



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

“OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE DESTILACIÓN DISCONTINUA”

POR

JOSE DEL CARMEN ZAVALA LORIA

TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA COMO REQUISITO
PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

CELAYA, GTO.

NOVIEMBRE 2004

Celaya, Gto., **2004-NOVIEMBRE-05**

**Depto. de Ingeniería Química
Oficio 199/04.**

Asunto: Aprobación de Impresión Tesis de Doctorado

Dr. Richart Vázquez Román
Jefe de Depto. de Ingeniería Química
Presente.

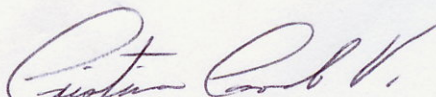
De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de Doctorado, titulado:

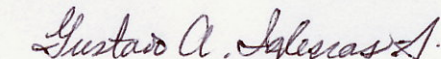
"OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE DESTILACIÓN DISCONTINUA"

El (la) **MC. JOSÉ DEL CARMEN ZAVALA LORÍA**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente
"La Técnica por un México Mejor"


Dra. Cristina Coronado Velasco
Presidente


Dr. Gustavo Arturo Iglesias Silva
Vocal


Dr. Alejandro Gómez Muñoz
Secretario


Dr. Vicente Rico Ramírez
Vocal suplente


SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS
DEPTO. DE ING. QUÍMICA
TECNOLÓGICO DE CELAYA.

c.c.p. Sinodales
Expediente

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE DESTILACIÓN DISCONTINUA

Por: José del Carmen Zavala Loría

Resumen

La destilación discontinua es un proceso muy utilizado para la obtención de productos químicos finos, de gran valor agregado, a partir de pequeñas cantidades de mezclas. En este proceso, cualquier pequeña modificación en las condiciones de la operación tiene un impacto, sobre todo del tipo económico; de ahí que varios autores hayan planteado hasta ahora diversos problemas de optimización dinámica en esa área conocidos como problemas de control óptimo. Se pueden mencionar entre ellos a los problemas de: Máximo Destilado, Tiempo Mínimo, Máxima Ganancia y Mínima Energía. En la solución de estos problemas se han empleado métodos tales como Cálculo de Variaciones, Principio del Máximo de Pontryagin y Programación No-Lineal, y se ha modelado la columna utilizando modelos cortos, semirigurosos y rigurosos.

Pretendiendo abordar el problema de control óptimo desde otra perspectiva, en este trabajo se planteó y resolvió un nuevo problema de control considerando la energía, pero desde el punto de vista de la *Eficiencia Termodinámica*. Conociendo que la eficiencia termodinámica del proceso es una cantidad variable en cada tiempo se utilizó su promedio como función para la optimización. La variable de control utilizada fue la relación de reflujo con dos tipos de comportamiento: Lineal, en tres casos de estudio, y Polinomial, en un solo caso. La solución fue obtenida mediante Programación No-Lineal (NLP) empleando el método de Programación Cuadrática Secuencial (SQP). El sistema de ecuaciones del modelo fue discretizado mediante el uso del método de colocación ortogonal directa.

Dirigida por: Dra. Cristina Coronado Velasco.

Asteria:

“Sin tu constancia, perseverancia y aliento esta empresa hubiera fracasado antes de iniciar. Haz sido, eres y seguirás siendo la certidumbre que me acompaña en este camino incierto que he elegido.”

Iris:

“El esfuerzo realizado es apenas una gota de agua del mar que te mereces, por ti soy capaz de volver a iniciar cualquier empresa si con ello logro motivar tu espíritu. Espero compensar algún día las necesidades afectivas que estoy seguro te he negado en esta etapa de tu vida, sin embargo, ten la seguridad de que todo lo realizado ha sido en parte motivado por brindarte un mejor futuro.”

AGRADECIMIENTOS

- A la Dra. Cristina Coronado Velasco por la paciente asesoría brindada en la realización del presente trabajo.
- A los sinodales: Dr. Alejandro Gómez Muñoz, Dr. Gustavo Arturo Iglesias Silva, Dr. Vicente Rico Ramírez y Dr. Juan Manuel García González por sus amables y oportunos comentarios y colaboración en la revisión de este trabajo.
- A mis maestros del Departamento de Ingeniería Química de este Instituto Tecnológico de Celaya, quienes con empeño y dedicación contribuyeron a forjar en mí un espíritu de tenacidad, constancia y perseverancia ante las adversidades presentadas en esta etapa de mi vida.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por el apoyo económico brindado para la realización de estos estudios.
- Al Consejo del Sistema Nacional de Educación Tecnológica (**CoSNET**) por los apoyos económicos brindados para la realización del proyecto del cual formó parte este trabajo.
- Al Programa de Mejoramiento del Profesorado de educación superior (**PROMEP**) por el apoyo económico complementario que me otorgaron.
- A la Universidad Autónoma del Carmen (**UNACAR**) por el apoyo económico brindado necesario para la culminación de este proyecto.
- A mis compañeros del postgrado por sus acertados comentarios y alientos recibidos.
- A mis compañeros de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Carmen, quienes procuraron en ciertos momentos alguna palabra de aliento o destinaron parte de su tiempo para superar las constantes limitantes impuestas por la burocracia administrativa de la Institución.
- Al personal administrativo, de laboratorios y de apoyo e intendencia de este Instituto quienes de forma directa o indirecta contribuyeron para que este trabajo llegara a buen término.

José del Carmen Zavala Loría.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen		
Lista de Figuras	iii	
Lista de Tablas	vi	
Lista de Símbolos	vii	
1	Introducción	1
	Objetivo	2
2	Fundamentos Teóricos	3
	2.1 Políticas de Operación	3
	2.2 Problema de Control Óptimo	6
	2.2.1 Problema del Máximo Destilado	7
	2.2.2 Problema del Tiempo Mínimo	8
	2.2.3 Problema de la Máxima Ganancia	8
	2.2.4 Problema de la Mínima Energía	9
	2.3 Equilibrio Líquido-Vapor y Propiedades Termodinámicas	9
	2.4 Disponibilidad o Exergía	10
	2.5 Métodos de Solución para el Modelo Dinámico de la Columna	12
3	Modelo Matemático	15
	3.1 Obtención del Modelo	15
	3.1.1 Balances de Materia	17
	3.1.2 Balances de Energía y Cálculo de los Flujos Másicos	23
	3.1.2.1 Cálculo de los Flujos Másicos a Calor Constante	24
	3.1.2.2 Cálculo de los Flujos Másicos a Calor Variable	25
	3.1.3 Cálculo de las Propiedades Termodinámicas	27
	3.1.3.1 Cálculo de la Disponibilidad y Eficiencia Termodinámica del Proceso	29
	3.2 Grados de Libertad	32
4	Estrategia de Solución al Modelo Matemático	37
	4.1 Estrategia de Solución	37
	4.2 Consideraciones de Factibilidad	42
	4.3 Análisis de la Disponibilidad del Proceso	48
	4.4 Eficiencia Termodinámica	51
	4.4.1 Evaluación de la Eficiencia Termodinámica	52
	4.4.2 Efecto de la Relación de Reflujo	56
5	Problema de Control Óptimo	63
	5.1 Función Objetivo y Restricciones	63

5.2	Planteamiento del Problema de Control Óptimo	64
5.2.1	Discretización del Sistema de Ecuaciones	65
5.2.2	Análisis del Índice del Sistema de Ecuaciones Algebraico-Diferenciales	67
5.3	Algoritmo de Solución	68
5.4	Obtención de las Políticas de Control Óptimo	70
5.4.1	Caso de Estudio I: Separación de la Mezcla Ciclohexano/Tolueno (CT)	72
5.4.1.1	Comparativo de los Resultados del Problema de la Máxima Eficiencia Termodinámica y el Problema del Máximo Destilado.	77
5.4.2	Caso de Estudio II: Separación de una Mezcla Metanol/Etanol/Propanol (MEP)	82
5.4.3	Caso de Estudio III: Separación de una Mezcla Hexano/Benceno/Tolueno (HBT).	86
5.4.4	Caso de Estudio IV: Separación de una Mezcla Hexano/Benceno/Clorobenceno (HBC).	90
6	Conclusiones y Recomendaciones	96
6.1	Conclusiones	96
6.2	Recomendaciones	98
	Bibliografía	100
	Apéndice 1: Método Corto Basado en Fenske-Underwood-Gilliland (FUG)	105
	Apéndice 2: Resultados Numéricos de los Casos de Estudio	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Lineamientos para el uso de los modelos de solución de la dinámica de una columna de destilación discontinua	14
Figura 3.1	Esquema de un proceso de destilación discontinua	16
Figura 3.2	Esquema de los fondos de la columna de destilación por lotes	16
Figura 3.3	Esquema de los flujos en las etapas de equilibrio.	16
Figura 3.4	Volumen de control para el proceso discontinuo	29
Figura 4.1	Diagrama de flujo del procedimiento de la simulación	41
Figura 4.2	Concepto de la menor relación de reflujo (R_{MIN}) para alcanzar la fracción molar deseada de metanol en el producto, a tiempo inicial ($t = 0$)	45
Figura 4.3	Diagrama de flujo para el método corto a reflujo constante	46
Figura 4.4	Relación de reflujo máxima	48
Figura 4.5	Perfiles de disponibilidad en el sistema para diferentes relaciones de reflujo	50
Figura 4.6	Perfil de disponibilidad promedio del sistema respecto a la relación de reflujo utilizada	51
Figura 4.7	Perfiles de eficiencias termodinámicas puntuales	53
Figura 4.8	Perfil de eficiencias termodinámicas promedio	54
Figura 4.9	Necesidades energéticas (Q_B) del proceso de destilación discontinua	55
Figura 4.10	Suministro total de calor (Q_{Total}) en el calderín	55
Figura 4.11	Pérdidas de trabajo (LW) debido a las irreversibilidades del proceso	56
Figura 4.12	Perfil de concentraciones del componente más volátil en diferentes secciones de la columna para varias relaciones de reflujo para obtener el producto deseado	58

Figura 4.13	Perfiles de la concentración del componente más volátil a través de la columna considerando diversas relaciones de reflujo	58
Figura 4.14	Perfiles de eficiencia termodinámica promedio y destilado acumulado considerando diferentes relaciones de reflujo para obtener una composición de destilado deseada	59
Figura 5.1	Diagrama de flujo para resolver el problema de control óptimo de la máxima eficiencia termodinámica	69
Figura 5.2	Perfil de relaciones de reflujo óptimo	73
Figura 5.3	Perfil de relaciones de reflujo óptimo despreciando el efecto de la política de reflujo cero en la acumulación de la columna	74
Figura 5.4	Perfil de relaciones de reflujo óptimo	75
Figura 5.5	Perfil de concentraciones del componente más volátil en el domo	76
Figura 5.6	Perfiles de concentraciones del componente más volátil en el domo utilizando la relación de reflujo acotada y las relaciones de reflujo relajadas	76
Figura 5.7	Perfiles de relaciones de reflujo para los dos problemas de control óptimo	79
Figura 5.8	Perfiles de las composiciones en el domo del componente más volátil para los dos problemas de control óptimo	79
Figura 5.9	Perfiles de las eficiencias puntuales para los dos problemas de control óptimo	80
Figura 5.10	Perfiles del destilado acumulado para los dos problemas de control óptimo	81
Figura 5.11	Perfil de relaciones de reflujo óptimo	84
Figura 5.12	Perfil de eficiencias puntuales	84
Figura 5.13	Perfil de composiciones puntuales en el destilado	85
Figura 5.14	Perfil de relaciones de reflujo óptimo	87
Figura 5.15	Perfil de eficiencias puntuales	88
Figura 5.16	Perfil de composiciones puntuales en el destilado	89

Figura 5.17	Perfil de relaciones de reflujo óptimo	92
Figura 5.18	Perfil de eficiencias puntuales	94
Figura 5.19	Perfil de composiciones puntuales en el destilado	94

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Metodologías utilizadas para resolver el problema de control óptimo del máximo destilado	7
Tabla 2.2	Metodologías utilizadas para resolver el problema de control óptimo del tiempo mínimo	8
Tabla 2.3	Metodologías utilizadas para resolver el problema de control óptimo de la máxima ganancia	9
Tabla 2.4	Metodologías utilizadas para resolver el problema de control óptimo de la mínima energía	9
Tabla 3.1	Análisis de los grados de libertad para el proceso de destilación discontinua alimentando desde el domo	33
Tabla 3.2	Especificación de variables para resolver el modelo de una columna de destilación discontinua a reflujo constante	35
Tabla 3.3	Especificación de variables para resolver el modelo de una columna de destilación discontinua a reflujo variable	35
Tabla 4.1	Pasos para encontrar la frontera inferior de la relación de reflujo, R_{MIN} , que cumpla con la factibilidad de diseño	43
Tabla 4.2	Datos de condición inicial requeridos	44
Tabla 4.3	Algoritmo de solución para el método corto a reflujo constante	47
Tabla 5.1	Datos para el problema de control óptimo utilizando la mezcla CT	72
Tabla 5.2	Datos para el problema de control óptimo utilizando la mezcla MEP	82
Tabla 5.3	Datos para el problema de control óptimo utilizando la mezcla HBT	86
Tabla 5.4	Datos para el problema de control óptimo utilizando la mezcla HBC	90
Tabla 5.5	Coefficientes óptimos para el comportamiento polinomial de la variable de control	91

LISTA DE SÍMBOLOS

B	Acumulación en el calderín	(mol)
\mathcal{B}	Disponibilidad	(J/h)
C_P	Capacidad calorífica	(J/mol K)
$D(t)$	Flujo de destilado	(mol/h)
F	Alimentación inicial	(mol)
F	Grados de libertad	
H_D	Acumulación en el tanque de reflujo	(mol)
H_n	Acumulación en los platos	(mol)
I	Entalpía del líquido	(J/mol)
J	Entalpía del vapor	(J/mol)
K	Constante de equilibrio	
L	Flujo de líquido	(mol/h)
LW	Pérdidas de trabajo	(J/h)
M	Propiedad termodinámica	
m	Masa del sistema	(mol)
n	Número de componentes	
N_{min}	Número mínimo de platos	
P	Presión	(bar)
$p(t)$	Coeficientes de los polinomios de colocación	
Q_0	Flujo de calor cedido por los alrededores	(J/h)
Q_B	Flujo de calor suministrado en el calderín	(J/h)
Q_C	Flujo de calor extraído por el condensador	(J/h)
R_g	Constante de los gases ideales = 8.314	(J/mol K)
R_{min}	Relación de reflujo mínima	
R_{MIN}	La menor relación de reflujo necesaria para obtener en $t=0$ una composición de destilado igual a la composición promedio de producto requerido	
R_t	Relación de reflujo	
S_x	Entropía del líquido	(J/mol K)
S_y	Entropía del vapor	(J/mol K)
T	Temperatura	(K)
t	Tiempo	(h)
t_f	Tiempo final	(h)
V	Flujo de vapor	(mol/h)
W	Trabajo	(J/mol)
w	Peso de la cuadratura de Gauss	
x	Composición molar de la fase líquida	
$x^{(i)}$	Composición del Componente (i) en la fase líquida	
x_D^*	Composición óptima en el destilado del componente clave	

y	Composición molar de la fase vapor	
$y^{(i)}$	Composición del componente (i) en la fase vapor	
α	Volatilidad relativa	
ε	Tolerancia	
η	Eficiencia termodinámica	
ρ	Densidad molar del líquido	(mol/l)
ϕ	Coefficiente de fugacidad	

INDICES

0	Condición de referencia o inicial
1 hasta n	Platos
B	Calderín
D	Destilado
g_i	Gas Ideal
i	Componente
irr	Irreversible
j	Etapas
k	Plato
L	Líquido
nc	Número de componentes
$prom$	Promedio
R	Residual
ref	Referencia
sat	Saturación
$sist$	Sistema
V	Vapor

1 INTRODUCCION

Un área de interés que ha recibido una gran atención en la destilación discontinua es su optimización, proceso que se conoce como solución a un Problema de Control Óptimo. Un ejemplo del planteamiento y solución de este tipo de problema fue dado por Converse y Gross (1963). En dicho trabajo se obtuvieron las políticas de reflujo óptimo en una columna de destilación por lotes, planteando la solución al siguiente problema: “Determinar la taza óptima de destilación en una destilación por lotes, de forma que se obtenga la máxima cantidad de producto de una pureza determinada, en un tiempo de operación dado” (Converse y Gross, 1963). El problema fue resuelto comparativamente para mezclas binarias mediante la utilización de los métodos de Programación Dinámica, Cálculo de Variaciones y el Principio del Máximo de Pontryagin. La comparación de los resultados concluyó que el método de Programación Dinámica tenía una clara ventaja sobre los otros dos métodos.

