que se encuentran relacionadas unas con otras.

De acuerdo a la dinámica de sistemas, las trayectorias de un sistema dinámico determinístico nunca se cruzan, sin embargo, el cruce aparente es debido a la forma en que se están visualizando dichas trayectorias. La visualización es en tres variables de estado de un total de noventa variables de estado.

Lo anterior implicaría que para observar todo el comportamiento de la columna sería necesario graficar las 90 variables, así se tendría un espacio de noventa variables, que al ser observadas nunca se cruzarían entre sí. Debido a la dificultad de graficar todas las variables en un plano de 90 dimensiones, es necesario solo utilizar una parte de la información de tal forma que represente el comportamiento de las

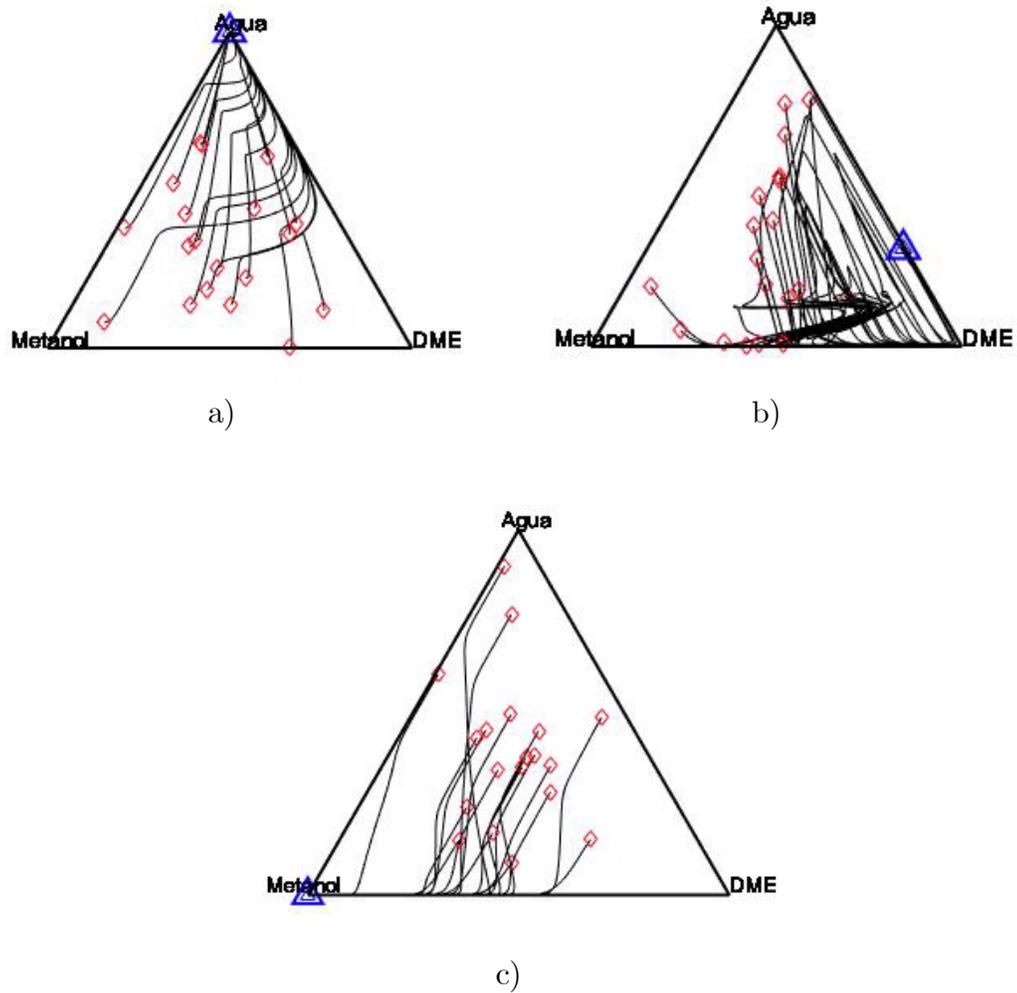


Figura 3.9: Espacio-fase para un valor de parámetro de reflujo de 40.5 kmol/h. a) Domo de la columna. b) Plato de alimentación. c) Fondos de la columna. Los marcadores azules representan el punto estacionario estable, mientras que los marcadores rojos representan los puntos iniciales.

demás variables.

De la misma forma al observar nuevamente la Figura 3.9 se puede ver que para cualquier valor de composición inicial en el plato de destilados, alimentación o fondos se obtiene que las trayectorias siempre terminen en el punto estable. Éste punto es el mismo que se observa en la Figura 3.8. Es decir, que cualquier condición inicial forma una trayectoria tal que su último punto termine en el punto estacionario estable.

3.6 Diagramas de bifurcación de un parámetro.

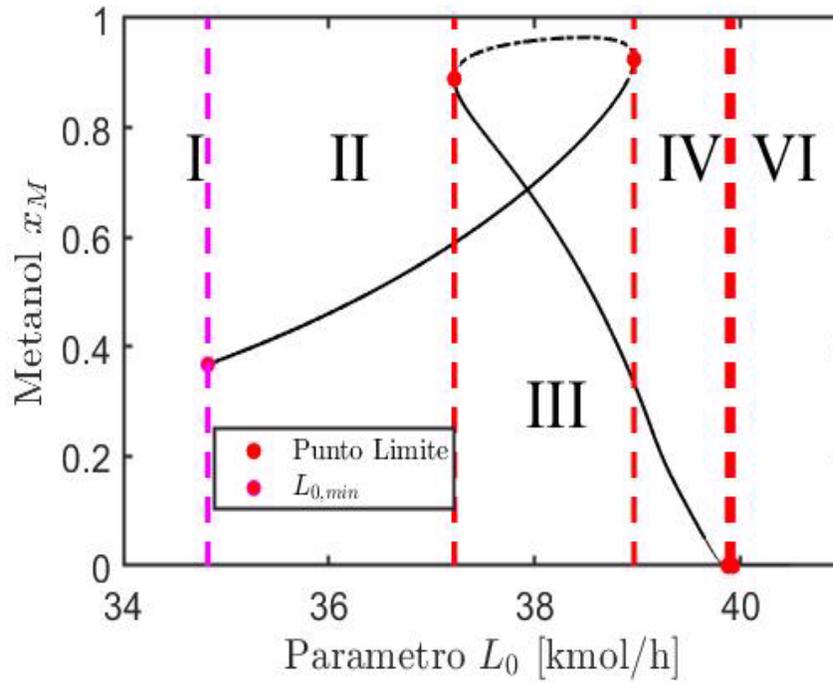
Aunque los diagramas espacio fase ofrecen una gran información aun éstos quedan cortos para conocer todos los comportamientos posibles del sistema, por tal razón es necesario realizar una continuación matemática, que permita obtener información del cambio de la dinámica de acuerdo con el cambio de un parámetro. Al resultado del análisis se le conoce como gráficas de *bifurcación de un parámetro* y es aquí en donde se necesita realizar continuaciones para encontrar las ramas de puntos estacionarios. Para ello es necesario la utilización de métodos de continuación que permitan realizar el seguimiento punto a punto. De esta forma este seguimiento se realiza con las siguientes condiciones.

1. Los flujos molares internos son iguales o mayores a cero.
2. Las composiciones molares, deben estar dentro del rango de cero a uno.
3. Se debe cumplir que para cualquier plato en cualquier punto estacionario dentro de la continuación que la sumatoria de las composiciones de los compuestos para cada plato sea igual a uno.

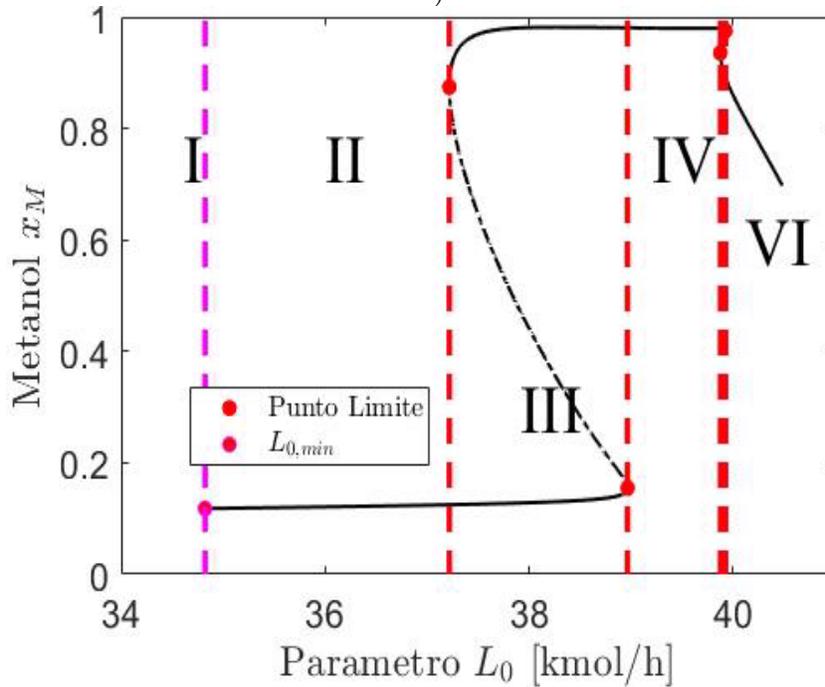
Cuando se cumplen las tres condiciones anteriores, se dice que la columna tiene factibilidad física, es decir que puede operar a esas condiciones en un ambiente real.

Dada las restricciones y utilizando las ecuaciones evaluadas para los diagramas de series de tiempo y espacio-fase se pueden observar en la Figura 3.10 para los valores de parámetros de operación de la Tabla 3.1.

En las Figura 3.10 se observan las ramas de puntos estacionarios que se obtiene para los platos de destilados y de alimentanción al realizar los métodos de continuación para el caso de estudio. De ésta forma, para un valor particular del parámetro



a)



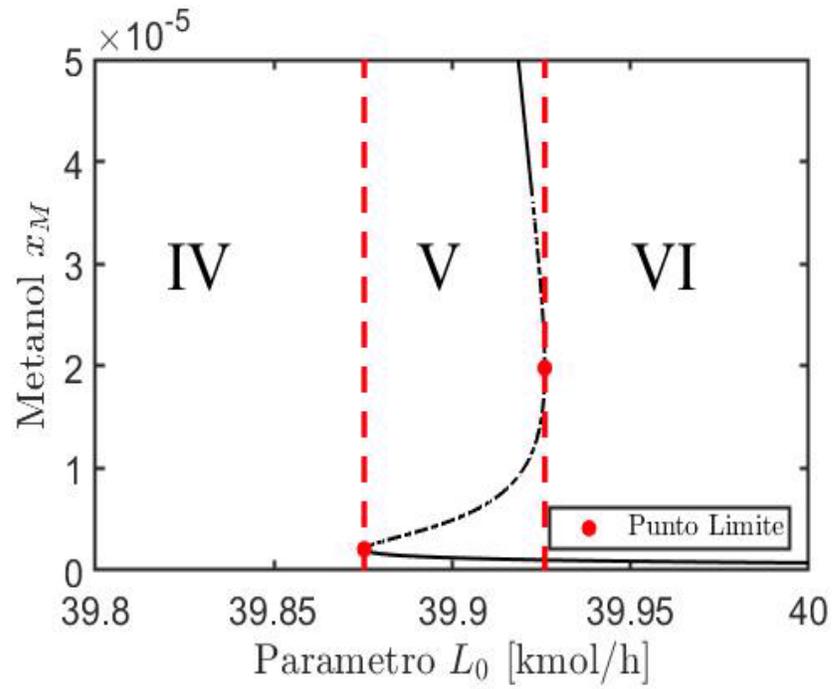
b)

Figura 3.10: Diagrama de bifurcación de un parámetro para metanol. a) Comportamiento del domo. b) Comportamiento del plato de alimentación. Las líneas punteadas negras representan los puntos fijos inestables, mientras que las líneas negras sólidas representan los puntos fijos estables.

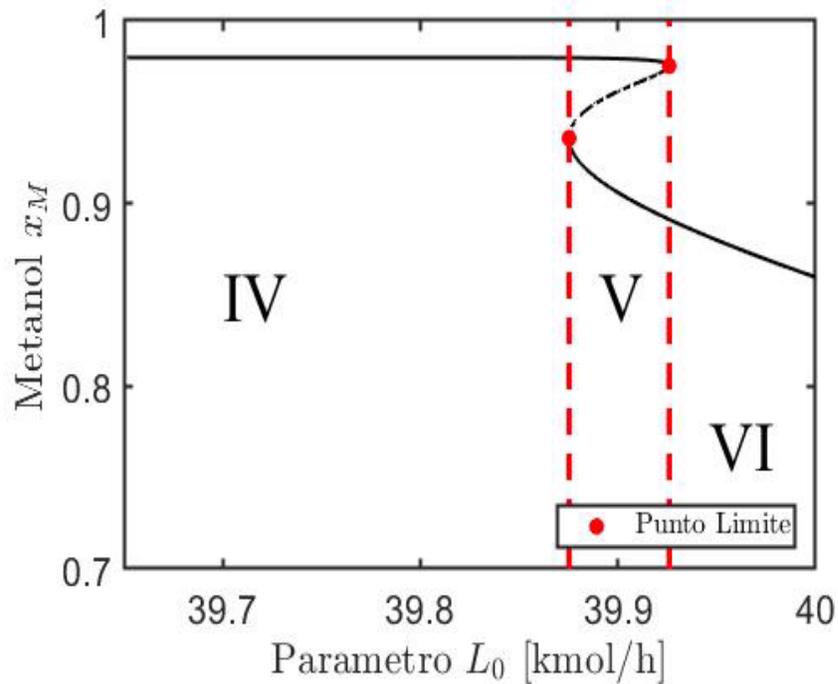
L_0 (por ejemplo $L_0 = 34.8$ kmol/h) se calcula el punto fijo, resolviendo la Ecuación 2.4 (por ejemplo $x_M = 0.12$), después se perturba el parámetro un ΔL_0 (por ejemplo 0.2) para tener un nuevo valor de L_0 (por ejemplo $L_0 = 35$ kmol/h), en donde ya no se resuelve la Ecuación 2.4, sino que el nuevo punto fijo se estima por la técnica de predicción corrección, para tener el nuevo punto fijo (por ejemplo $x_M = 0.1201$); este proceso se repite hasta trazar toda una rama de puntos fijos como en la Figura 3.10. Con éste método se pueden detectar con gran precisión los cambios en estabilidad y forma (bifurcaciones) de los puntos fijos. Para llevar a cabo dicha tarea, se hace uso de la herramienta Matcont, el cual utiliza los métodos de continuación para realizar los cálculos anteriormente explicados. Dentro de Matcont es necesario realizar una sensibilización, puesto que los métodos utilizan integración numérica.