En la optimización del proceso de destilación por lotes se han empleado diversos métodos de optimización tales como el Principio del Máximo de Pontryagin, Cálculo de Variaciones, Programación Dinámica y Programación no-Lineal (NLP), entre otros.

Los problemas de optimización del proceso de destilación discontinua o por lotes comúnmente abordados en la literatura han sido: del *Máximo Destilado* (Coverse y Gross, 1963; Murty y col., 1980; Diwekar y col., 1987; Farhat y col., 1990; Diwekar, 1992; Logsdon y Biegler, 1993), del *Tiempo Mínimo* (Coward, 1967; Robinson, 1970; Mayor y Jackson, 1971; Hansen y Jorgensen, 1986; Mujtaba y Macchietto, 1988; Diwekar, 1992), de la *Ganancia Máxima* (Kerkhof y Vissers, 1978; Logsdon y col., 1990; Diwekar, 1992) y del *Menor Consumo de Energía* (Furlonge y col., 1999; Mukherjee y col., 2001).

Con esta panorámica de los trabajos realizados en el área de optimización, y que serán analizados con mayor profundidad en el próximo capítulo, se tienen elementos necesarios y

adecuados para proponer una nueva clase de problema de control óptimo que permita disminuir los requerimientos energéticos pero desde la perspectiva de la maximización de la eficiencia termodinámica del proceso de separación.

Para la solución al problema de control óptimo que se propone, en este trabajo se obtiene un modelo matemático de la eficiencia que permite considerar únicamente aquella energía disponible para realizar el trabajo de separación y que esta basado en una combinación de la primera (PLT) y segunda ley de la termodinámica (SLT). Esto tiene la ventaja de que no solo se esta considerando la conversión de la energía sino que dicha conversión esta influenciada y restringida por el entorno donde se esta realizando.

Objetivo

Resolver una nueva clase de problema de control óptimo denominado *de la Máxima Eficiencia Termodinámica* utilizando el modelo matemático de una columna de destilación en operación discontinua, por lotes o batch.

Debido a que en el proceso de destilación discontinua el valor de la eficiencia termodinámica varía en cada instante, en este trabajo se considera el promedio de la eficiencia termodinámica como función objetivo para la optimización.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El proceso de destilación discontinua, por lotes o batch, se puede clasificar con base a las siguientes consideraciones: 1) según el equipo utilizado, en destilación simple o en destilación con rectificación; 2) por la forma de regresar el destilado, en destilación con o sin reflujo; 3) según la complejidad de la separación, en destilación normal, reactiva o azeotrópica; 4) según la columna utilizada en destilación convencional o compleja.

2.1 Lineamientos de Operación

Cuando se usa el proceso de destilación discontinua con rectificación es necesario considerar que la columna puede operar en tres formas diferentes de reflujo; constante, variable y óptimo, denominadas lineamientos de operación, definidas en función de la relación de reflujo.

En el caso de que la relación de reflujo sea constante, la composición del componente clave varía con el tiempo. Cuando la relación de reflujo es variable, la composición del componente clave permanece constante y, para el caso de reflujo óptimo, ninguno de los dos, ni la relación de reflujo ni la composición del componente clave, permanecen constantes durante todo el proceso.

Independientemente de la política de reflujo utilizada, en toda columna de destilación se debe considerar el efecto de la acumulación de líquido y vapor en cada una de las etapas de equilibrio, incluido el condensador-tanque de reflujo. Sin embargo, este efecto puede ser ignorado cuando las cantidades molares de ambas acumulaciones son muy pequeñas respecto a la acumulación remanente en el calderín y en el receptor (Kister, 1992), consideración que es utilizada en los métodos cortos y semi-rigurosos.

En el presente trabajo la optimización hace uso de un método riguroso, razón por la cual la acumulación debe ser considerada; sin embargo, las presiones que se utilizan son bajas

(presión atmosférica) por lo que de acuerdo con lo expuesto por Seader y Henley (1998) el efecto de la acumulación de vapor es despreciable en comparación con el efecto de la acumulación de líquido, puesto que las densidades de la fase vapor son varios órdenes de magnitud menores con respecto a la densidad de la fase líquida. Se justifica entonces que en esta investigación el efecto de la acumulación de la fase vapor sea despreciado.

El efecto de la acumulación de líquido es importante debido a que pueden impactar directamente en la cantidad y pureza de los productos de la destilación discontinua. Entonces, este efecto también incide en la cantidad de los productos intermedios (desecho) que pueden obtenerse permitiendo una mayor obtención de productos fuera de especificaciones. Por ejemplo, Pigford y col. (1951) demostraron que la cantidad de producto intermedio aumenta al incrementarse la acumulación de líquido en la columna.

La utilización de la acumulación de líquido en cada una de las etapas también incide en la forma en las que las composiciones varían dentro de la columna, puesto que a mayor cantidad de acumulación más lento es el cambio de composición; sin embargo, aún cuando el efecto no es tan obvio, algunos investigadores han encontrado que altas acumulaciones pueden coadyuvar a enriquecer la pureza de los productos (Kister, 1992).

Ahora bien, para el cálculo de la acumulación de líquido se puede recurrir a modelos hidráulicos del plato tales como la fórmula del vertedero de Francis la cual ha sido utilizada en trabajos como los de Furlonge y col. (1999).

Otra forma de calcular la acumulación de líquido es considerar que el sistema tiene un volumen constante de acumulación, es decir, que la acumulación de líquido en la columna es proporcional a la densidad del líquido retenido en ella. Autores tales como Distefano (1968) y Seader y Henley (1998) han realizado tales suposiciones en sus trabajos.

La acumulación de líquido también puede ser considerada como una cantidad constante, y para mejorar la separación de las mezclas se pueden utilizar acumulaciones de líquido entre un 10 y 15 % de la alimentación inicial, según lo expresa Kister (1992). Además, para no añadir

mayores complejidades al modelo matemático de la columna, de por sí altamente no lineal, el uso de una acumulación de líquido constante es una consideración comúnmente utilizada, como puede verse en los trabajos de Domenech y Enjalbert (1981), Sadotomo y Miyahara (1983), González-Velásco y col. (1987), Luyben (1988), Logsdon y col. (1990), Logsdon y Biegler (1993), Venkateswarlu y Avantika (2001). En este trabajo se utiliza acumulación de líquido constante.

Otro de los aspectos que se debe tener en cuenta en el proceso de separación mediante una columna de destilación discontinua es el lugar por donde se introduce la alimentación. Para una mezcla a la temperatura de ebullición, la alimentación puede ser introducida por el tanque de reflujo, el calderín o en ambos lugares al mismo tiempo. Este tipo de alimentación permite que los flujos en la columna se establezcan de forma más rápida. Si la mezcla se encuentra a temperatura menor que la de ebullición, es recomendable que la alimentación sea introducida por el calderín y no por el tanque de reflujo, ya que el tiempo necesario para calentarla hasta el cambio de fase puede permitir que el líquido de la columna caiga hasta el calderín por acción de la gravedad, y en este caso, la energía utilizada para alimentar por el tanque de reflujo se desperdicia.

De forma general, la elección del lugar de alimentación tiene mayor impacto en la manera de solucionar el modelo matemático de la columna que en el proceso de producción. Cuando la alimentación se realiza a partir del tanque de reflujo, la acumulación en cada una de las etapas tiene una concentración inicial igual a la de la alimentación. Mientras que si la mezcla es alimentada en el calderín y la columna se opera de forma que los vapores condensados se almacenen en el tanque de reflujo hasta un nivel preestablecido (Treybal, 1970), la concentración en cada uno de los platos será igual a la concentración inicial de la fase vapor, misma que corresponde a la composición en equilibrio con la alimentación (Diwekar, 1996; González-Velasco y col., 1987).

Un aspecto importante en el proceso, es llevar al mismo hasta el estado estable utilizando ciertas condiciones de reflujo antes de iniciar con la obtención del producto. Esto puede realizarse de dos formas diferentes: considerando reflujo total o reflujo finito. Se considera

como reflujo finito cuando el reflujo utilizado es bifurcado introduciendo una parte por el domo de la columna y el resto por el calderín (González-Velasco y col., 1987).

Para mezclas multicomponentes, la utilización de cualquiera de los dos tipos de reflujo requiere de la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales (riguroso), de un sistema combinado de ecuaciones diferenciales y algebraicas (semi-riguroso) o de un sistema de ecuaciones algebraicas (corto o simplificado), según el método de solución utilizado.

En ese sentido, el trabajo de Distefano (1968) propone y resuelve el esquema completo de la dinámica de la columna basado en los balances de materia y energía. El proceso fue abordado considerando tres zonas importantes: Condensador-tanque de reflujo, plato “enésimo” y calderín. Una derivación de este esquema, pero con la consideración de acumulaciones en los platos y tanque de reflujo de manera constante fue dada por Sadotomo y Miyahara (1983). Un modelo más completo que considera la existencia de contribución del vapor en la acumulación de los platos y la hidráulica de los mismos es presentado por Furlonge y col. (1999).

En el trabajo de Venkateswarlu y Avantika (2001) también se presentan y resuelven las ecuaciones del modelo de la columna considerando variables los flujos de vapor y de líquido, la acumulación de líquido también es considerada de dos formas diferentes, primero como variable en los platos y en el condensador, y segundo, como cantidades constantes. Las propiedades termodinámicas (entalpías) son calculadas utilizando ecuaciones de estado.

2.2 Problema de Control Óptimo

La variable de control, por excelencia, en un proceso de optimización en una columna de destilación discontinua es la relación de reflujo y es conveniente utilizar una función objetivo relacionado directamente con dicha variable de control. La función es resuelta mediante la aplicación de métodos matemáticos tales como Programación Dinámica, Cálculo de Variación, Principio del Máximo de Pontryagin o Programación No-Lineal (NLP), entre otros. En general, el proceso es tratado como un problema de control óptimo y los casos más comunes tratados en la literatura en este sentido son:

1. **Problema del máximo destilado:** Se maximiza la cantidad de destilado para una concentración determinada del componente ligero clave dentro de un tiempo de operación dado.
2. **Problema del tiempo mínimo:** Se minimiza el tiempo de operación necesario para la producción de una cierta cantidad de destilado que cumpla con una concentración especificada del componente clave más volátil.
3. **Problema de la máxima ganancia:** Se maximiza una función de ganancia para una concentración especificada de producto.
4. **Problema del mínimo requerimiento de energía:** Se minimizan los requerimientos energéticos para la producción de una cantidad de destilado dado que cumpla con una concentración especificada del componente clave más volátil.

2.2.1 Problema del Máximo Destilado

Este problema ha sido resuelto por autores tales como Converse y Gross (1963), Diwekar y col. (1987), Farhat y col. (1990), Diwekar (1992) y Logsdon y Biegler (1993). Dicho problema ha sido resuelto para mezclas binarias y multicomponentes. En la optimización se utilizan métodos como programación dinámica, cálculo de variaciones, principio del máximo de Pontryagin, programación no-lineal y una combinación del principio del máximo con programación no-lineal. Finalmente, el modelo de la columna se resuelve utilizando el método corto derivado de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG), el método semi-riguroso y el método riguroso. En la siguiente tabla se presenta el comparativo de los trabajos mencionados.

Tabla 2.1: Metodologías utilizadas para resolver el problema de control óptimo del máximo destilado.

REFERENCIA	MODELO COLUMNA	MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN
Converse y Gross (1963)	Corto	Programación dinámica. Cálculo de variaciones. Principio del máximo de Pontryagin.
Diwekar y col. (1987)	Corto	Principio del máximo de Pontryagin.
Farhat y col. (1990)	Semi-riguroso	Programación no-lineal.
Diwekar (1992)	Corto	Combinación del principio del máximo y programación no-lineal.
Logsdon y Biegler (1993)	Riguroso	Programación no-lineal.

2.2.2 Problema del Tiempo Mínimo

Algunos de los autores que han abordado este tipo de problema de control son Coward (1967), Robinson (1970), Mayur y Jackson (1971), Hansen y Jorgensen (1986), Mujtaba y Macchietto (1988) y Diwekar (1992). Para la solución de este problema se han utilizado mezclas binarias y multicomponentes y se ha resuelto utilizando el principio del máximo de Pontryagin, cálculo de variaciones, programación no-lineal y una combinación del principio del máximo con programación no-lineal. Los modelos matemáticos de la columna que se han utilizado son: el método corto derivado de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG), el método semi-riguroso y el riguroso. Un comparativo de las metodologías utilizadas en solución del problema de control óptimo se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 2.2: Metodologías utilizadas para resolver el problema de control óptimo del tiempo mínimo.

REFERENCIA	MODELO COLUMNA	MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN
Coward (1967)	Corto	Principio del máximo de Pontryagin. Cálculo de variaciones.
Robinson (1970)	Corto Riguroso	Principio del máximo de Pontryagin.
Mayur y Jackson (1971)	Riguroso	Principio del máximo de Pontryagin.
Hansen y Jorgensen (1986)	Corto	Principio del máximo de Pontryagin.
Mujtaba y Macchietto (1988)	Semi-riguroso	Programación no-lineal.
Diwekar (1992)	Corto	Combinación del principio del máximo y programación no-lineal.

2.2.3 Problema de la Máxima Ganancia

Este tipo de problema ha sido resuelto por autores como Kerkhof y Vissers (1978), Logsdon y col. (1990) y Diwekar (1992). El planteamiento de este problema considera una función de ganancia que tiene en cuenta el tiempo de estado estable y factores de costo tales como: ganancia por ciclo, costos de la materia prima, energía, salarios, depreciación y mantenimiento. Para la solución de la optimización se ha utilizado el principio del máximo de Pontryagin, programación no-lineal y una combinación del principio del máximo con programación no-lineal. Para la experimentación numérica se han utilizado mezclas binarias y

multicomponentes. Un comparativo de las metodologías utilizadas en la solución del problema de control óptimo se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 2.3: Metodologías utilizadas para resolver el problema de control óptimo de la máxima ganancia.

REFERENCIA	MODELO COLUMNA	MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN
Kerkhof y Vissers (1978)	Corto	Principio del máximo de Pontryagin.
Logsdon y col. (1990)	Corto	Programación no-lineal.
Diwekar (1992)	Riguroso	Combinación del principio del máximo de Pontryagin y programación no-lineal

2.2.4 Problema de la Mínima Energía

Los trabajos de Furlonge y col. (1999) y Mukherjee y col. (2001) abordan la solución del problema de control de la mínima energía. En el primero, se desarrollaron lineamientos de operación óptima para columnas de destilación multi-recipientes mediante programación no-lineal y para la experimentación numérica se consideró una mezcla multicomponente. En el segundo se consideró una mezcla binaria y se implementó la técnica de algoritmos genéticos para minimizar la cantidad de flujo de vapor total (V) necesario para obtener una composición constante de producto, lo cual tiene como implicación directa la minimización de la energía utilizada. Las metodologías utilizadas en la solución del problema de control óptimo se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 2.4: Metodologías utilizadas para resolver el problema de control óptimo de la mínima energía.