Los resultados que se obtienen en la Figura 3.10 implican que existan seis zonas, cuatro de ellas corresponde a zonas de ramas de puntos estacionarios estables y las otras dos corresponden a zonas donde existen múltiples estados, es decir que conviven tanto ramas de puntos estacionarios inestables como estables. Por consiguiente, cuando se hace un análisis de eigenvalores para las zonas I, II, IV y VI, se obtienen valores propios con parte real negativa, permitiendo que las trayectorias de las composiciones se atraigan hacia los puntos estacionarios estables. Por otro lado, las zonas III y V son zonas donde existen múltiples estados conviviendo entre sí, tanto eigenvalores con parte real positivas como negativas para ciertas trayectorias. La zona que se encuentra entre los dos puntos límites y que se encuentra representada por las líneas discontinuas negras corresponden a puntos fijos inestables, es decir que los valores de los eigenvalores tienen parte real positiva, permitiendo así repeler las trayectorias. De tal manera para las zonas III y V existen al menos dos puntos estacionarios estables y un punto estacionario inestable.

En la Figura 3.10 también se observan las bifurcaciones que se generan, puesto que el sistema presenta cuatro puntos de bifurcación. Los dos primeros se encuentran cerca de los límites de la zona V. Los otros dos se encuentran en los límites de la zona III. Pero debido a que las dimensiones de las bifurcaciones son diferentes no se alcanza a observar en la Figura 3.10 la zona V, por tal motivo se realiza una ampliación en los alrededores de esta zona, obteniendo los resultados expuestos en la Figura 3.11.



a)



b)

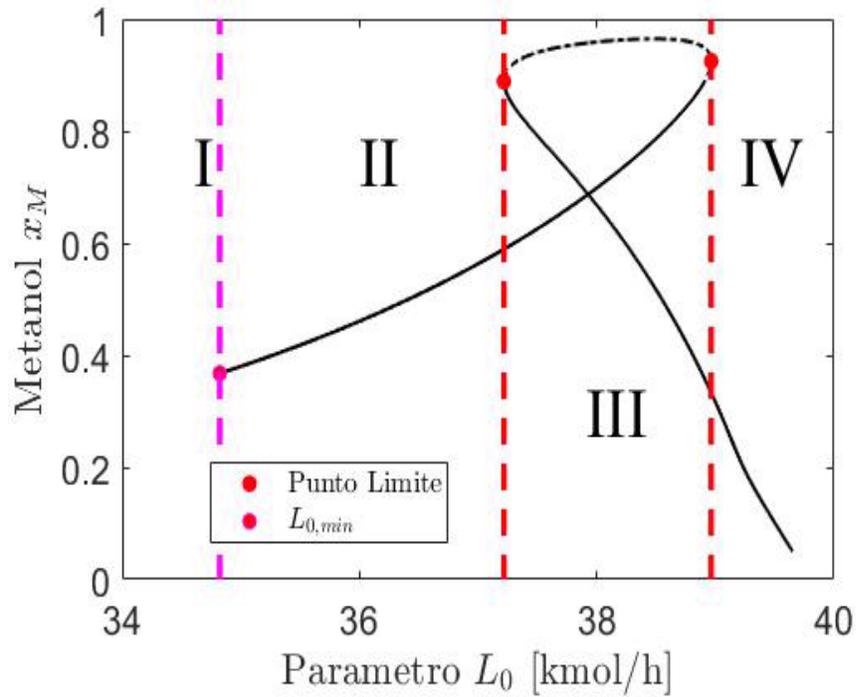
Figura 3.11: Ampliación del diagrama de bifurcación de un parámetro para metanol. a) Comportamiento del domo. b) Comportamiento del plato de alimentación. Las líneas punteadas negras representan los puntos fijos inestables, mientras que las líneas negras sólidas representan los puntos fijos estables.

Cuando se observa la Figura 3.11-b se puede ver que existe el comportamiento de una “S”, este comportamiento es predominado por las bifurcaciones de tipo *nodo - punto de silla*. En dichas bifurcaciones las ramas de puntos estacionarios estables se devuelven en los valores del parámetro pero perdiendo su estabilidad, es decir que existen un punto donde el sistema cambió su comportamiento, para ésto se hace uso de los valores propios para encontrar el punto exacto en donde la parte real de los eigenvalores pasa de ser negativo a positivo, justo en el límite donde coexisten se le conoce como punto de bifurcación *nodo - punto de silla*. Ésta pequeña bifurcación que se genera dentro del intervalo del 39.88 y 39.92 kmol/h está dada por el proceso de evaporación de la columna y toda la rama de puntos estacionarios se pueden dividir en tres zonas, las cuales son la zona IV, V y VI. Por otro lado, también se puede observar en la Figura 3.10 los últimos dos puntos de bifurcación, pero para mejor entendimiento del lector se representan en la Figura 3.12.

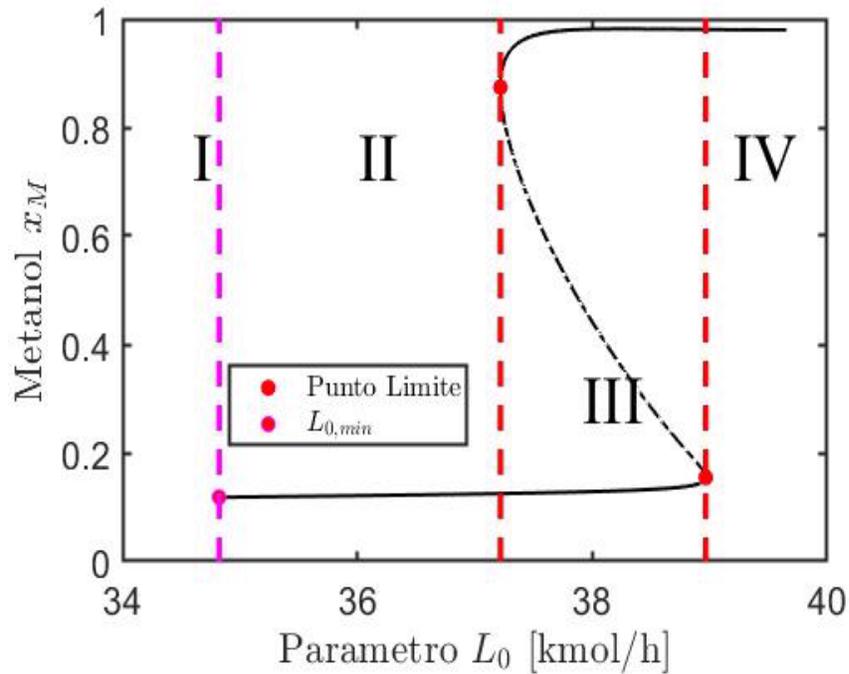
Cuando se analiza el comportamiento de la rama de puntos estacionarios en el plato de destilados, se encuentran con un comportamiento inusual, aunque sigue siendo una bifurcación de *nodo - punto silla*, en éste caso no se observa el comportamiento de “S”, puesto que la rama de puntos estacionarios parece devolverse en el valor del parámetro donde se realiza la segunda bifurcación. El comportamiento anterior dentro de este documento se le denominara “*tipo corbata*” con el fin de facilitar el entendimiento de la misma.

Dentro de la Figura 3.12-a se pueden observar cuatro zonas. Las zonas II y IV correspondientes a ramas de puntos estacionarios estables y la zona III correspondiente a una zona en donde existen múltiples estados, y en donde se observa que existen dos ramas de puntos estacionarios estables y una rama de puntos estacionarios inestable.