REFERENCIA	MODELO COLUMNA	MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN
Furlonge y col. (1999)	Riguroso	Programación no-lineal.
Mukherjee y col. (2001)	Corto	Algoritmos genéticos.

2.3 Equilibrio Líquido-Vapor y Propiedades Termodinámicas

En los balances de materia y energía que dan como resultado el modelo de la columna de destilación discontinua, se tienen expresiones algebraicas utilizadas para calcular los flujos de

líquido y vapor a través de la columna. La termodinámica provee las expresiones adecuadas para el cálculo del equilibrio líquido-vapor, así como las propiedades termodinámicas (entalpía y entropía) necesarias en los balances de energía y disponibilidad (exergía) del proceso. Dichas ecuaciones pueden ser obtenidas a partir del uso de ecuaciones de estado.

Correlaciones Termodinámicas:

$$y_j^{(i)} = f\left(\left(x_j^{(k)}, k = 1, \dots, n\right), T_j^{sat}, P_j\right) \quad \text{Ec. (2.1)}$$

Relaciones de Entalpía:

Fase líquida: $I_j = f\left(\left(x_j^{(k)}, k = 1, \dots, n\right), T_j^{sat}, P_j\right) \quad \text{Ec. (2.2)}$

Fase gaseosa: $J_j = f\left(\left(y_j^{(k)}, k = 1, \dots, n\right), T_j^{sat}, P_j\right) \quad \text{Ec. (2.3)}$

Relaciones de Entropía:

Fase líquida: $S_{L,j} = f\left(\left(x_j^{(k)}, k = 1, \dots, n\right), T_j^{sat}, P_j\right) \quad \text{Ec. (2.4)}$

Fase gaseosa: $S_{V,j} = f\left(\left(y_j^{(k)}, k = 1, \dots, n\right), T_j^{sat}, P_j\right) \quad \text{Ec. (2.5)}$

2.4 Disponibilidad o Exergía

Las diferentes formas de energía puede ser convertidas unas en otras; sin embargo, cada una de ellas tiene diferente disponibilidad para convertirse en la otra, por ejemplo, la energía eléctrica puede ser convertida en cualquier otra forma de energía sin que prácticamente exista reducción en la cantidad de energía; sin embargo, el calor sólo puede ser convertido parcialmente debido a que se tienen pérdidas hacia el medio ambiente en forma de calor a baja temperatura.

La manera de considerar este tipo de disponibilidad es introduciendo el concepto de disponibilidad o exergía. La palabra exergía esta derivada del griego *ex* (fuera, exterior) y *ergon* (fuerza o trabajo). Sus definiciones son:

- Disponibilidad para realizar un trabajo.
- Máximo trabajo que puede ser realizado por los componentes de un sistema respecto a un entorno de referencia especificado (ej. medio ambiente) el cual se considera como: infinito, en equilibrio y disponible para encerrar a todos los demás sistemas (Dincer y Cengel, 2001).

En sí, la exergía se considera como una medida del desequilibrio del sistema respecto al entorno de referencia. Si un sistema se encuentra en completo equilibrio con su medio ambiente no tiene exergía. Para que los procesos se efectúen es necesario que exista un consumo de exergía, entonces, ésta es la parte de la energía que es de utilidad a la sociedad y tiene un impacto económico (Dincer y Cengel, 2001).

El concepto de disponibilidad o exergía es una herramienta fundamental para conocer el impacto de la utilización de las fuentes de energía en el medio ambiente. Entre otras cosas, es un método muy efectivo para el diseño y análisis de sistemas energéticos, haciendo uso de los principios de la conservación de la energía (primera ley de la termodinámica –PLT) y la segunda ley de la termodinámica (SLT). La utilización de este concepto permite tener un uso más eficiente de los recursos energéticos debido a que se pueden determinar las pérdidas, su tipo y ubicación. Es un componente clave para la obtención de entornos sustentables.

Entonces, un concepto también de mucha utilidad en este entorno es la eficiencia de exergía, definida como (Agrawal y Herron, 1997):

$$\eta_{exergía} = \frac{W_{\min,sep}}{W_{Total,sep}} \quad \text{Ec. (2.1)}$$

donde el trabajo mínimo de separación ($W_{\min,sep}$) esta dado por la disponibilidad utilizada del sistema y el trabajo total de separación ($W_{Total,sep}$) por la suma del trabajo mínimo de separación y las pérdidas totales de disponibilidad. Esta definición es parte fundamental para el desarrollo de este trabajo.

2.5 Métodos de Solución para el Modelo Dinámico de la Columna

Para la solución de los modelos matemáticos que predicen el comportamiento del proceso de destilación discontinua se han desarrollado diversos esquemas denominados modelos de solución, los cuales están clasificados como: Métodos Gráficos, Métodos Simplificados o Métodos Cortos, Métodos Semi-detallados o Semi-rigurosos, Métodos de Reducción de Orden y Métodos Detallados o Métodos Rigurosos.

Como se dijo anteriormente, el método gráfico tiene una gran aplicación en la separación de mezclas binarias (Block, 1961; Treybal, 1970; Bauerle y Sandall, 1987; Hasebe y col., 1997) y, por excelencia, es utilizado en actividades de enseñanza. Una derivación del método gráfico puede ser utilizada para mezclas multicomponentes (King, 1988).

Investigadores tales como Diwekar y col. (1987), Al-Tuwaim y Luyben (1991), Sundaram y Evans (1993) y Salome y col. (1997) han realizado trabajos para la obtención de métodos cortos en destilación discontinua. Dichos trabajos son derivaciones del conocido método corto de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) para destilación continua.

El desarrollo de estos métodos permite disminuir los requerimientos de memoria y la intensidad de los cálculos computacionales, cuestión apreciada en la optimización del proceso. La utilización de este método es posible si se considera que la cantidad remanente en el calderín es una alimentación de concentración variable. La precisión de estos métodos depende de las modificaciones realizadas al modelo riguroso de la columna, las cuales generalmente pueden ser: Flujos molares de líquido y vapor constantes, acumulación de líquido y vapor despreciables en los platos, vaporización constante, volatilidades relativas constantes y etapas de equilibrio adiabáticas. Esto hace que la dinámica de la columna sea descrita con un mínimo de ecuaciones diferenciales y unas cuantas ecuaciones algebraicas. Un común denominador de estos métodos es que son utilizados cuando la mezcla a separar es ideal o se encuentra muy cerca de la idealidad. También han sido utilizados para la simulación de sistemas binarios azeotrópicos ideales.

Cuando es necesario considerar el efecto de la acumulación en la columna, el método corto puede ser modificado mediante la inserción de ecuaciones adicionales. Esta modificación esta basada en la consideración de que el número de platos en una columna de destilación puede ser agrupado para formar un plato equivalente cuya respuesta dinámica sea similar a la respuesta dinámica del conjunto agrupado (Diwekar, 1996).

En los trabajos de Domench y Enjalbert (1981) y Farhat y col. (1990) se aborda la solución al modelo de la columna considerando el uso de métodos semi-rigurosos. Estos métodos desprecian la acumulación de vapor y líquido en cada una de las etapas de equilibrio. La solución al sistema de ecuaciones diferenciales del modelo es dada considerando el desacoplamiento a partir del estado estable y alguno de los métodos conocidos tales como el Euler o Runge-Kutta. El sistema de ecuaciones algebraicas obtenido de los balances de materia en el calderín y plato a plato se resuelven por métodos iterativos como el Newton-Raphson.

Trabajos como los de Cho y Joseph (1983), Sadotomo y Miyahara (1983), y Cuthrell y Biegler (1987) utilizan los métodos de reducción de orden. Estos métodos convierten a las ecuaciones diferenciales en ecuaciones algebraicas no lineales y resuelven el sistema resultante por métodos como el Newton-Raphson. La reducción de orden del modelo puede darse mediante colocación ortogonal donde se utiliza como puntos de colocación las raíces de polinomios ortogonales tales como Lagrange o Legendre. El sistema resultante puede ser codificado en algún lenguaje de programación y la solución tiene una alta precisión (Diwekar, 1996).

En los métodos detallados o rigurosos, el sistema de ecuaciones álgebra-diferenciales (DAE's) se resuelve utilizando métodos de solución para las ecuaciones diferenciales tales como Elementos Finitos (Meadows, 1963; Distefano, 1968; Luyben, 1988; Vassiliadis y col., 1994; Furlonge y col., 1999). El uso de integradores rigurosos como LSODE (Hindmarsh, 1980) o DASSL (Brenan y col., 1989) es otra opción utilizada.

La utilización de cada uno de los modelos anteriores depende de la tarea que se pretende realizar: Análisis rápido del comportamiento de la columna, diseño preliminar, diseño óptimo,

control, evaluación de los diferentes modos de operación, regiones factibles de operación y simulación del proceso. Diwekar y Madhavan (1991) proporcionan algunas consideraciones a tomar en cuenta para el uso de los diversos modelos mencionados. Dichos lineamientos son considerados y complementados en la Figura 2.1.

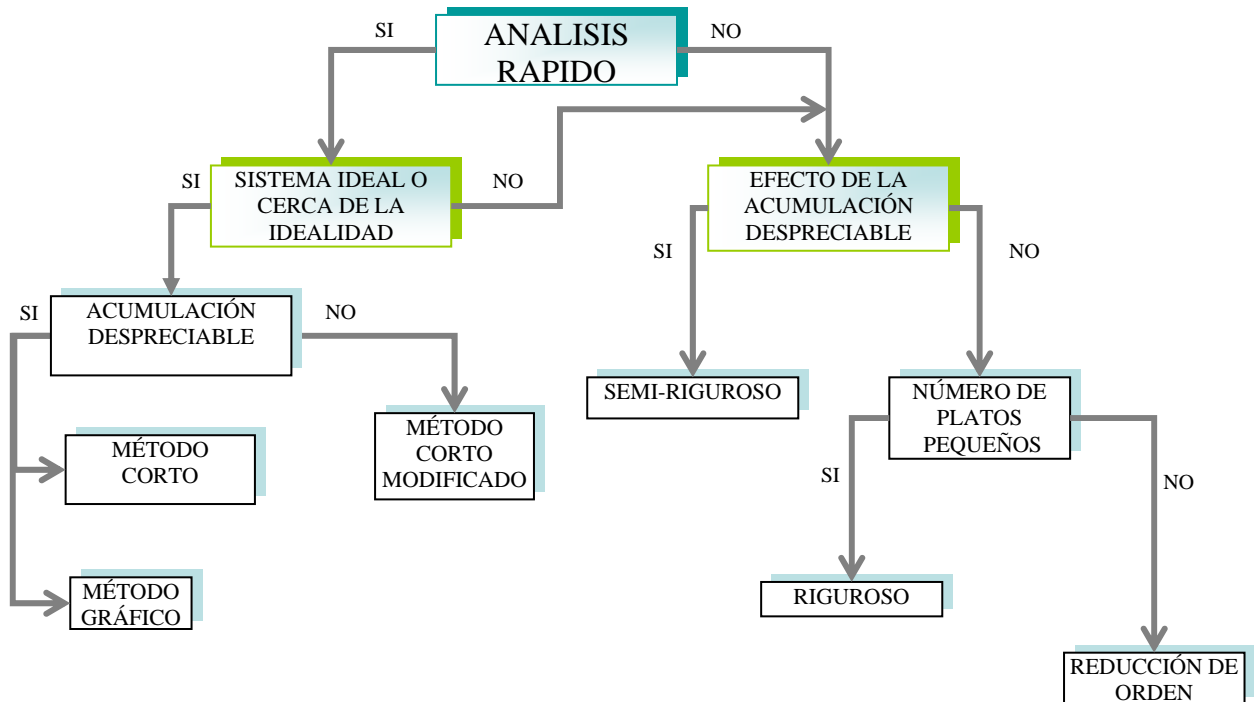


Figura 2.1 Lineamientos para el uso de los modelos de solución de la dinámica de una columna de destilación discontinua.

Entonces, siguiendo los lineamientos presentados en esta Figura 2.1 el modelo matemático de la columna que se desarrolla en el siguiente capítulo es del tipo riguroso, considerando que el modelo no es utilizado para un análisis rápido, que se utiliza un número pequeño de platos y que el efecto de la acumulación no se desprecia.

3 MODELO MATEMATICO

En este capítulo se describen los balances de materia y energía que involucran el comportamiento dinámico de una columna de destilación discontinua multicomponente. Parte de la obtención de las ecuaciones del modelo y del análisis que aquí se muestra siguen los desarrollos originales de Distefano (1968). Para este desarrollo se considera acumulación de vapor despreciable, operación adiabática y platos teóricos (Diwekar, 1996).

Las relaciones de equilibrio, entalpía y entropía para cada etapa, para el calderín y para el condensador-tanque de reflujo son obtenidas utilizando conceptos de la termodinámica. En específico, los datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) para las mezclas utilizadas en este trabajo, una mezcla de alcoholes y tres mezclas de hidrocarburos, han sido obtenidos de la colección de datos de equilibrio líquido-vapor publicados por DECHEMA y comparados con los resultados obtenidos mediante la ecuación de estado cúbica Soave-Redlich-Kwong (SRK). Esto debido a que esta ecuación de estado conduce a mejores resultados en la predicción de las propiedades termodinámicas y constante de equilibrio, para hidrocarburos, en un amplio rango de temperatura y presión (Henley y Seader, 1998) y se ajusta adecuadamente a los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor para la mezcla de alcoholes referida (Furlonge y col., 1999).

3.1 Obtención del Modelo

Para el desarrollo de las expresiones matemáticas que describen el modelo del proceso de la destilación por lotes, mostrado en la Figura 3.1, se consideran tres secciones en la columna de destilación discontinua: calderín, columna y condensador-tanque de reflujo. Una representación del calderín e inicio de la columna de destilación se presenta en la Figura 3.2. Se han considerado tres secciones para la columna de platos (Figura 3.3), las cuales son: Plato del fondo (Plato 1), platos intermedios (Plato 2 hasta plato $N-1$) y Plato del domo (Plato N).

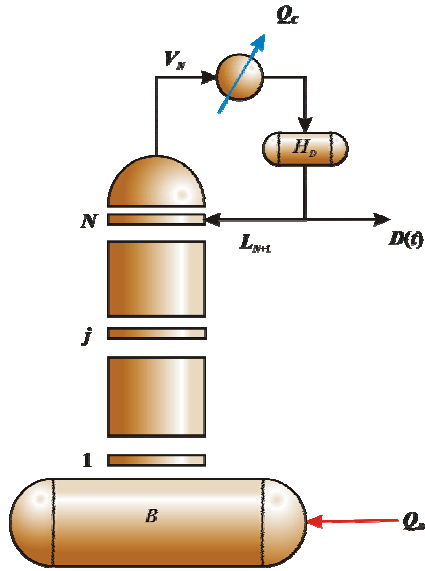


Figura 3.1 Esquema de un proceso de destilación discontinua.

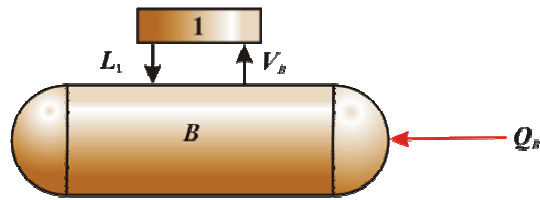


Figura 3.2 Esquema de los fondos de la columna de destilación por lotes.

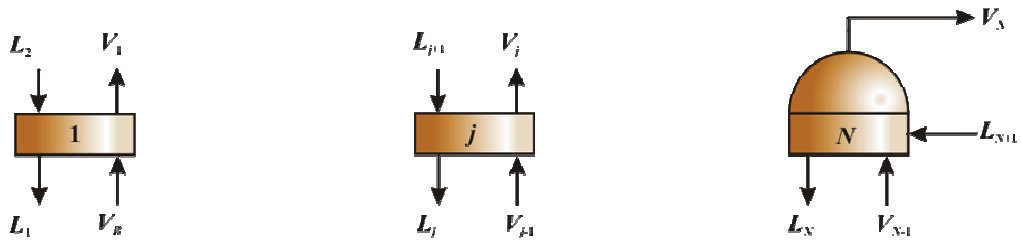


Figura 3.3 Esquema de los flujos en las etapas de equilibrio. Los subíndices 1, j y N representan el plato del que proviene la corriente.

3.1.1 Balances de Materia

En una destilación discontinua, la composición a lo largo del proceso cambia a medida que transcurre el tiempo, esto es conocido como comportamiento dinámico. Por tanto, la contabilidad de la materia a lo largo del proceso debe hacerse en forma diferencial, lo cual introduce la necesidad de resolver sistemas de ecuaciones diferenciales.

Los trabajos de Meadows (1963) y de Distefano (1968) se consideran como los primeros reportados en la literatura del modelado la dinámica de una columna de destilación discontinua para mezclas multicomponentes. Otros trabajos en el mismo sentido han sido los de Domenech y Enjalbert (1974), de Diwekar (1988), de Diwekar y Madhavan (1991), de Furlonge y col. (1999) y de Venkateswarlu y Avantika (2001).

Balance de materia en el domo

Se define la relación de reflujo de líquido en el domo, R_t , como;

$$R_t = \frac{L_{N+1}}{\frac{dD}{dt}} = \frac{L_{N+1}}{D_t} \quad ; \quad D_t = \frac{dD}{dt} \quad (3.1)$$

En esta ecuación (3.1) el término L_{N+1} es el flujo de líquido a la temperatura de ebullición, que es regresada a la columna por el domo, conocido como reflujo. La expresión $\frac{dD}{dt}$ ó D_t es el flujo de destilado, el cual puede ser constante considerando flujo de vapor constante a través de la columna o en el domo y una política de operación a reflujo constante. Si la política de operación es a reflujo variable manteniendo el flujo de vapor constante o, si el flujo de vapor es variable manteniendo la política de reflujo constante, entonces, la expresión $\frac{dD}{dt}$ ó D_t representa que el flujo de destilado es una cantidad variable.

El balance de materia sobre el tanque de reflujo viene dada por:

$$\frac{dH_D}{dt} = V_N - L_{N+1} - D_t \quad (3.2)$$

En esta expresión se establece que la variación de la acumulación en el condensador-tanque de reflujo en cada instante es consecuencia de la diferencia entre los flujos de entrada (V_N) y los de salida (L_{N+1} y D_t). Reacomodando la ecuación (3.1) y sustituyendo en la ecuación (3.2), se tiene:

$$\frac{dH_D}{dt} = V_N - (R_t + 1)D_t \quad (3.3)$$

El balance de materia para el componente (i) en el condensador-tanque de reflujo es:

$$\frac{d(H_D x_D^{(i)})}{dt} = H_D \frac{dx_D^{(i)}}{dt} + x_D^{(i)} \frac{dH_D}{dt} = V_N y_N^{(i)} - L_{N+1} x_D^{(i)} - x_D^{(i)} D_t \quad (3.4)$$

Por supuesto, la variación del componente (i) en el condensador-tanque de reflujo esta dada por la diferencia de la cantidad de componente que entra [$V_N y_N^{(i)}$] y las cantidades de dicho componente que salen [$L_{N+1} x_D^{(i)}$ y $D_t x_D^{(i)}$].

Sustituyendo la ecuación (3.2) en la ecuación (3.4), simplificando y reacomodando, se obtiene el balance diferencial para la composición del componente (i) en el destilado:

$$\frac{dx_D^{(i)}}{dt} = \frac{V_N [y_N^{(i)} - x_D^{(i)}]}{H_D} \quad (3.5)$$

El lado izquierdo de esta ecuación (3.5) representa la variación que tiene la composición del componente (i) en el condensador-tanque de reflujo respecto al tiempo. La integración de esta expresión proporciona la concentración del componente (i) en dicho tanque de reflujo.

El balance global de materia en el proceso es:

$$\frac{dB}{dt} = -D_t \quad (3.6)$$

Esta ecuación (3.6) expresa que los cambios de materia en el calderín en cualquier tiempo son resultado del flujo de destilado que se obtiene como producto por el domo de la columna de destilación. Ahora bien, este flujo de producto D_t se obtiene realizando un balance global de materia en el domo de la columna, que al sustituirse en la ecuación (3.6) permite tener la expresión:

$$\frac{dB}{dt} = -\frac{V_N - \frac{dH_D}{dt}}{R_t + 1} \quad (3.7)$$

El balance de materia para el componente (i) en el calderín, se obtiene considerando que el cambio de dicho componente en el tiempo es consecuencia de la diferencia entre el flujo del dicho componente (i) que ingresa al calderín y el flujo que lo abandona, entonces:

$$\frac{d[Bx_B^{(i)}]}{dt} = B \frac{dx_B^{(i)}}{dt} + x_B^{(i)} \frac{dB}{dt} = L_1 x_1^{(i)} - V_B y_B^{(i)} \quad (3.8)$$

Sustituyendo la ecuación (3.6) en la ecuación (3.8) y despejando, resulta una expresión que representa los cambios de concentración del componente (i) en el calderín respecto al tiempo:

$$\frac{dx_B^{(i)}}{dt} = \frac{1}{B} \{L_1 x_1^{(i)} - V_B y_B^{(i)} + x_B^{(i)} D_t\} \quad (3.9)$$

Además, la cantidad acumulada en el calderín en cualquier tiempo es calculada considerando que la alimentación (F) al proceso únicamente se introduce en el tiempo inicial y que solamente se extrae material en el destilado. Entonces, la acumulación (B) en todo tiempo es igual a la diferencia entre la cantidad de la mezcla alimentada y las cantidades acumuladas en los platos y condensador-tanque de reflujo, así como el producto acumulado:

$$B = F - H_D - \sum_{n=1}^N H_n - \int_0^{t_f} D_t dt \quad (3.10)$$

donde:

$$\int_0^{t_f} D_t dt = \text{Destilado acumulado (moles)}$$

Continuando con la obtención de las ecuaciones del modelo de la columna de destilación discontinua se realiza el balance de materia para el componente (i) en los platos y en consideración a la nomenclatura utilizada, se reitera que el desarrollo se presenta considerando el fondo, la sección intermedia y el domo:

Plato 1 (Fondo):

La variación de la acumulación de líquido respecto al tiempo en el plato inferior de la columna de destilación discontinua esta dada por la diferencia entre los flujos que llegan y los que abandonan el plato, es decir:

$$\frac{dH_1}{dt} = L_2 + V_B - L_1 - V_1 \quad (3.11)$$

Ahora bien, la variación del componente (i) esta dada por las diferencias entre las cantidades del componente que llegan al plato a través de los flujos del líquido de la etapa inmediata superior (2) y del vapor proveniente del calderín (B) y los flujos de líquido y vapor que lo abandonan, es decir:

$$\frac{d(H_1 x_1^{(i)})}{dt} = H_1 \frac{dx_1^{(i)}}{dt} + x_1^{(i)} \frac{dH_1}{dt} = L_2 x_2^{(i)} + V_B y_B^{(i)} - L_1 x_1^{(i)} - V_1 y_1^{(i)} \quad (3.12)$$

Entonces, después de realizar el reacomodo de la ecuación (3.12) se obtiene la ecuación (3.13) que expresa la variación de la concentración respecto al tiempo en el plato 1. La integración de

dicha ecuación proporciona la concentración del componente (i) en el plato 1 en el tiempo deseado.

$$\frac{dx_1^{(i)}}{dt} = \frac{1}{H_1} \left\{ L_2 x_2^{(i)} + V_B y_B^{(i)} - L_1 x_1^{(i)} - V_1 y_1^{(i)} - x_1^{(i)} \frac{dH_1}{dt} \right\} \quad (3.13)$$

Plato intermedio j ($j = 2, 3, \dots, N-1$):

De igual forma que en la primera etapa de separación, para cualquiera de las etapas de separación intermedia (j), la variación de la acumulación de líquido respecto al tiempo esta dada por la diferencia entre los flujos que llegan y los que abandonan el plato, sólo que ahora estos flujos provienen de otros platos. El balance de materia es:

$$\frac{dH_j}{dt} = L_{j+1} + V_{j-1} - L_j - V_j \quad (3.14)$$

La variación de materia respecto al tiempo para el componente (i) en la misma etapa (j) esta dada por la diferencia entre las cantidades del componente que llegan al plato y las que lo abandonan.

$$\frac{d(H_j x_j^{(i)})}{dt} = H_j \frac{dx_j^{(i)}}{dt} + x_j^{(i)} \frac{dH_j}{dt} = L_{j+1} x_{j+1}^{(i)} + V_{j-1} y_{j-1}^{(i)} - L_j x_j^{(i)} - V_j y_j^{(i)} \quad (3.15)$$

Reacomodando la ecuación (3.15) se obtiene la variación del componente (i) respecto al tiempo en la etapa (j), obteniéndose la ecuación (3.16) y la integración de esta ecuación (3.16) proporciona la concentración de dicho componente en la etapa y tiempo deseado.

$$\frac{dx_j^{(i)}}{dt} = \frac{1}{H_j} \left\{ L_{j+1} x_{j+1}^{(i)} + V_{j-1} y_{j-1}^{(i)} - L_j x_j^{(i)} - V_j y_j^{(i)} - x_j^{(i)} \frac{dH_j}{dt} \right\} \quad (3.16)$$

Plato N (último):

Para completar el sistema de ecuaciones que describen el comportamiento de la concentración en la columna, se encuentra la variación de la acumulación respecto al tiempo en el último plato de forma semejante a lo expresado para las otras etapas, pero considerando que el flujo que ingresa es el reflujo, entonces:

$$\frac{dH_N}{dt} = L_{N+1} + V_{N-1} - L_N - V_N \quad (3.17)$$

De igual manera, la variación de la cantidad de componente (*i*) en el tiempo esta dada por la diferencia entre la cantidad del componente que ingresa a la etapa y la que lo abandona, es decir:

$$\frac{d(H_N x_N^{(i)})}{dt} = H_N \frac{dx_N^{(i)}}{dt} + x_N^{(i)} \frac{dH_N}{dt} = L_{N+1} x_{N+1}^{(i)} + V_{N-1} y_{N-1}^{(i)} - L_N x_N^{(i)} - V_N y_N^{(i)} \quad (3.18)$$

Un reacomodo en esta ecuación (3.18) permite obtener la variación de la concentración del componente (*i*) respecto al tiempo, lo cual se encuentra expresado en la ecuación (3.19), y la integración de esta ecuación (3.19) permite conocer la concentración de dicho componente (*i*) en el tiempo deseado.

$$\frac{dx_N^{(i)}}{dt} = \frac{1}{H_N} \left\{ L_{N+1} x_{N+1}^{(i)} + V_{N-1} y_{N-1}^{(i)} - L_N x_N^{(i)} - V_N y_N^{(i)} - x_N^{(i)} \frac{dH_N}{dt} \right\} \quad (3.19)$$

Como ya se ha mencionado, el sistema de ecuaciones diferenciales (3.5), (3.9), (3.13), (3.16) y (3.19) representan las variaciones de las composiciones respecto al tiempo en cada etapa, las cuales están sujetas a condiciones de equilibrio líquido-vapor, es decir:

$$K_j^{(i)} = f(x_j^{(i)}, y_j^i, T_j, P_j) \quad ; \quad j = B, 1, 2, \dots, N \quad (3.20)$$

$$y_j^{(i)} = K_j^{(i)} x_j^{(i)} \quad ; \quad j = B, 1, 2, \dots, N \quad (3.21)$$

y cumplir con:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_j^{(i)} = 1 \quad (3.22)$$

$$\sum_{i=1}^{nc} y_j^{(i)} = 1 \quad (3.23)$$

Ahora bien, la acumulación de líquido en los platos y en el condensador-tanque de reflujo, puede ser calculada dependiendo de las consideraciones realizadas. En este trabajo donde se ha considerado que la acumulación es constante, su variación respecto al tiempo es cero.

3.1.2 Balances de Energía y Cálculo de los Flujos Másicos

Para el cálculo de los flujos másicos del proceso en una destilación discontinua se pueden hacer las siguientes consideraciones:

1. Suministro de energía calorífica por los fondos de forma constante: El cálculo de los flujos másicos en la columna de destilación considera que la relación de reflujo (R_r) es una cantidad conocida.
2. Suministro de energía calorífica por los fondos de forma variable: El cálculo considera que la relación de reflujo (R_r) ó la cantidad de producto que se obtiene es una cantidad conocida.

Distefano (1968) presenta los balances de energía y la obtención de las ecuaciones para el cálculo de los flujos másicos considerando ambos suministros de energía, constante y variable. Sadotomo y Miyahara (1983) presentan los balances de energía y la obtención de las ecuaciones para el cálculo de los flujos másicos considerando el suministro de energía constante. Tales desarrollos son presentados a continuación (secciones 3.1.2.1 y 3.1.2.2) considerando que “ T ” representa la entalpía del líquido y “ J ” la entalpía de la fase gaseosa.

3.1.2.1 Cálculo de los Flujos Másicos a Calor Constante

El balance global de energía del proceso de destilación discontinua, considerando que no existe intercambio de energía con el medio ambiente, $Q_0 = 0$, que la cantidad de energía calorífica instantánea suministrada en el calderín es Q_B , que la cantidad de energía instantánea eliminada en el condensador es Q_C y que la cantidad de energía que abandona el proceso a través del producto instantáneo es $I_D D_t$, es:

$$Q_B - Q_C - I_D D_t = \sum_{k=1}^N \frac{d(H_k I_k)}{dt} + \frac{d(H_D I_D)}{dt} + \frac{d(BI_B)}{dt} \quad (3.24)$$

Esta ecuación (3.24) muestra que los cambios en la energía del sistema son consecuencia de la diferencia entre la energía que es introducida al sistema y la que lo abandona. Por supuesto, los cambios de energía del sistema consideran las variaciones que se presentan en el calderín, los platos y el tanque de reflujo.