De la misma forma se analiza el comportamiento del plato de alimentación, el cual se ve elucidado dentro de la Figura 3.12-b. Allí se observa el comportamiento de tipo “S”, es decir que este plato posee de igual forma las bifurcaciones tipo *nodo - punto de silla*. Lo anterior se realiza para dar entender al lector que la continuación para obtener ramas de puntos estacionarios se hizo para todos los platos de la columna, encontrándose que en cada uno ellos existen las bifurcaciones anteriormente observadas, aunque el valor en donde suceden varía para cada componente y



a)



b)

Figura 3.12: Ampliación del diagrama de bifurcación de un parámetro para metanol. a) Comportamiento del domo. b) Comportamiento del plato de alimentación. Las líneas punteadas negras representan los puntos fijos inestables, mientras que las líneas negras sólidas representan los puntos fijos estables.

para cada plato. Aun así la Figura 3.12 permite dar a conocer el comportamiento que existe en los otros platos, permitiendo no realizar una extensión exhaustiva de gráficas con comportamientos paralelos.

De esta forma cuando se observa la Figura 3.10 se puede imaginar cómo será el comportamiento de las trayectorias de las composiciones en un diagrama espacio fase. Pues esto permite ver los puntos en donde convergen las trayectorias y los puntos donde existen más de un punto estacionario. Así, se toman tres puntos estacionarios y se realizan diagramas espacio fases para las cinco regiones de la columna de destilación reactiva. Estas regiones se presentan a continuación.

1. Destilados.
2. Región de rectificación.
3. Región de reacción.
4. Región de agotamiento.
5. Fondos.

Los puntos que se toman en la rama de puntos estacionarios se presentan en la Figura 3.13 y los diagramas espacio fase para cada uno de éstos puntos y regiones se observan en las Figuras 3.14 y 3.15.

En la Figuras 3.14 y 3.15 se demuestra que existen tres puntos estacionarios, dos de ellos corresponden a puntos estacionarios estables y uno de ellos a un punto estacionario inestable. Además se es consciente de que debe existir una separatriz para el caso en donde se tienen múltiples estados, pero debido a que existen noventa variables se hace imposible observar esta separatriz, ya que existe un cruce aparente entre las trayectorias y no permiten elucidar completamente la separatriz.

Avanzando en el tema, cuando se observa cualquiera de las Figuras 3.10 y 3.11 se puede ver una zona de histéresis, ésta se encuentra entre dos puntos de bifurcación tipo *nodo - punto de silla*. En la primera bifurcación, es decir la Figura 3.11 se tiene que la zona de histéresis es estrecha y que el sistema en ese intervalo cambia rápidamente su tipo de estabilidad. Para el caso de la Figura 3.10 se observa que existe una amplia zona de histéresis, la cual se encuentra demarcada entre los puntos de bifurcación *nodo - punto de silla*. Si se analiza ésta zona se puede encontrar por definición que el sistema se demora en llegar nuevamente a un estado estable, es decir que no recupera rápidamente las propiedades de la estabilidad. Así, cuando

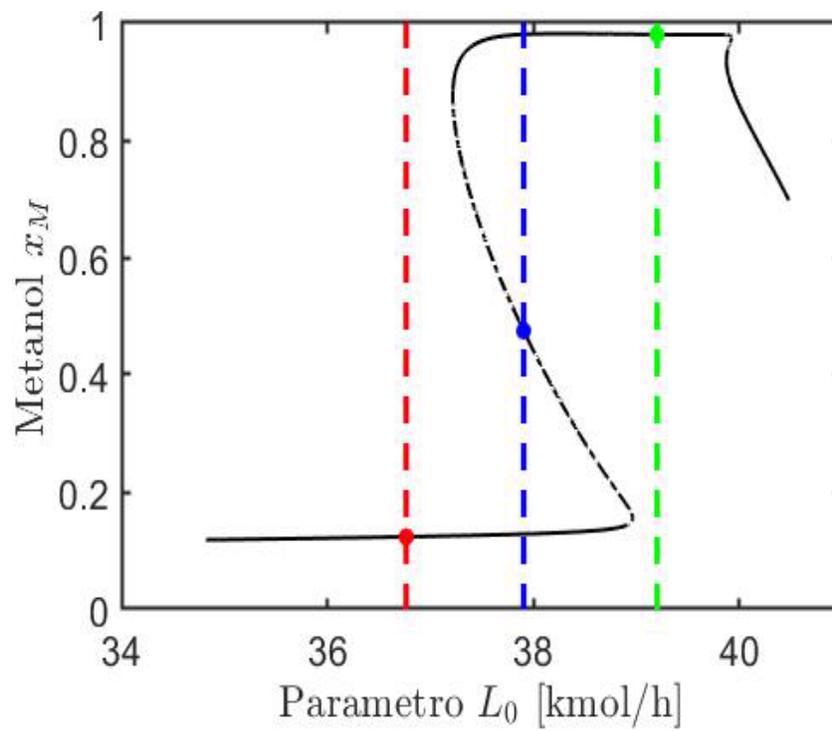


Figura 3.13: Elección de puntos estacionarios para la generación de diagramas espacio fase.

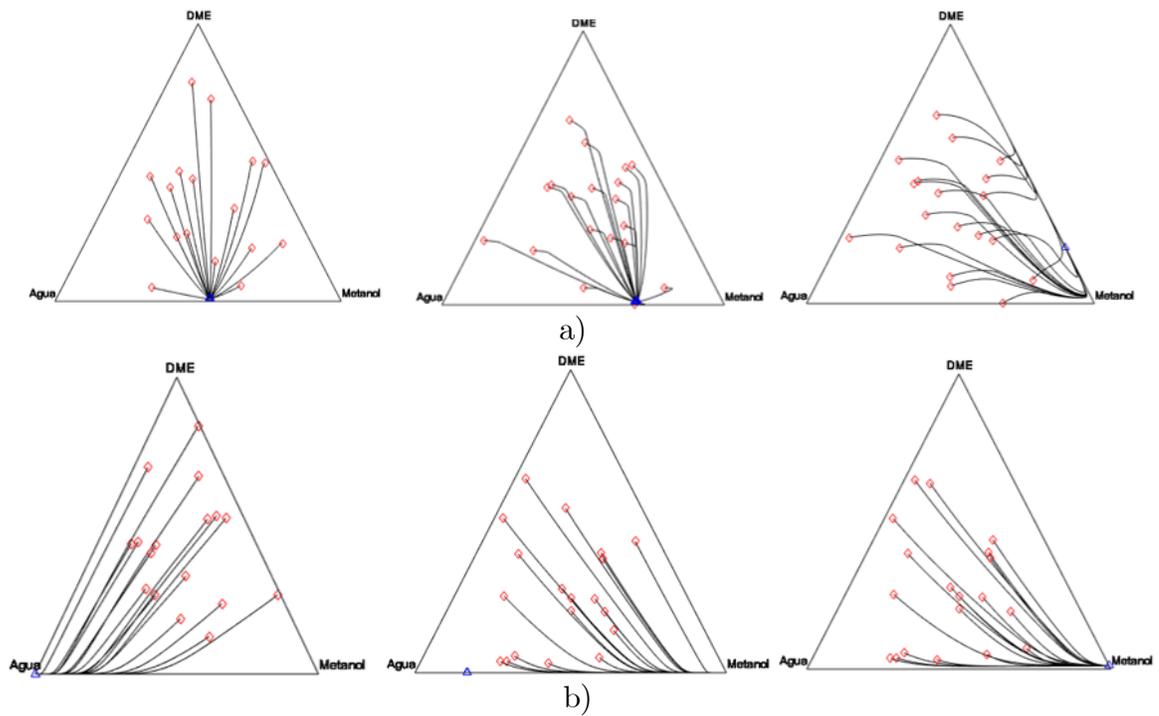


Figura 3.14: Diagramas espacio fase para la zona del domo y rectificación de acuerdo con las zonas enmarcadas en la Figura 3.13. Los marcadores rojos representan los puntos iniciales, mientras que los puntos azules representan los puntos estacionarios estables. a) Diagramas espacio fase para el domo. b) Diagramas espacio fase para la zona de rectificación.