Por otra parte, la variación de la energía en el condensador-tanque de reflujo también es una consecuencia de la energía que llega mediante los flujos y los que lo abandonan. Entonces, si se considera que existe una envolvente superior que delimita toda la sección superior de la columna, el balance de energía proporciona la siguiente expresión:

$$\frac{d(H_D I_D)}{dt} = H_D \frac{dI_D}{dt} + I_D \frac{dH_D}{dt} = V_N J_N - Q_C - L_{N+1} I_D - I_D D_t \quad (3.25)$$

Para encontrar el destilado D_t se despeja Q_C de esta ecuación (3.25) y la expresión resultante se sustituye en la ecuación (3.24), de esta manera se obtiene:

$$D_t = \frac{Q_B - J_N \frac{dH_D}{dt} - \sum_{k=1}^N \frac{d(H_k I_k)}{dt} - \frac{d(BI_B)}{dt}}{(R_t + 1)J_N - R_t I_D} \quad (3.26)$$

Por otro lado, para encontrar el flujo de líquido en cada una de las etapas de la columna se realiza un balance de energía en una envolvente desde el calderín y hasta el plato j :

$$Q_B + L_j I_j - V_{j-1} J_{j-1} = \sum_{k=1}^{j-1} \frac{d(H_k I_k)}{dt} + \frac{d(BI_B)}{dt} \quad (3.27)$$

además, considerando una envolvente desde el domo y hasta el plato j , el balance de materia que se obtiene es:

$$V_{j-1} = L_j + D_t + \sum_{k=j}^N \frac{dH_k}{dt} + \frac{dH_D}{dt} \quad (3.28)$$

En esta ecuación (3.28) se observa que la variación de la acumulación respecto al tiempo de las etapas contempladas en la envolvente es consecuencia de la diferencia de los flujos que entran y salen en dicha envolvente. Por último, se sustituye la ecuación (3.28) en la ecuación (3.27) y se simplifica para obtener el flujo de líquido L_j :

$$L_j = \frac{Q_B + \sum_{k=j}^N \left(J_{j-1} \frac{dH_k}{dt} \right) + J_{j-1} \frac{dH_D}{dt} - (J_{j-1} - I_B) D_t - \sum_{k=1}^{j-1} \frac{d(H_k I_k)}{dt} - B \frac{dI_B}{dt}}{J_{j-1} - I_j} \quad (3.29)$$

3.1.2.2 Cálculo de los Flujos Másicos a Calor Variable

A diferencia del apartado anterior, ahora el cálculo de los flujos másicos parte del balance de energía para alguna de las etapas, denominada de forma general como j . Entonces, la variación de la energía para esta etapa j esta dada por:

$$\frac{d(H_j I_j)}{dt} = H_j \frac{dI_j}{dt} + I_j \frac{dH_j}{dt} = L_{j+1} I_{j+1} + V_{j-1} J_{j-1} - L_j I_j - V_j J_j \quad (3.30)$$

Esta expresión considera que la variación de la energía es consecuencia de la diferencia entre los flujos energéticos que llegan al plato y los que la abandonan. Ahora bien, para encontrar el flujo de vapor se sustituye la ecuación (3.14) en esta ecuación (3.30) y simplificando y reacomodando los términos se obtiene la siguiente ecuación:

$$V_{j-1} = \frac{1}{J_{j-1} - I_j} \left[V_j (J_j - I_j) - L_{j+1} (I_{j+1} - I_j) + H_j \frac{dI_j}{dt} \right] \quad (3.31)$$

La ecuación (3.31) que permite calcular el flujo de vapor que llega de la etapa inferior. Para encontrar el flujo de líquido que abandona el plato se despeja la ecuación (3.14) con respecto a L_j , esto permite obtener:

$$L_j = L_{j+1} + V_{j-1} - V_j - \frac{dH_j}{dt} \quad (3.32)$$

Con estos valores la cantidad de calor requerido en el calderín puede ser calculada considerando el balance de energía, del cual después de reacomodar y despejar se obtiene la siguiente ecuación:

$$Q_B = V_B (J_B - I_B) - L_1 (I_1 - I_B) + B \left(\frac{dI_B}{dt} \right) \quad (3.33)$$

Las derivadas que involucran a la acumulación y a la entalpía pueden ser reemplazadas por aproximaciones numéricas a través de diferencias finitas (Distefano, 1968; Sadotomo y Miyahara, 1983; Diwekar, 1996). Estas aproximaciones pueden ser realizadas debido a que se considera que los flujos son mucho más grandes que los cambios de la entalpía o las acumulaciones, sin embargo, si estos cambios son significativos dentro del proceso se deben utilizar las ecuaciones diferenciales (Distefano, 1968; Diwekar, 1996).

3.1.3 Cálculo de las Propiedades Termodinámicas

Para concluir con el desarrollo del modelo, ahora hay que encontrar las propiedades termodinámicas entalpía y entropía necesarias en el cálculo de los flujos en la columna. Para ello y de acuerdo a lo expuesto en el inicio de este capítulo, se recurre a la utilización de la ecuación de estado SRK y al concepto de función termodinámica residual. Una función termodinámica residual esta definida como la diferencia entre su valor real y su valor como gas ideal a la misma temperatura y presión (Smith y col., 1997), es decir:

$$M^R = M - M^{gi} \quad (3.34)$$

Lo que expresado en función de la entalpía es:

$$\begin{aligned} J &= J^R + J^{gi} \\ I &= I^R + I^{gi} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Ahora bien, la utilización de la ecuación SRK para encontrar la entalpía residual para la mezcla, proporciona la siguiente expresión (Walas, 1985):

$$\begin{aligned} J^R &= R_g T \left\{ 1 - Z + \frac{1}{b_m R_g T} [(a\alpha)_m + D_V] \ln \left(1 + \frac{b_m}{V} \right) \right\} \\ I^R &= R_g T \left\{ 1 - Z + \frac{1}{b_m R_g T} [(a\alpha)_m + D_L] \ln \left(1 + \frac{b_m}{V} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3.36)$$

donde:

$$\begin{aligned} D_V &= \sum_i \sum_j y_i y_j M_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i} \sqrt{a_j T_{r_j}} \\ D_L &= \sum_i \sum_j x_i x_j M_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i} \sqrt{a_j T_{r_j}} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Para una mezcla de gases ideales, la entalpía se determina mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
J^{gi} &= \sum_i y_i J_i^{gi} \\
I^{gi} &= \sum_i x_i J_i^{gi}
\end{aligned}
\tag{3.32}$$

donde la entalpía de cada uno de los componentes J_i^{gi} es igual a $\int_{T_{ref}}^T C_p^{gi} dT$ y puesto que la capacidad calorífica del gas ideal C_p^{gi} depende únicamente de la temperatura, entonces puede ser calculada mediante alguna de sus expresiones polinomiales en función de la temperatura.

Para la entropía residual, Walas (1985) presenta una expresión derivada de la ecuación de SRK.

$$\begin{aligned}
S_x^R &= -R_g \ln \left[Z \left(1 - \frac{b_m}{V} \right) \right] + \frac{D_L}{b_m T} \ln \left(1 + \frac{b_m}{V} \right) \\
S_y^R &= -R_g \ln \left[Z \left(1 - \frac{b_m}{V} \right) \right] + \frac{D_V}{b_m T} \ln \left(1 + \frac{b_m}{V} \right)
\end{aligned}
\tag{3.38}$$

De acuerdo con el concepto de propiedad residual, ecuación (3.34), se despeja el valor de la entropía para cada una de las fases ($x = \text{líquido}$; $y = \text{vapor}$):

$$\begin{aligned}
S_x &= S_x^{gi} + S_x^R \\
S_y &= S_y^{gi} + S_y^R
\end{aligned}
\tag{3.39}$$

siendo:

$$\begin{aligned}
S_x^{gi} &= \sum_i x_i S_0^{gi} - R_g \sum_i x_i \ln x_i \\
S_y^{gi} &= \sum_i y_i S_0^{gi} - R_g \sum_i y_i \ln y_i
\end{aligned}
\tag{3.40}$$

$$S_0^{gi} = \int_{T_{ref}}^T C_p^{gi} \frac{dT}{T} - R_g \ln \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)
\tag{3.41}$$

donde P_{ref} es la presión de referencia.

3.1.3.1 Cálculo de la Disponibilidad y Eficiencia Termodinámica del Proceso

Con la finalidad de realizar un análisis de la disponibilidad de la energía en la destilación discontinua y obtener una expresión para la eficiencia termodinámica se utilizan la primera y segunda ley de la termodinámica. En primera instancia se realiza el balance general de energía del proceso descrito en la Figura 3.4 considerando que el proceso puede tener intercambio de energía con el medio ambiente (Seider y col., 1999). De acuerdo con lo expresado en el Capítulo 2 en las consideraciones para la acumulación, en la obtención de los balances de entalpía y entropía se ha despreciado la acumulación de vapor.

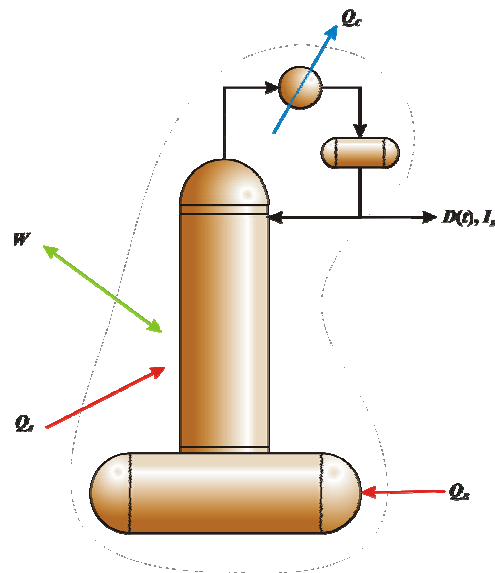


Figura 3.4. Volumen de control para el proceso discontinuo.

Entonces, considerando que en el proceso no se realiza trabajo de árbol alguno, el balance de energía del sistema que se obtiene es:

$$Q_0 + Q_B - Q_C - I_D D_t = \frac{d(BI_B)}{dt} + \sum_{k=1}^N \frac{d(H_k I_k)}{dt} + \frac{d(H_D I_D)}{dt} \quad (3.42)$$

donde, el término izquierdo de esta ecuación (3.42) representa la diferencia entre los flujos de la energía calorífica que entra y la que abandona el sistema, mientras que el término derecho de la ecuación es el cambio de la energía total del sistema mostrado en la Figura 3.4 con respecto al tiempo, entonces, dicho término puede ser representado como:

$$\frac{d(mI)_{sist}}{dt} = \frac{d(BI_B)}{dt} + \sum_{k=1}^N \frac{d(H_k I_k)}{dt} + \frac{d(H_D I_D)}{dt} \quad (3.43)$$

Lo que permite que la ecuación (3.42) puede expresarse de forma general como:

$$\frac{d(mI)_{sist}}{dt} = Q_0 + Q_B - Q_C - I_D D_t \quad (3.44)$$

Por otra parte, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica y considerando que el balance de entropía en el mismo proceso es:

$$\frac{d(mS)_{sist}}{dt} = \frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_B}{T_B} - \frac{Q_C}{T_C} - S_D D_t + dS_{irr} \quad (3.45)$$

donde el término de la izquierda de esta ecuación (3.45) es el cambio de la entropía del sistema respecto al tiempo y, en el lado derecho $S_D D_t$ es el flujo de entropía que abandona el sistema a través del producto, $-Q_0/T_0$ es la tasa de decrecimiento de la entropía de los alrededores cuando se transfiere calor, a T_0 , desde el mismo hasta el sistema, $-Q_B/T_B$ es la tasa de decrecimiento de la entropía en el calderín, a T_B , $-Q_C/T_C$ es la tasa de decrecimiento de la entropía en el condensador, a T_C , y dS_{irr} es el cambio de la entropía del universo debido al proceso. Multiplicando por T_0 la ecuación (3.45):

$$\frac{d(mT_0 S)_{sist}}{dt} = Q_0 + \frac{T_0}{T_B} Q_B - \frac{T_0}{T_C} Q_C - T_0 S_D D_t + T_0 dS_{irr} \quad (3.46)$$

La combinación de las ecuaciones (3.44) y (3.46) permite eliminar el término de calor, Q_0 , de forma que:

$$\frac{d[m(I - T_0 S)]_{sist}}{dt} = \left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right) Q_B - \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) Q_C - (I - T_0 S)_D D_t - T_0 dS_{irr} \quad (3.47)$$

En esta ecuación (3.42) se obtiene el término $I - T_0 S$, el cual de acuerdo con Henley y Seader (1998) se conoce como *función de disponibilidad*, \mathcal{B} , cuya diferencia con la disponibilidad, definida en el Capítulo 2, radica en que puede estar referenciada a cualquier estado. Introduciendo la función de disponibilidad se tiene que:

$$\frac{d(m\mathcal{B})_{sist}}{dt} = \left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right) Q_B - \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) Q_C - \mathcal{B}_D D_t - T_0 dS_{irr} \quad (3.48)$$

Las derivadas de esta ecuación (3.48) pueden ser aproximadas mediante un procedimiento de diferenciación numérica, por lo que considerando un intervalo de tiempo muy pequeño se tiene:

$$\frac{\Delta(m\mathcal{B})_{sist}}{\Delta t} = \left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right) Q_B - \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) Q_C - \mathcal{B}_D D_t - T_0 \Delta S_{irr} \quad (3.49)$$

Considerando que el trabajo perdido debido a las irreversibilidades del sistema es $LW = T_0 \Delta S_{irr}$, sustituyendo y despejando en la ecuación (3.49) se obtiene la expresión:

$$LW = \left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right) Q_B - \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) Q_C - \mathcal{B}_D D_t - \frac{\Delta(m\mathcal{B})_{sist}}{\Delta t} \quad (3.50)$$

Ahora bien, los términos donde interviene el calor (Q_B y Q_C) corresponden al trabajo equivalente que podría generarse desde un reservorio de calor a una temperatura dada (T_B y T_C) hacia una máquina térmica reversible que evacua desde un medio infinito a T_0 (Henley y

Seader, 1998). Entonces, el primer término del lado derecho de la ecuación (3.50) representa el trabajo suministrado al proceso, el segundo término representa el trabajo que es extraído por el condensador y el tercer término representa el trabajo que se extrae con el flujo de producción. Por tanto, el trabajo neto o trabajo total que puede consumirse en el proceso de separación es:

$$(-W_{neto}) = \left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right) Q_B - \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) Q_C - \mathcal{B}_D D_t \quad (3.51)$$

Entonces, al sustituir esta ecuación (3.51) en la ecuación (3.50) se obtiene una expresión para el consumo de trabajo neto del sistema que considera las pérdidas de trabajo y los cambios en la disponibilidad:

$$(-W_{neto}) = LW + \frac{\Delta(m\mathcal{B})_{sist}}{\Delta t} \quad (3.52)$$

De acuerdo a la ecuación (2.1) la eficiencia termodinámica puntual del proceso es:

$$\eta(t) = \frac{-\frac{\Delta(m\mathcal{B})_{sist}}{\Delta t}}{W_{neto}} \quad (3.53)$$

3.2 Grados de Libertad del Sistema

El sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas que conforman el modelo de la columna de destilación discontinua [desde la ecuación (3.1) hasta la ecuación (3.23)] incluye cierto número de variables que deben ser calculadas y otras que deben ser fijadas para que el sistema pueda ser resuelto. Cuando a las variables se les puede proporcionar valores directos son conocidas como grados de libertad. Se considera (Henley y Seader, 1998) que cada corriente de n componentes tiene asociada $n + 3$ variables, que son: Fracciones molares de la corriente, flujo molar, temperatura y presión. En la Tabla 3.1 se muestra el análisis de los grados de

libertad para el proceso de destilación discontinua, considerando que la mezcla inicial es alimentada por el domo de la columna, que el tiempo total de producción esta dividido en t partes iguales y que en el tiempo inicial se conoce la composición y cantidad de mezcla alimentada. También en este análisis de grados de libertad no se ha considerado como variable a la acumulación de líquido en cada uno de los platos y en el tanque de reflujo.

TABLA 3.1 Análisis de los grados de libertad para el proceso de destilación discontinua alimentando desde el domo.