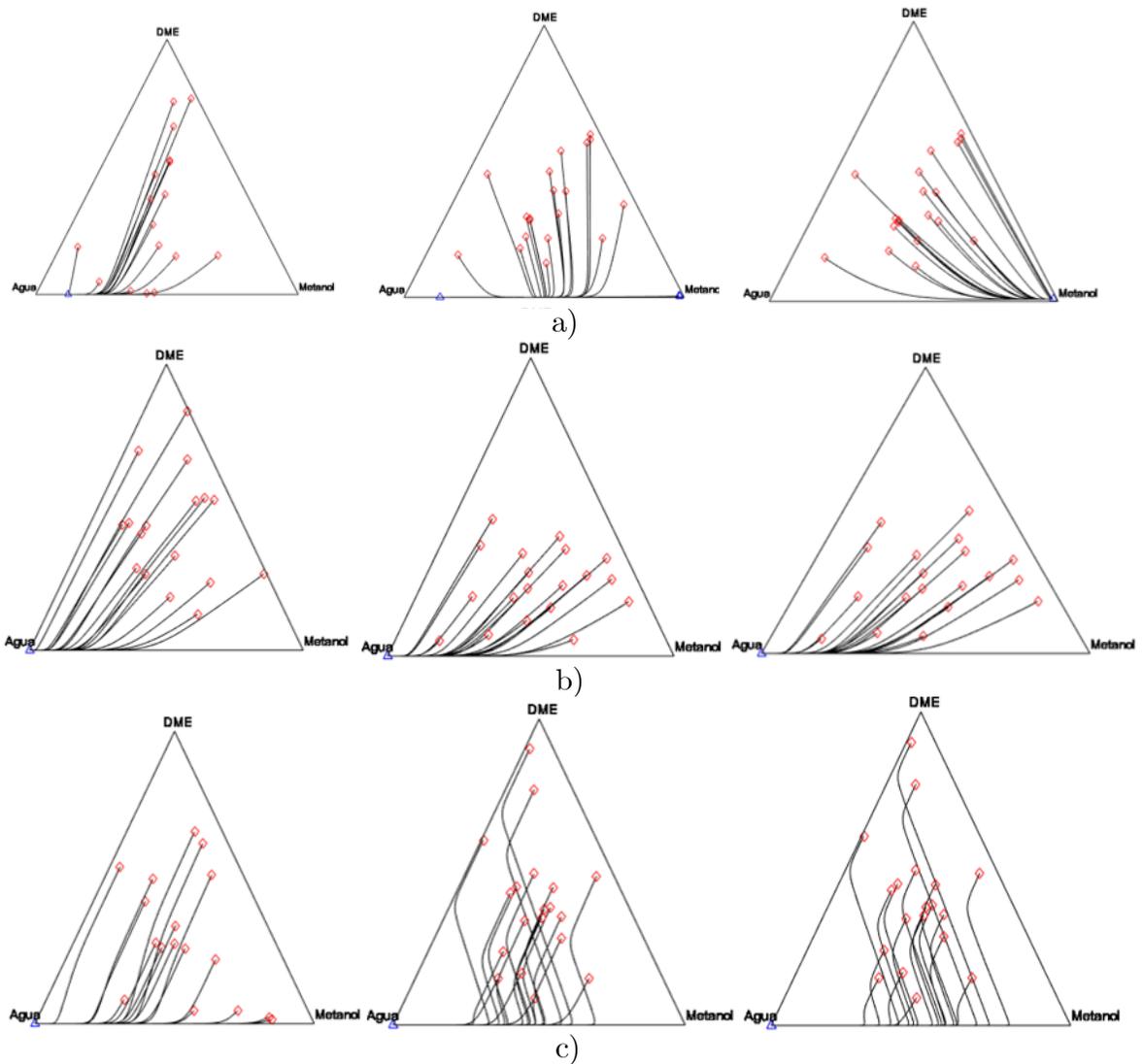


Figura 3.15: Diagramas espacio fase para el plato de alimentación, agotamiento y fondos de acuerdo con las zonas enmarcadas en la Figura 3.13. Los marcadores rojos representan los puntos iniciales, mientras que los puntos azules representan los puntos estacionarios estables. a) Diagramas espacio fase para el plato de alimentación. b) Diagramas espacio fase para la zona de agotamiento. c) Diagrama espacio fase para los fondos.

se comparan las dos bifurcaciones encontradas para el caso de estudio, se puede decir que el comportamiento de la primera bifurcación recupera de manera rápida la estabilidad, mientras que la segunda bifurcación tiende a extenderse en la zona de histéresis, prologando la zona de inestabilidad. Así, se establece que para las Figuras 3.10 y 3.11 las seis zonas que se demarcan constituyen la posibilidad que el sistema exista o no dentro de un ambiente real. El comportamiento de éstas zonas se traduce en las siguientes premisas.

1. Zona I: Zona de estabilidad dinámica pero de no factibilidad física.
2. Zona II: Zona de estabilidad dinámica y de factibilidad física.
3. Zona III: Zona de estabilidad dinámica y de factibilidad física en dos puntos fijos y factibilidad física pero no de estabilidad dinámica para el punto intermedio.
4. Zona IV: Zona de estabilidad dinámica y de factibilidad física.
5. Zona V: Zona de estabilidad dinámica y de factibilidad física en dos puntos fijos y factibilidad física pero no de estabilidad dinámica para el punto intermedio.
6. Zona VI: Zona de estabilidad dinámica y de factibilidad física.

3.7 Diagramas de bifurcación en dos parámetros

Aunque las gráficas de bifurcación de un parámetro permiten observar mucha información, no se podría generalizar completamente el sistema, para poder generalizarlo es necesario realizar diagramas de bifurcación de más de un parámetro, pero sigue existiendo la complejidad de la realización de análisis, puesto que entre mayor sea el número de parámetros que se desea analizar mayor serán las dimensiones que se deben tener para poder observar todo el comportamiento. De ésta forma, en este documento se realiza un análisis de bifurcación de dos parámetros, para ello se utiliza un segundo parámetro, el cual se escoge en función de la reacción, éste parámetro es la *carga de catalizador* por cada etapa de reacción. De tal forma cuando se hacen las diferentes continuaciones para valores de parámetros que van desde los 4.23 kg hasta los 12.23 kg de carga de catalizador. Los resultados que se obtienen se presentan en la Figura 3.16.

En la Figura 3.16 se observa cómo a medida que el catalizador va disminuyendo

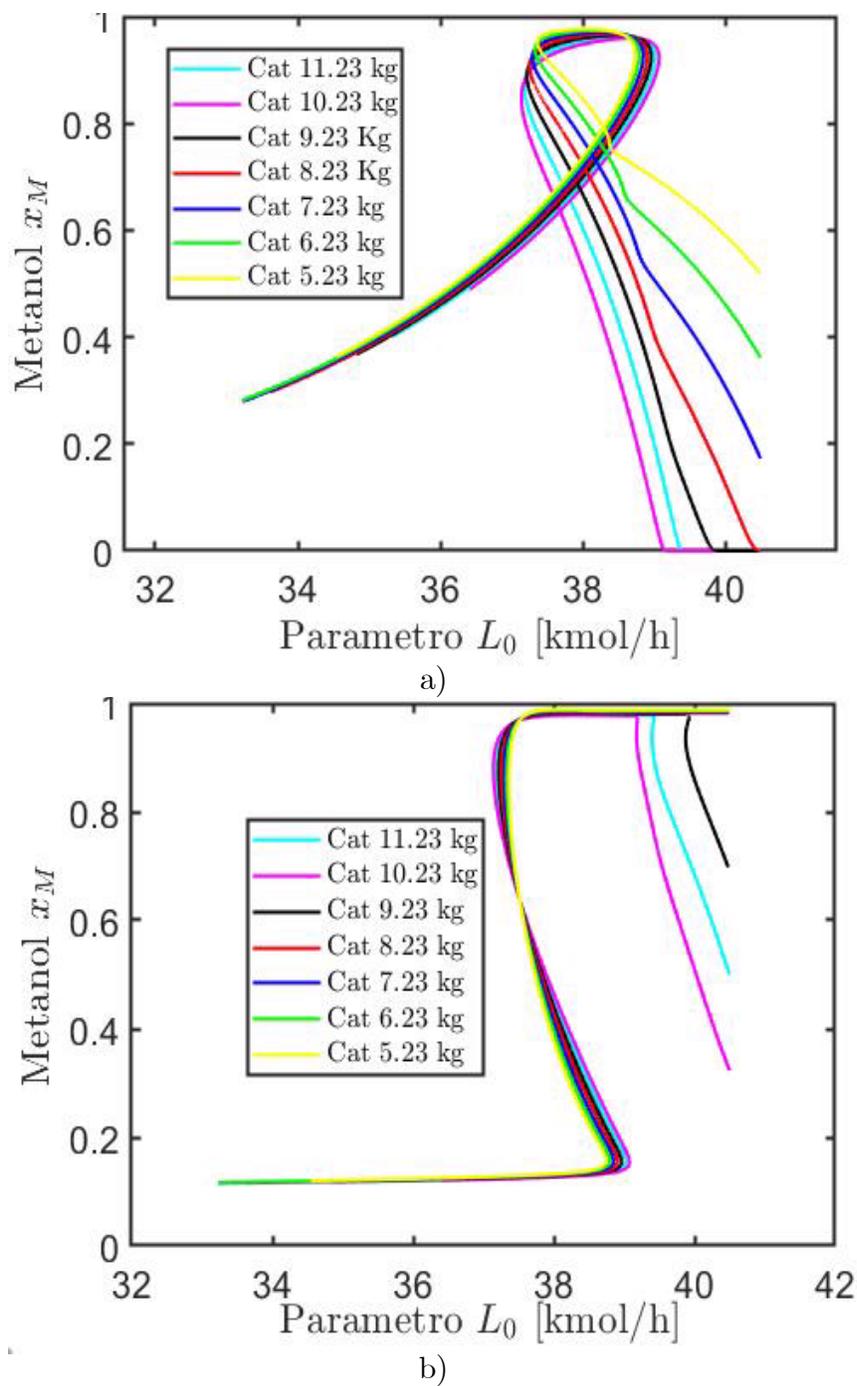


Figura 3.16: Diagramas de bifurcación para diferentes valores de carga de catalizador. a) Domo de la columna. b) Plato de alimentación de la columna.

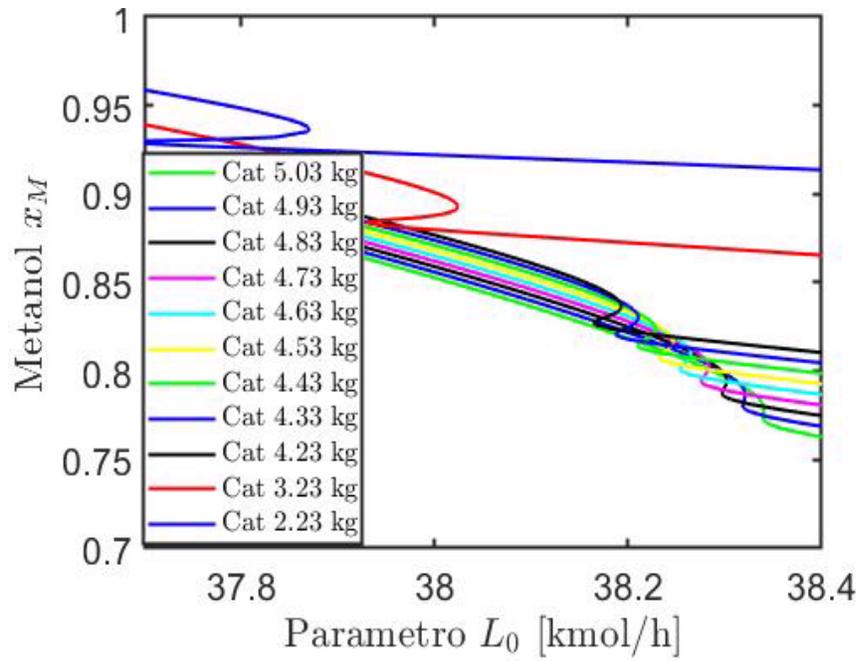
la zona de histéresis disminuye de igual forma, es decir que la zona entre los dos puntos de bifurcación *nodo - punto de silla* se va acercando a medida que disminuye el catalizador. Por otro lado, cuando se aumenta la carga de catalizador, la zona de histéresis se va expandiendo, es decir, que para valores altos de carga de catalizador el sistema tiende a tener una mayor zona de inestabilidad, provocando que el sistema no recupere de forma rápida la estabilidad. Así, la primera bifurcación (la que se muestra en la Figura 3.11) se va perdiendo a medida que el catalizador aumenta, es decir, que los puntos de bifurcación *nodo - punto de silla* se van acercando uno a otro a medida que aumenta el valor de la carga de catalizador.

De esta forma se puede proponer la siguiente premisa: “a medida que aumente el valor de la carga de catalizador se observa que el parámetro que gobierna la dinámica es la carga de catalizador, mientras que, si se disminuye el parámetro de carga de catalizador se tiene que el parámetro que gobierna la dinámica es el reflujo”. De tal forma que se puede explicar que la figura de ramas de puntos estacionarios *tipo corbata* o *tipo S*, predominarán a valores altos de carga de catalizador, mientras que extinguirán a valores bajos de carga de catalizador.

Por otro lado, cuando se realiza una ampliación de la Figura 3.16 se puede observar que a medida que el catalizador disminuye una nueva bifurcación aparece, esto se comprueba en la Figura 3.17. En la Figura 3.17 se puede ver cómo aparece una nueva bifurcación, la cual también contiene dos puntos de bifurcación tipo *nodo - punto de silla*. De igual manera a medida que se disminuye el valor de la carga de catalizador, se observa que la zona de histéresis se amplía, es decir, que a medida que se disminuya el catalizador los puntos de bifurcación se separan más entre ellos.