Localización	Descripción	Variable	Cantidad
General			
	Número de Platos	N	1
	Criterio de Terminación	t_f	1
		Total	2
Condensador			
	Flujo de Líquido	L_C	t
	Composición del Líquido	$x_C^{(i)}$	$n \times t$
	Temperatura	T_C	t
	Presión	P_C	t
	Calor eliminado	Q_C	t
		Total	$n \times t + 4t$
Tanque de Reflujo			
	Flujo de Líquido	L_D	t
	Composición del Líquido	$x_D^{(i)}$	$n \times (t-1)$
	Temperatura	T_D	t
	Presión	P_D	t
		Total	$n \times t + 3t - n$
Divisor			
	Destilado	D	t
	Composición del Líquido	$x_D^{(i)}$	$n \times (t-1)$
	Temperatura	T_D	t
	Presión	P_D	t
	Reflujo	L_{N+1}	t
	Composición del Líquido	$x_D^{(i)}$	$n \times (t-1)$
	Temperatura	T_D	t
	Presión	P_D	t
		Total	$2n \times t + 6t - 2n$
Columna			
	Flujo de Vapor	V_j	$N \times t$
	Composición del Vapor	$y_j^{(i)}$	$n \times N \times t$
	Temperatura	T_j	$N \times t$
	Presión	P_j	$N \times t$
	Flujo de Líquido	L_j	$N \times t$
	Composición del Líquido	$x_j^{(i)}$	$n \times N \times (t-1)$
	Temperatura	T_j	$N \times t$

	Presión	P_j	$N \times t$
		Total	$2n \times N \times t + 6 N \times t - n \times N$
Calderín			
	Flujo de Vapor	V_B	t
	Composición del Vapor	$y_B^{(i)}$	$n \times t$
	Temperatura	T_B	t
	Presión	P_B	t
	Acumulación	B	t
	Composición del líquido	$x_B^{(i)}$	$n \times (t-1)$
	Temperatura	T_B	t
	Presión	P_B	t
	Calor Alimentado	Q_B	t
		Total	$2n \times t + 7t - n$
N. VARIABLES	$20t + 6N \times t + 6n \times t + 2n \times N \times t - 4n - n \times N + 2$		
Ecuaciones			Cantidad
General	Balance Total		t
	Relación de Reflujo		t
		Total	$2t$
Condensador			
	Igualdad de composiciones		$(n-1) \times t$
	Igualdad de Flujos		t
	Balance de energía		t
	Restricción de la composición		t
	Igualdad de Temperatura		t
		Total	$n \times t + 3t$
Tanque de Reflujo			
	Diferencial de la composición en la acumulación		$(n-1) \times (t-1)$
	Diferencial de la acumulación		t
	Restricción de la composición		$t-1$
	Balance de energía		t
		Total	$n \times t + 2t - n$
Divisor			
	Igualdad de composición		$2(n-1) \times (t-1)$
	Balance de Materia		t
	Restricción de la composición		$2(t-1)$
	Igualdad de Temperatura		t
	Igualdad de Presión		t
	Balance de Energía		t
		Total	$2n \times t + 4t - 2n$
Columna			
	Diferencial de la composición del líquido		$(n-1) \times N \times (t-1)$
	Diferencial de la acumulación		$N \times t$
	Relaciones de equilibrio		$n \times N \times t$
	Restricciones de la composición		$N \times (t-1)$
	Balance de energía		$N \times t$
	Igualdad de Temperatura		$N \times t$
	Igualdad de Presión		$N \times t$

	Total	$2n \times N \times t + 4N \times t - n \times N$
<i>Calderín</i>		
	Diferencial de la composición del líquido	$(n-1) \times (t-1)$
	Restricción de la composición	$2t-1$
	Relaciones de equilibrio	$n \times t$
	Acumulación	t
	Balance de energía	t
	Total	$2n \times t + 3t - n$
Núm. de Ecuaciones	$14t + 4N \times t + 6n \times t + 2n \times N \times t - 4n - n \times N$	
F = Grados de Libertad	$2N \times t + 6t + 2$	

Por supuesto, al haberse obtenido un número de grados de libertad mayores que uno, el sistema también puede optimizarse. A manera de ejemplo, cuando el proceso trabaja a presión, flujos de vapor y relación de reflujo constantes, las variables que podemos especificar, a fin de resolver el modelo de la destilación discontinua se encuentran en las Tabla 3.2 y 3.3.

TABLA 3.2. Especificación de variables para resolver el modelo de una columna de destilación discontinua a reflujo constante.

Variable	Operación	Cantidad
Presión:	Constante	$(N+4) \times t$
Flujo de Vapor:		$(N+1) \times t$
Relación de reflujo:		t
Número de etapas:		1
Grado de Libertad*		1
Total:		$2N \times t + 6t + 2$

TABLA 3.3. Especificación de variables para resolver el modelo de una columna de destilación discontinua a reflujo variable.

Variable	Operación	Cantidad
Presión:	Constante	$(N+4) \times t$
Flujo de Vapor:		$(N+1) \times t$
Fracción molar del componente clave:		t
Número de etapas:		1
Grado de Libertad**		1
Total:		$2N \times t + 6t + 2$

El grado de libertad faltante (*) en la Tabla 3.3 se cubre de acuerdo al problema a resolver; en condiciones de reflujo total se cubre con la definición del tiempo de equilibración; en

condiciones de producción se puede considerar o el tiempo final (tiempo de producción) o la composición molar promedio deseada de producto.

El grado de libertad faltante (**) en la Tabla 3.4 se cubre en condiciones de reflujo total con la definición del tiempo de equilibración y en condiciones de producción se considera el tiempo final (tiempo de producción).

4 ESTRATEGIA DE SOLUCIÓN AL MODELO MATEMÁTICO

Después de definir el modelo matemático del proceso de destilación discontinua, se considerará una estrategia que permita resolverlo y efectuar la experimentación numérica (simulación). Todo encaminado a obtener elementos para realizar los análisis respectivos del comportamiento virtual del proceso, la disponibilidad y la eficiencia termodinámica del mismo. En este capítulo se proporcionan las simplificaciones y restricciones aplicadas al modelo matemático. Los componentes “puros” son obtenidos como producto en el orden de incremento en el punto de ebullición. A cada período de producción se le conoce como corte principal; durante la transición entre la obtención de un producto y otro, se forma una fracción intermedia fuera de especificaciones conocida como corte de “desecho”, que puede ser utilizada en otra separación para recuperar los componentes de dicha fracción desechada. En columnas de alta eficiencia estos cortes de desecho son pequeños y aproximadamente binarios (Stichlmair y Fair, 1998).

A manera de ejemplo, la solución al modelo matemático se realiza considerando el primer corte de la separación de una mezcla Metanol/Etanol/*n*-Propanol (MEP) y se analizan los resultados. El proceso de separación completo se presentará en el siguiente capítulo.

4.1 Estrategia de Solución

La complejidad de las mezclas, el número de etapas utilizadas en la columna de separación, la forma de calcular las propiedades termodinámicas del sistema y la existencia de procesos iterativos en la solución del modelo desarrollado, inciden directamente en el tiempo y número de cálculos que deben realizarse. Por tanto, con la finalidad de poder utilizar tiempos de cálculo moderados se realizan las siguientes consideraciones:

1. Alimentación a la temperatura de saturación. Se considera que la carga es precalentada hasta su punto de ebullición antes de ser introducida en el proceso, por tanto, el calor que es alimentado por los fondos sólo es utilizado para el cambio de fase sin incrementar la temperatura de la mezcla.
2. Carga de la alimentación por el domo para que, en el tiempo inicial, el tanque de reflujo, cada una de las etapas y el calderín, cuenten con líquido de las mismas características. Lo anterior proporciona las condiciones iniciales para la solución del sistema de ecuaciones $[x_{D,0}^{(i)} = x_{j,0}^{(i)} = x_{B,0}^{(i)} = z_F^{(i)}]$.
3. Acumulación de vapor despreciable en cada etapa.
4. Acumulación de líquido conocida en cada etapa y en el tanque de reflujo.
5. Platos teóricos.
6. Presión de operación constante ($\Delta P = 0$).
7. Proceso adiabático, es decir, se considera que la columna esta perfectamente aislada y no existen transferencia de calor desde o hacia los alrededores.
8. Condensador total. Se considera que el intercambiador de calor ubicado en la parte superior de la columna sólo extrae calor latente pero no calor sensible, es decir, únicamente cambia a la mezcla de estado conservándola a la misma temperatura.

Con estas consideraciones, el sistema de ecuaciones algebraicas y diferenciales (DAE's) del modelo matemático de la columna de destilación discontinua que se obtiene a partir de las ecuaciones desarrolladas en el capítulo anterior es:

$$\frac{dB}{dt} = -D_t = -\frac{V}{R_t + 1} \quad (4.1)$$

$$\frac{dx_B^{(i)}}{dt} = \frac{V}{B} \left\{ x_B^{(i)} - y_B^{(i)} + \frac{L}{V} [x_1^{(i)} - x_B^{(i)}] \right\}; \quad i = 1, \dots, n \quad (4.2)$$

$$\frac{dx_j^{(i)}}{dt} = \frac{V}{H_j} \left\{ y_{j-1}^{(i)} - y_j^{(i)} + \frac{L}{V} [x_{j+1}^{(i)} - x_j^{(i)}] \right\} \quad (4.3)$$

donde:

$$\begin{aligned}
i &= 1, \dots, n \\
j &= 1, \dots, N \\
y_0^{(i)} &= y_B^{(i)} \\
x_{n+1}^{(i)} &= x_D^{(i)}
\end{aligned}$$

$$\frac{dx_D^{(i)}}{dt} = \frac{V}{H_D} \{y_n^{(i)} - x_D^{(i)}\}; \quad i = 1, \dots, n \quad (4.4)$$

y con la constante de equilibrio líquido-vapor expresada como una relación entre coeficientes de actividad obtenidos mediante la utilización de una ecuación de estado cúbica, entonces:

$$K_j^{(i)} = \frac{\hat{\phi}_j^L}{\hat{\phi}_j^V} \quad (4.5)$$

$$y_j^{(i)} = K_j^{(i)} x_j^{(i)} \quad (4.6)$$

$$\sum_{i=1}^n y_j^{(i)} = 1 \quad ; \quad \sum_{i=1}^n x_j^{(i)} = 1 \quad (4.7)$$

El cálculo del punto de burbuja se usa para obtener la temperatura de cada una de las etapas de equilibrio y la ecuación de estado cúbica (SRK) permite resolver la ecuación (4.6). El conjunto de ecuaciones diferenciales (SEDO) (4.1), (4.2), (4.3) y (4.4) son resueltas utilizando el integrador de paso variable DASSL (Brenan y col, 1989). La alimentación en el tanque de reflujo proporciona las condiciones iniciales (composiciones del líquido dentro del equipo igual a la composición de la alimentación) necesarias para la resolución.

La solución al modelo considera un primer período de operación para llevar al proceso hasta el estado estable. A este tiempo necesario para lograr la estabilización se le denomina tiempo de equilibración y consiste en tres pasos: 1) Calentamiento de la carga hasta su punto de burbuja; 2) Alimentación de la carga al proceso de forma que se tengan las acumulaciones en los platos

y condensador-tanque de reflujo; 3) Llevar la unidad hasta el estado estable utilizando reflujo total. De forma general, el proceso de separación completo consta de los siguientes pasos:

1. Llevar la columna hasta el estado estable: Después introducir la carga al proceso se alimenta energía calorífica por el calderín lo que produce que exista un flujo de vapor a través de la columna mismo que es condensado en la parte superior y regresado en su totalidad al proceso (Reflujo). A esta parte del proceso se le conoce como *Operación a Reflujo Total*.
2. Obtener el primer producto hasta alcanzar la concentración deseada: Al término de la operación a reflujo total, es decir, cuando el proceso se encuentra en estado estable, se inicia la obtención del primer producto hasta que el destilado acumulado alcance la concentración promedio deseada.
3. Remover la primera fracción intermedia: Al alcanzar la concentración promedio del primer producto deseado, se inicia la colección de la primera fracción intermedia cuya concentración esta fuera de especificaciones tanto del primer como del segundo producto. Esta colección se lleva a cabo hasta que el segundo componente de la mezcla se enriquece hasta una concentración preestablecida.
4. Obtener el segundo producto hasta alcanzar la concentración deseada: Cuando se ha alcanzado la concentración preestablecida del segundo componente de la mezcla, se inicia la colección del segundo producto hasta que se alcance la composición promedio del destilado.
5. Obtener la segunda fracción intermedia: Cuando se alcanza la concentración promedio del segundo producto deseado, se inicia la colección de la segunda fracción intermedia. Esta colección se lleva a cabo hasta que el tercer componente de la mezcla se enriquece hasta una concentración preestablecida.
6. y así sucesivamente hasta obtener en los fondos al componente más pesado.

La Figura 4.1 muestra el diagrama de flujo del procedimiento para la solución numérica del modelo matemático. En dicha figura x_{new} es la fracción molar del componente clave en el tiempo actual y x_{old} es la fracción molar del mismo componente en el tiempo anterior. ϵ es el máximo error permisible.

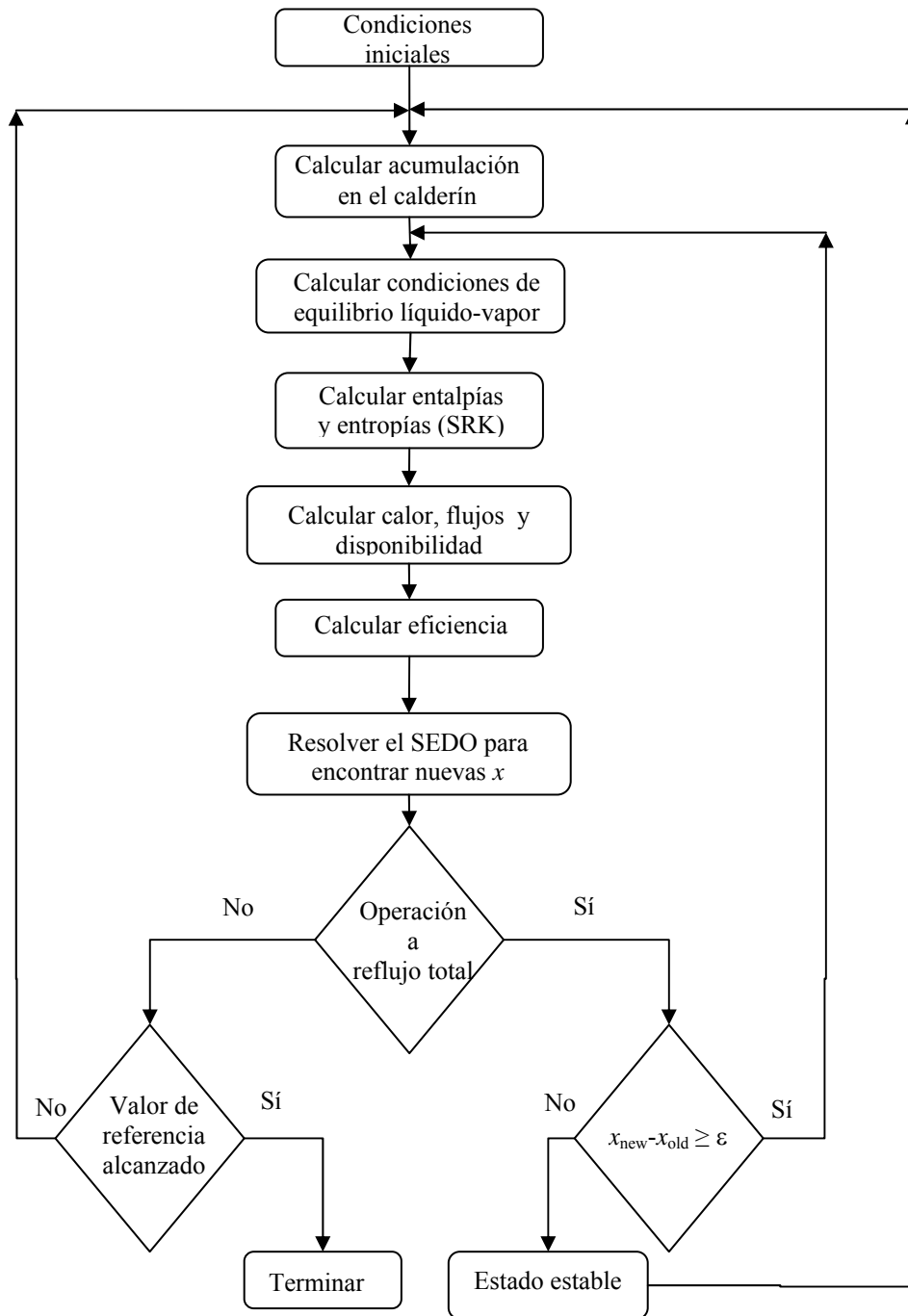


Figura 4.1. Diagrama de flujo del procedimiento de la simulación.

4.2 Consideraciones de Factibilidad

Las consideraciones que se presentan en este apartado están basadas en el trabajo original de Diwekar (1989) y la ampliación dada por Diwekar (1996). En este trabajo, sólo son considerados los modos de operación a reflujo constante y reflujo óptimo.

De forma general, el trabajo de Diwekar considera despreciable las acumulaciones de líquido y vapor. Sin embargo, la acumulación tiene un efecto significativo en el rendimiento y la pureza de los productos, principalmente cuando la relación de la acumulación respecto a la carga inicial está en un porcentaje mayor; en este sentido, la influencia de la acumulación del líquido no es tan obvia.

La acumulación de líquido puede reducir la cantidad de producto obtenida en cada corte e incrementar la cantidad de las fracciones intermedias, la cantidad de residuo, el tiempo de proceso y la cantidad total de energía necesaria para la separación (Seader y Henley, 1998; Stichlmair y Fair, 1998). En conjunto con el proceso de llevar a la columna hasta el estado estable, la acumulación permite hacer uso de una relación de *reflujo cero* en cortos períodos durante la obtención de producto, principalmente al inicio y final del proceso (Logsdon y Biegler, 1993).

Entonces, después de obtenerse los grados de libertad en el capítulo anterior (Tabla 3.1), quedan por realizar algunas consideraciones necesarias para mantener la factibilidad del diseño de la columna; es decir, se deben imponer restricciones a las variables de diseño (Tabla 3.2). Especialmente a aquellas que tienen una influencia directa entre sí, tales como, el número de etapas (N) y la relación de reflujo (R_i). Por supuesto, esto se debe a las siguientes consideraciones: Conociendo la relación de reflujo es necesario tener un número mínimo de etapas que permita alcanzar las especificaciones del producto deseado, o bien, establecido el número de etapas en la columna es necesario utilizar al menos la relación de reflujo más pequeña que también permita alcanzar las especificaciones de dicho producto.

El rango de validez de estas variables de diseño (número de etapas y relación de reflujo) depende del modo de operación del proceso (reflujo constante, variable u óptimo). Cuando el número de etapas es fijo, las regiones de factibilidad de estas relaciones de reflujo pueden ser identificadas mediante la utilización de un método corto (Diwekar, 1992) derivado de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG).

De acuerdo con Diwekar (1989), para los modos de operación a relación de reflujo constante y a reflujo óptimo, la frontera inferior (R_{MIN}) de dicha relación de reflujo esta definida como la relación de reflujo requerida para obtener la pureza del componente clave $x_D^{(k)}$ igual a la composición promedio $x_{D,prom}^{(k)}$ deseada para el número de etapas dado. Para encontrar esta frontera inferior utilizando el método corto derivado de FUG (para resolver el modelo de la columna), se efectúan los pasos contenidos en la siguiente Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Pasos para encontrar la frontera inferior de la Relación de Reflujo, R_{MIN} , que cumpla con la factibilidad de diseño.

1. Fijar el número de etapas N y las concentraciones iniciales del fondo $x_B^{(i)}$.
 2. Colocar como restricción para el componente clave en el domo, la fracción molar promedio deseada del componente clave en el producto $x_{D,prom}^{(k)}$.
 3. Suponer una relación de reflujo, R_r .
 4. Aplicar para el tiempo cero el método corto derivado de FUG lo cual permite obtener N_{min} , R_{min} , y $x_D^{(k)}$.
 5. Verificar que el componente clave en el domo alcance la concentración deseada (punto 2):
 - a. Si esto se cumple, la relación de reflujo supuesta (punto 3) es la relación de reflujo más pequeña que permite alcanzar las especificaciones deseadas.
 - b. Si esto no se cumple se repite el proceso desde el punto 3.
-

Aún cuando para estos modos de operación a reflujo constante y reflujo óptimo el límite superior de la relación de reflujo no está acotado. Para fines prácticos de este capítulo se determinará una cota superior utilizando el número mínimo de platos N_{min} calculado a condición inicial (punto 4 de la secuencia anterior).

Entonces, el valor de la relación de reflujo necesaria para alcanzar la pureza del destilado especificada con este número de etapas ($N = N_{min}$), será la relación de reflujo máxima que se utilizará.

Con la finalidad de ejemplificar la aplicación de los pasos descritos en los dos últimos párrafos, a continuación se presenta el cálculo de la frontera inferior de la relación de reflujo, R_{MIN} , que cumpla con la factibilidad del diseño y el cálculo de la cota superior para la relación de reflujo.

El ejemplo que se presenta únicamente considera un primer período o corte de producción para obtener un producto rico en el componente clave ligero en la separación de la mezcla de Metanol/Etanol/*n*-Propanol (MEP). Los datos de condición inicial y parámetros de entrada requeridos en el proceso se encuentran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Datos de condición inicial requeridos.

$B_0 =$	100 moles		Presión =	1 atm
$V =$	120 mol/h		Acumulación en platos =	1 mol
$x_{metanol} =$	0.33		Acumulación en T.R. =	1 mol
$x_{etanol} =$	0.33		Número de Platos =	10
$x_{n-propanol} =$	0.34		$\bar{x}_{D,metanol} =$	0.986

Al aplicar la secuencia de pasos descrita en la Tabla 4.1, se obtiene que la relación de reflujo más pequeña, a tiempo cero, para alcanzar la concentración molar promedio del componente clave ligero es de 7.2122. Una descripción gráfica de los resultados puede verse en la Figura 4.2.

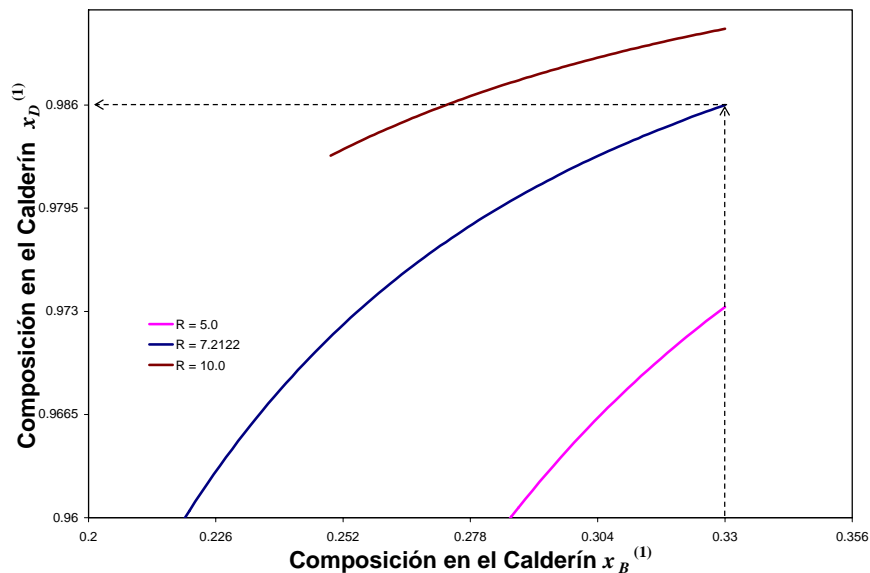


Figura 4.2. Concepto de la menor relación de reflujo (R_{MIN}) para alcanzar la fracción molar deseada de metanol en el producto, a tiempo inicial ($t = 0$).

El perfil presentado en la Figura 4.2 es obtenido utilizando el método corto modificado de FUG con el número de etapas dado y la composición inicial de la mezcla. La relación de reflujo necesaria para alcanzar la fracción molar promedio del producto deseado, en tiempo cero, es de 7.2122 y el número mínimo de etapas calculado es 9.

El diagrama de flujo para la solución del sistema mediante el método corto derivado del método Fenske-Underwood-Gilliland, considerando el modo de operación a reflujo constante se presenta en la Figura 4.3.

El algoritmo para la solución del sistema mediante el método corto desarrollado por Diwekar (1988) considerando el modo de operación a reflujo constante se presenta en la Tabla 4.3. Un desarrollo más detallado de este método se presenta en el Apéndice 1.

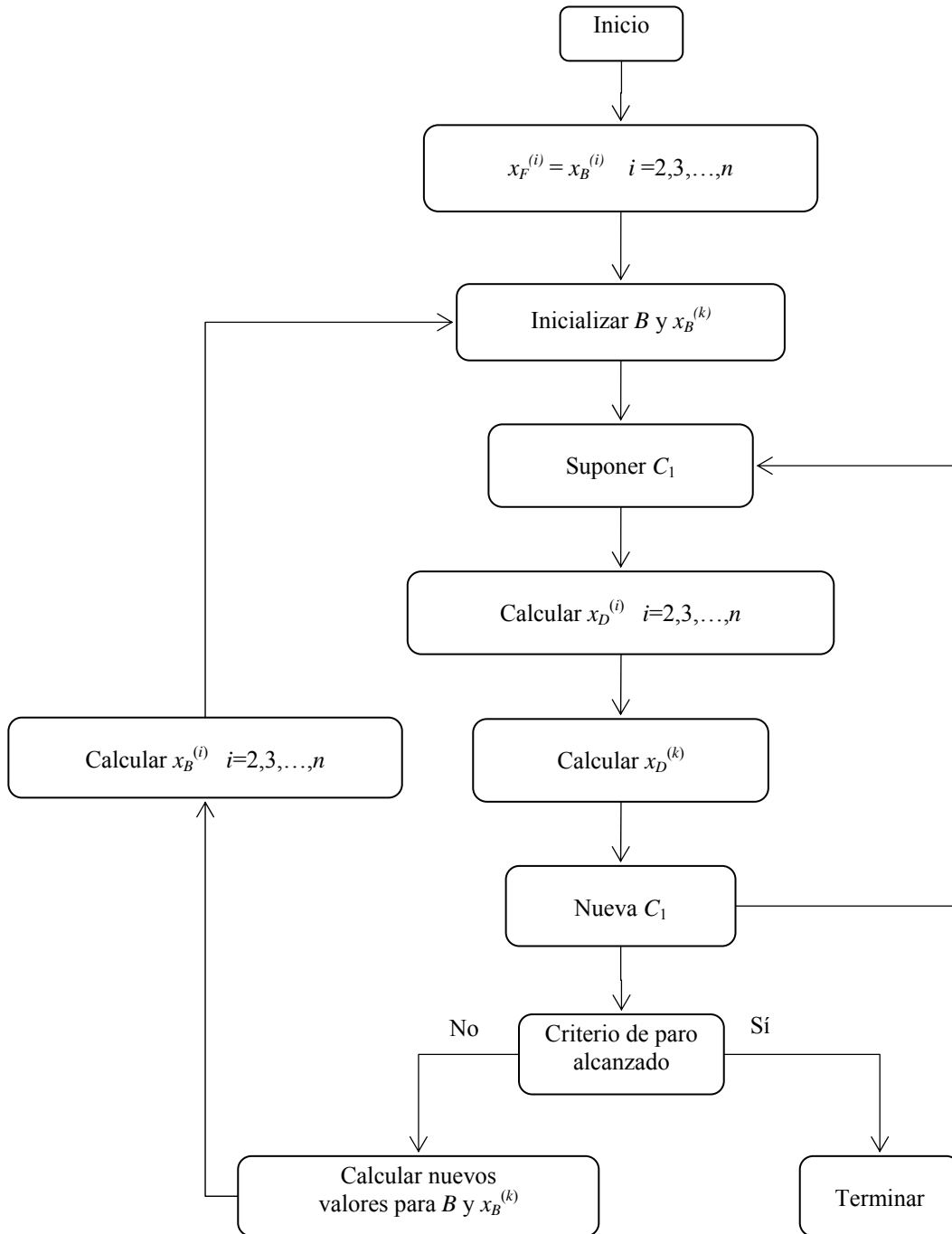


Figura 4.3 Diagrama de flujo para el método corto a reflujo constante.

Tabla 4.3 Algoritmo de solución para el método corto a reflujo constante.

1. Asignar los valores de las fracciones molares de la alimentación a las fracciones molares en el calderín: $x_B^{(i)} = x_F^{(i)}$; $i = 2, 3, \dots, n$.

2. En tiempo CERO inicializar la acumulación en el calderín (B) asignándole el valor de la cantidad de alimentación (F). En cualquier otro tiempo calcular B mediante la ecuación del balance total de materia y cuyas derivadas están expresadas en diferencias finitas:

$$B_{new} = B_{old} - \frac{V}{R+1} \Delta t$$

donde B_{new} es la acumulación en el calderín en el tiempo actual y B_{old} es la acumulación en el calderín en el tiempo anterior. Δt es el intervalo de tiempo considerado.

3. En tiempo CERO inicializar la composición del componente clave en el calderín $x_B^{(k)}$ asignándole el valor de la composición del componente clave en la alimentación $x_F^{(k)}$. En cualquier otro tiempo calcular $x_B^{(k)}$ mediante la ecuación obtenida del balance total y del balance parcial para el componente clave y cuyas derivadas están expresadas en diferencias finitas:

$$x_{B_{new}}^{(k)} = x_{B_{old}}^{(k)} + \frac{V}{(R+1)B_{old}} [x_{B_{old}}^{(k)} - x_{D_{old}}^{(k)}] \Delta t$$

donde $x_{B_{new}}^{(k)}$ es la composición del componente clave en el calderín en el tiempo actual y $x_{B_{old}}^{(k)}$ es la concentración del componente clave en el calderín en el tiempo anterior. Δt es el intervalo de tiempo considerado.

4. Suponer un valor inicial para la constante C_1 de la ecuación de Hengestebeck-Geddes: $x_D^{(i)} = \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_k} \right)^{C_1} \frac{x_D^{(k)}}{x_B^{(k)}} x_B^{(i)}$;

$$i = 1, 2, \dots, n$$

$$i \neq k$$

donde las α 's son las volatilidades relativas, la i representa un componente cualquiera, k representa el componente clave, n es el número de componentes y $x_D^{(i)}$ es la concentración del componente i en el destilado.

5. Calcular la fracción molar del componente clave en el destilado $x_D^{(k)}$ considerando que la suma de las composiciones representadas con la ecuación de Hengestebeck-Geddes es 1:

$$x_D^{(k)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_k} \right)^{C_1} \frac{x_B^{(i)}}{x_B^{(k)}}}$$

6. Resolver las ecuaciones de Underwood y la correlación de Gilliland considerando que $C_1 = N_{min}$:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i x_B^{(i)}}{\alpha_i - \phi} = 0 \quad ; \quad R_{min u} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i x_D^{(i)}}{\alpha_i - \phi} - 1 \quad ; \quad Y = 1 - \exp \left[\frac{(1 + 54.4X)(X-1)}{(11 + 117.2X)\sqrt{X}} \right] \quad ; \quad X = \frac{R - R_{min g}}{R + 1} \quad ; \quad Y = \frac{N - N_{min}}{N + 1}$$

donde la $R_{min u}$ es la relación de reflujo mínima obtenida mediante las ecuaciones de Underwood y $R_{min g}$ es la relación de reflujo obtenida mediante la correlación de Gilliland.