Las figuras que se han mostrado anteriormente, permiten conocer cuál es el comportamiento que se espera cuando se mueven dos parámetros del sistema, pero éstas gráficas no permiten condensar toda la información necesaria para generalizar el caso estudio. Es así que se debe optar por realizar gráficas que contengan el cambio de las bifurcaciones con respecto a los dos parámetros de estudio, a esto se le conoce como *diagramas de bifurcación de dos parámetros*. En la Figura 3.18 se obtiene un mapa general de las bifurcaciones que se presentan en el caso de estudio.

En la Figura 3.18 se pueden observar como los puntos de bifurcación van cambiando con respecto a la carga de catalizador, así se pueden ver las dos bifurcaciones



a)

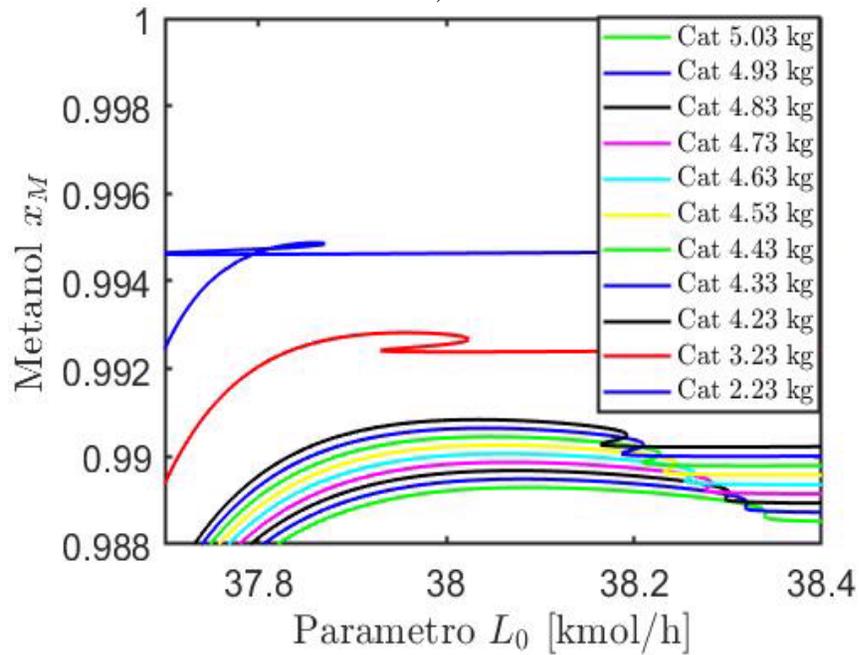


Figura 3.17: Diagramas de bifurcación para diferentes valores de carga de catalizador menores a 4.23 kilogramos. a) Domo de la columna. b) Plato de alimentación de la columna.

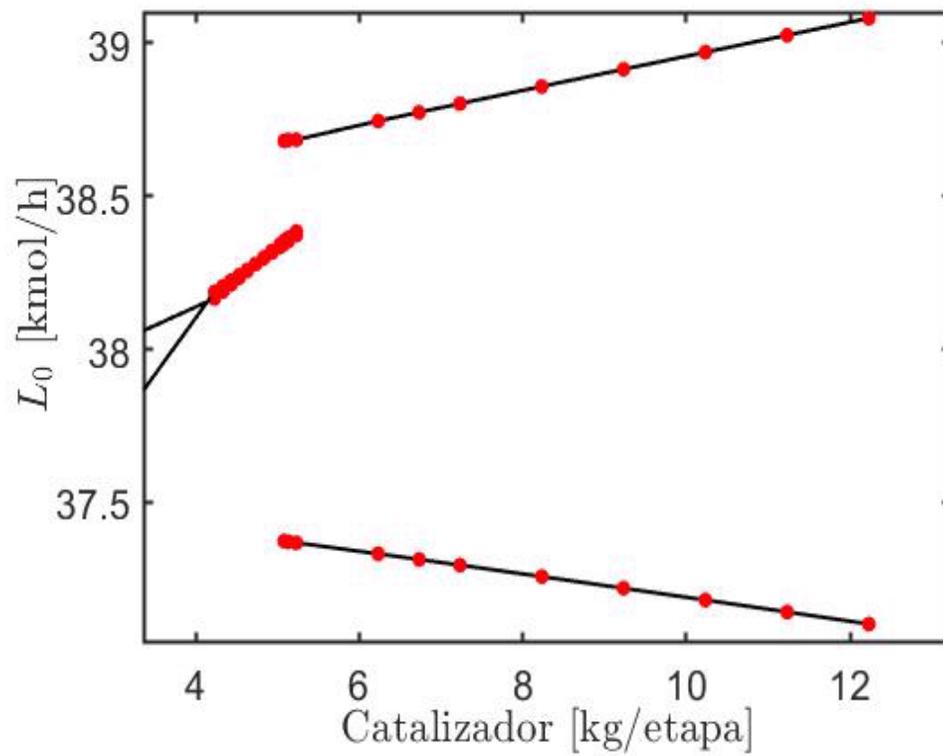


Figura 3.18: Diagrama de bifurcación de dos parámetros. Los puntos rojos indican los puntos de bifurcación.

mostradas en las Figuras 3.16 y 3.17. Debido a que la convergencia de las variables de estado se encuentra entre 0 y 1 no se pudo realizar un análisis dinámico de dos parámetros en Matcon. De esta forma se realiza un tratamiento de las continuaciones a *fuera bruta*, es decir que se toman los resultados obtenidos de la continuación para un valor determinado del segundo parámetro. Así, se dificulta encontrar el punto de intersección entre éstas dos líneas rectas, pero como el sistema es reactivo la carga de catalizador debe ser mayor a 0.

La importancia de observar las gráficas de bifurcación de dos parámetros es que se pueden analizar diferentes puntos. Uno de ellos se enmarca en la Figura 3.18, pues existe en un mismo punto de catalizador hasta seis soluciones posibles, es decir que el sistema se convierte en ese punto de parámetro de operación en un sistema multisoluciones, esto indica que un movimiento de alguno de los parámetros provocaría la obtención de cuatro posibles estados estables y dos estados inestables. Por otro lado, la Figura 3.18 permite observar la zona de histéresis entre las bifurcaciones, teniendo que las líneas sólidas o líneas rectas son los estados estables del sistema, mientras que todo aquello que se encuentre entre éstas dos líneas rectas, son soluciones inestables. Así, cuando se observa la Figura 3.18 se analiza que la zona de histéresis va disminuyendo conforme la carga de catalizador disminuye.

Capítulo 4

Conclusiones

El estudio aporta los siguientes conocimientos entorno al comportamiento dinámico de columnas de destilación reactiva.

1. Se demuestra la existencia de la multiplicidad de estados estacionarios dentro de las columnas de destilación reactiva. La existencia de zonas de *histéresis* tiene gran repercusión en el momento de la operación y control del sistema, especialmente cuando se realiza el arranque del proceso, ya que las composiciones iniciales determinan las trayectorias y el punto estable al que ésta converge.

2. La existencia de la multiplicidad depende de los dos parámetros de bifurcación analizados (L_0 y C_a). De ésta forma si el reflujo tiene valores menores a 34.02 la columna no tiene factibilidad física. Cuando los flujos se encuentran por encima de la zona de no factibilidad física se tiene multiplicidad de estados, teniendo al menos dos puntos estacionarios estables y un punto estacionario inestable. Cuando los flujos de reflujo son altos, es decir mayores a 40.5 kmol/h se obtiene que solo existen puntos estacionarios estables.

3. Se encuentra una reducción de la zona de histéresis a medida que se disminuye la carga de catalizador. Se obtiene otra zona de bifurcación cuando la carga de catalizador toma valores menores de 6.23 kilogramos por etapa.

4. Se encuentra que si existiese alguna perturbación en L_0 se podría obtener un nuevo estado estable, hasta el punto de que se pueda llegar a tener un estado estacionario inestable. La carga de catalizador se vuelve un efecto importante en la dinámica de la columna, encontrándose diferentes puntos estacionarios con diferen-

tes cargas de catalizador.

5. Se demuestra la existencia de ramas de bifurcación para una zona de reacción catalítica dentro de la columna de destilación. Encontrándose hasta tres bifurcaciones para un valor de carga de catalizador fijo.

6. Se demuestra que a medida que el catalizador disminuye, el parámetro gobernante de la dinámica es el reflujo, mientras que si se obtienen parámetros altos de catalizador, el parámetro que gobierna la dinámica es la carga de catalizador.

7. El modelo dinámico que se realizó permite encontrar todas las soluciones del sistema, ya sean estacionarias estables o inestables.

8. Se demuestra que no existen bifurcaciones tipo *transcríticas* o tipo *Hopf* para el análisis de bifurcaciones con los parámetros de reflujo (L_0) y carga de catalizador (C_a). Las únicas bifurcaciones que se encontraron con los parámetros utilizados fueron las bifurcaciones tipo *nodo - punto de silla*.

Bibliografia

- [1] Victor H. Agreda, Lee R. Partin, and William H. Heise. High-purity methyl acetate via reactive distillation, 1990.
- [2] A. Backaus. Reactive distillation process for the production of Methyl acetate (US patent). *Industrial and engineering Chemistry*, 40(11):2139–2148, 1921.
- [3] R. Baur, R. Taylor, and R. Krishna. Dynamic behaviour of reactive distillation tray columns described with a nonequilibrium cell model. *Chemical Engineering Science*, 56(4):1721–1729, 2001.
- [4] R. Baur, R. Taylor, and R. Krishna. Bifurcation analysis for TAME synthesis in a reactive distillation column: Comparison of pseudo-homogeneous and heterogeneous reaction kinetics models. *Chemical Engineering and Processing*, 42(3):211–221, 2003.
- [5] S Berman, H Isbenjian, A Sedoff, and D F Othmer. Esterification. Continuous Production of Dibutyl Phthalate in a Distillation Column. *Industrial and Engineering Chemistry*, 40(11):2139–2148, 1948.
- [6] Alexandra Elena Bonet-Ruiz, Jordi Bonet, Valentin PleÅşu, and Grigore Bozga. Environmental performance assessment for reactive distillation processes. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(5):315–325, 2010.
- [7] Fengrong Chen, Robert S. Huss, Michael F. Malone, and Michael F. Doherty. Simulation of kinetic effects in reactive distillation. *Computers and Chemical Engineering*, 24(11):2457–2472, 2000.

-
- [8] Diwekar U. *Batch Distillation- Simulation, Optimal Design and Control*. Taylor and Francys Group, 1988.
- [9] Jignesh Gangadwala, Achim Kienle, Erik Stein, and Sanjay Mahajani. Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillation: Process Design Studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(1):136–143, 2004.
- [10] Thomas E. Güttinger and Manfred Morari. Predicting Multiple Steady States in Equilibrium Reactive Distillation. *IFAC Proceedings Volumes*, 31(11):137–142, 1998.
- [11] Carlos Eduardo Guzmán-Martínez, Rafael Maya-Yescas, Agustín Jaime Castro-Montoya, and Fabricio Nápoles Rivera. Dynamic simulation of control systems for bioethanol reactive dehydration: Conventional and intensified case studies. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 159, 2021.
- [12] Shih-Bo Hung, Yeong-Tarng Tang, Yi-Wei Chen, I-Kuan Lai, Wan-Jen Hung, Hsiao-Ping Huang, Ming-Jer Lee, and Cheng-Ching Yu. *Dynamics and Control of Reactive Distillation Configurations for Acetic Acid Esterification*, volume 39. IFAC, 2006.
- [13] Zhigang Lei, Zhiwu Zou, Chengna Dai, Qunsheng Li, and Biaohua Chen. Synthesis of dimethyl ether (DME) by catalytic distillation. *Chemical Engineering Science*, 66(14):3195–3203, 2011.
- [14] William L. Luyben. *Reactive Distillation Design and Control*. John Wiley and Sons, 2008.
- [15] Vishal Mahindrakar and Juergen Hahn. Dynamics and control of benzene hydrogenation via reactive distillation. *Journal of Process Control*, 24(3):113–124, 2014.
- [16] Andrés F. Martínez, Juan S. Rodríguez, Cesar A. Sánchez, Alvaro Orjuela, and Gerardo Rodríguez. Isobutyl acetate by reactive distillation. Part III. Conceptual design, simulation and optimization. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 155, 2020.

-
- [17] Klaus Dieter Mohl, Achim Kienle, Ernst Dieter Gilles, Patrick Rapmund, Kai Sundmacher, and Ulrich Hoffmann. Steady-state multiplicities in reactive distillation columns for the production of fuel ethers MTBE and TAME: Theoretical analysis and experimental verification. *Chemical Engineering Science*, 54(8):1029–1043, 1999.
- [18] A Nijhuist and A N S Mak. Multiple Steady States during Reactive Distillation. *Society*, pages 2767–2774, 1993.
- [19] Moshood J. Olanrewaju and Muhammad A. Al-Arfaj. Impact of disturbance magnitudes and directions on the dynamic behavior of a generic reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45(2):140–149, 2006.
- [20] C. Ramírez-Márquez, J. G. Segovia-Hernández, N. Ramírez-Corona, J. A. Cervantes-Jáuregui, and Arturo Jiménez-Gutiérrez. Dynamic behavior of a multi-tasking reactive distillation column for production of silane, dichlorosilane and monochlorosilane. *Computer Aided Chemical Engineering*, 38:307–312, 2016.
- [21] Naveed Ramzan, Muhammad Faheem, Rafiqul Gani, and Werner Witt. Multiple steady states detection in a packed-bed reactive distillation column using bifurcation analysis. *Computers and Chemical Engineering*, 34(4):460–466, 2010.
- [22] R. Schneider, C. Noeres, L. U. Kreul, and A. Górak. Dynamic modeling and simulation of reactive batch distillation. *Computers and Chemical Engineering*, 25(1):169–176, 2001.
- [23] Stany Schrans, Sjoerd De Wolf, and Richard Baur. Dynamic simulation of reactive distillation: An MTBE case study. *Computers and Chemical Engineering*, 20(SUPPL.2):1619–1624, 1996.
- [24] M. G. Sneesby, M. O. Tadé, and T. N. Smith. Multiplicity and pseudo-multiplicity in MTBE and ETBE reactive distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, 76(4 A4):525–531, 1998.

- [25] K Sundmacher and A Kienle. *Reactive distillation: status and future directions*, volume 3. Wiley-VCH, 2006.
- [26] R. Taylor and R. Krishna. Modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, 55(22):5183–5229, 2000.
- [27] Carl L Yaws. *Yaw's Handbook of thermodynamics and Physical properties of chemical compounds*. *Yaw's Handbook of thermodynamics and Physical properties of chemical compounds.*, volume 9. Elsevier Inc., 2012.