7. Verificar que los dos valores de las relaciones de reflujo mínimas $R_{min u}$ y $R_{min g}$ sean iguales o que su diferencia sea menor o igual a una cantidad permisible de error G_C :

$$G_C = \frac{R_{min u}}{R} - \frac{R_{min g}}{R}$$

Si esto no sucede es necesario calcular una nueva C_1 utilizando el método de Newton-Raphson y repetir todo desde el paso 2 para el mismo tiempo.

8. Calcular nuevos valores para $x_B^{(i)}$: $x_{B_{new}}^{(i)} = x_{B_{old}}^{(i)} + \frac{\Delta x_B^{(k)} [x_D^{(i)} - x_B^{(i)}]_{old}}{[x_D^{(k)} - x_B^{(k)}]_{old}}$; $i = 2, 3, \dots, n$

9. Repetir todo desde el paso 2 hasta completar todo el tiempo.

Definiendo una cota superior para la relación de reflujo utilizando el número mínimo de etapas calculado se busca la relación de reflujo que permite alcanzar también, en tiempo cero, las condiciones del producto deseado. Dicha relación de reflujo tiene un valor de 18.6045, entonces, el intervalo de R_i a utilizar en este ejemplo es $7.2122 \leq R_i \leq 18.6045$. La Figura 4.4 muestra el perfil de fracciones molares obtenidas en tiempo cero para este ejemplo a diferentes relaciones de reflujo.

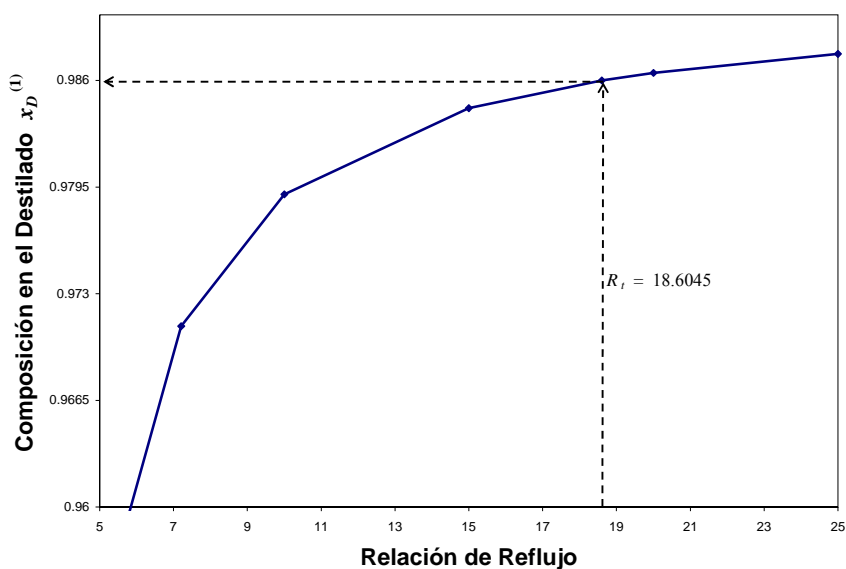


Figura 4.4. Relación de reflujo máxima.

4.3 Análisis de la Disponibilidad del Proceso

De acuerdo con Ognisty (1995), a través del análisis termodinámico de la destilación discontinua, se puede conocer la eficiencia termodinámica del proceso y para efectuar dicho análisis se puede utilizar el concepto de disponibilidad y sus relaciones con el calor y las pérdidas de trabajo.

Además de lo expuesto en el Capítulo 2, los cambios en la disponibilidad o exergía representan la máxima cantidad de trabajo que puede ser extraído de un sistema cuando pasa de un estado a otro. En otras palabras, es el trabajo mínimo requerido para efectuar un cambio en el proceso. El trabajo disponible en una columna de destilación discontinua esta definido por la ecuación (3.51).

De acuerdo con Henley y Seader (1998), para la evaluación de la disponibilidad del proceso, se considera que el flujo de agua utilizado en el condensador es lo suficientemente grande para que los cambios en su temperatura sean despreciables. Entonces, a partir de esta consideración el término de trabajo disponible de la energía calorífica para este análisis es:

$$W_{Calor} = \left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right) Q_B \quad (4.8)$$

Además, la ecuación (3.51) puede simplificarse aún más si se considera que los cambios en el volumen del sistema son tan pequeños que pueden despreciarse, es decir, el trabajo debido al cambio de volumen del sistema se considera cero. La ecuación (3.51) se transforma en:

$$\frac{d(m\mathcal{B})_{sist}}{dt} = \left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right) Q_B - D_t \mathcal{B}_D - LW \quad (4.9)$$

Entonces, el cálculo de la disponibilidad, exergía o trabajo disponible, del sistema se obtiene con la ecuación (4.9) y con la finalidad de observar su comportamiento para diversas relaciones de reflujo, se han considerado los valores límite y dos valores intermedios del rango establecido para la relación de reflujo, estos valores son $R_t = [7.2122, 10.0, 15.0, 18.6045]$.

La Figura 4.5 muestra los perfiles obtenidos de la disponibilidad del sistema. El comportamiento mostrado en esta Figura 4.5 a lo largo del tiempo es una consecuencia del efecto que tiene el cambio de la temperatura a través del proceso, misma que influye directamente en el cálculo de las propiedades termodinámicas que sirven para obtener la disponibilidad del sistema. Es decir, en breves instantes a partir del inicio de la obtención del

producto, la temperatura del sistema sufre una perturbación de forma rápida debido a la eliminación de parte del o de los componentes más volátiles; sin embargo, a medida que se desarrolla el proceso se tiende nuevamente a la estabilización y los cambios en la temperatura del mismo son más pequeños haciendo que el incremento de la disponibilidad sea más suave.

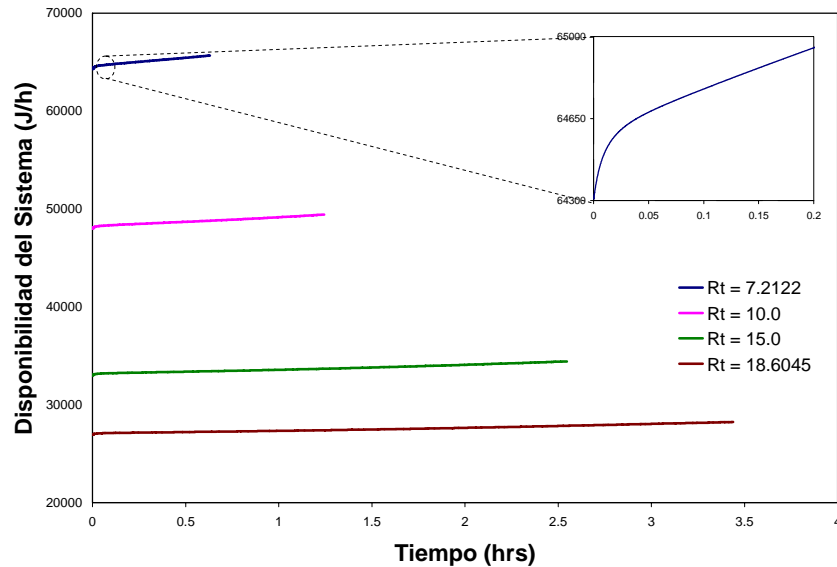


Figura 4.5 Perfiles de disponibilidad en el sistema para diferentes relaciones de reflujo.

Otra consecuencia que se observa en esta Figura 4.5 es el impacto que tiene la relación de reflujo respecto al comportamiento de la disponibilidad. Una relación de reflujo baja permite que la energía entrante al proceso este disponible en mayor proporción para la separación en los fondos y se utiliza en menor proporción para el intercambio en cada una de las etapas de equilibrio, esto por supuesto, influye para obtener disponibilidades mayores en el sistema. De forma contraria, cuando se utiliza una relación de reflujo mayor la disponibilidad que se obtiene es menor. Ahora bien, como la disponibilidad es dinámica se puede obtener una disponibilidad promedio, la cual será calculada con la siguiente expresión:

$$\left[\frac{d(m\mathcal{B})_{sist}}{dt} \right]_{prom} = \frac{\int_{m\mathcal{B}_{inicial}}^{m\mathcal{B}_{final}} d(m\mathcal{B})}{t_f} \quad (4.10)$$

El comportamiento de esta disponibilidad promedio se visualiza en la Figura 4.6. Además, se comprueba que la relación de reflujo impacta inversamente a la disponibilidad del sistema, es decir, a menor relación de reflujo mayor disponibilidad y viceversa (Figuras 4.5 y 4.6).

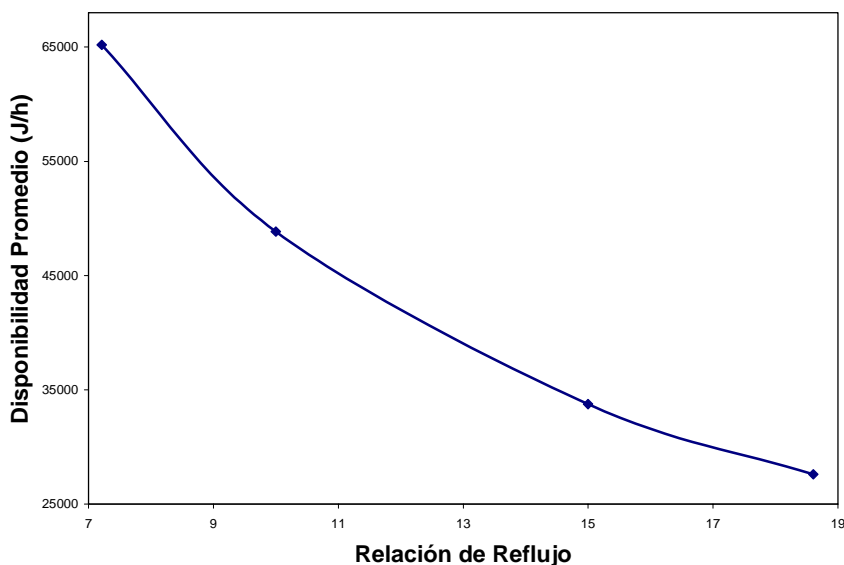


Figura 4.6 Perfil de disponibilidad promedio del sistema respecto a la relación de reflujo utilizada.

4.4 Eficiencia Termodinámica

La eficiencia termodinámica de un proceso es un valor fundamental para conocer que porcentaje de la energía suministrada al mismo es aprovechada para lograr la función que se desea. La eficiencia de un proceso de separación esta relacionada directamente con el consumo de energía y/o trabajo desde o hacia el proceso (Seader y Henley, 1998), y todo proceso debe satisfacer los balances de energía. Mediante un análisis termodinámico del proceso se puede cuantificar la eficiencia del mismo y determinar alternativas que permitan lograr productos similares pero con menores necesidades de energía.

La destilación es un proceso de separación que requiere de grandes cantidades de energía (Ishida y Taprap, 1992; Ognisty, 1995; Budiman e Ishida, 1996), y cuyos requerimientos pueden incrementarse al utilizar la operación discontinua (Luyben, 1990).

Si se considera que en el proceso de separación el número de etapas es fijo, las características de la mezcla a separar, el tiempo de proceso, así como las especificaciones del producto a obtener impactan directamente en la cantidad de reflujo a utilizar y, por supuesto, incide de manera relevante en el consumo de energía del proceso. Entonces, obtener información pertinente acerca de la eficiencia termodinámica y los efectos del reflujo, es una acción necesaria en el presente trabajo.

4.4.1. Evaluación de la Eficiencia Termodinámica

Como el término que involucra la contribución del calor en el condensador ha sido eliminado, la ecuación (3.51) se reduce a:

$$LW = \left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right) Q_B - D(t)B_D - \frac{\Delta(mB)_{sist}}{\Delta t} \quad (4.11)$$

Esta ecuación (4.11) permite obtener las pérdidas de trabajo a partir de la disponibilidad del sistema y el trabajo equivalente generado por el suministro de calor en el calderín. Con el valor de las pérdidas de trabajo, calculado con la ecuación (4.11), se calcula el trabajo neto. Con el valor del trabajo neto y los cambios de la disponibilidad del sistema, la ecuación (3.53) permite obtener la eficiencia termodinámica puntual del proceso de separación.

Entonces, aplicando lo expresado en el párrafo anterior se obtienen los perfiles de la eficiencia termodinámica puntual para la separación de la mezcla Metanol/Etanol/*n*-Propanol según los datos contenidos en la Tabla 4.1. Los perfiles se obtienen para las relaciones de reflujo cuyos valores se encuentran dentro de los límites establecidos para el primer corte, y que son presentados en la Figura 4.7.

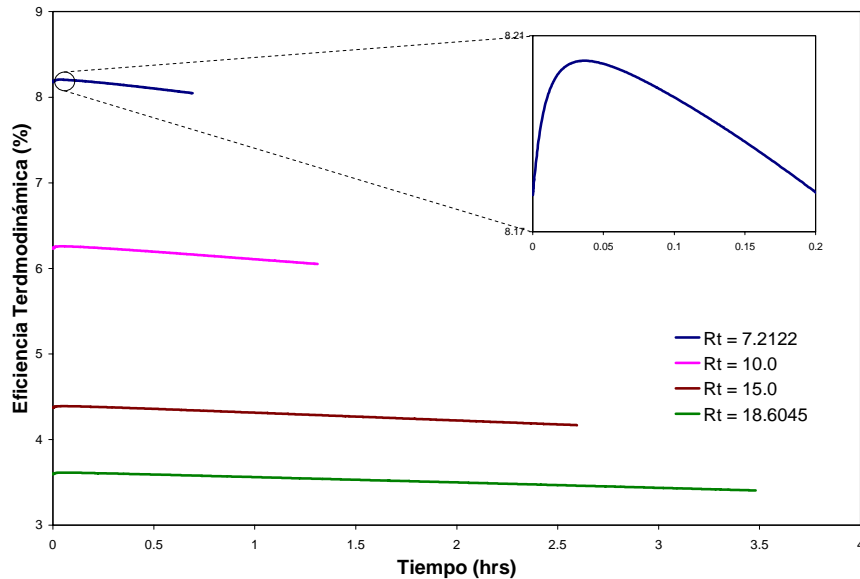


Figura 4.7 Perfiles de eficiencias termodinámicas puntuales.

En cada uno de los perfiles de la Figura 4.7 se observa inicialmente un breve lapso de tiempo donde la eficiencia del proceso tiende a incrementarse y este período es similar al observado en el cálculo de la disponibilidad, lo cual también es atribuido a la desestabilización que sufre el sistema al iniciarse la obtención de producto. Pasado este período inicial la eficiencia decrece suavemente debido al incremento de las necesidades energéticas del proceso para lograr la separación de la mezcla residual.

Como consecuencia lógica del comportamiento dinámico de la destilación discontinua, la eficiencia termodinámica del proceso no es un valor único sino un conjunto de valores. La magnitud de dichos valores es influenciada por los cambios en las necesidades energéticas del proceso debido al cambio en la cantidad y composición de la mezcla en cada tiempo, así como de la cantidad de reflujo utilizada. Entonces, además de considerar la eficiencia en cada instante es adecuado obtener una eficiencia promedio del proceso para tener un valor global. Esta eficiencia promedio es calculada de la siguiente manera:

$$\eta_{prom} = \frac{\int_0^{t_f} \eta(t) dt}{t_f} \quad (4.12)$$

Para cada una de las diferentes relaciones de reflujo utilizadas $\{R_t = [7.2122, 10.0, 15.0, 18.6045]\}$ se obtiene un valor de eficiencia promedio que puede observarse en la Figura 4.8, representado mediante un punto. En esta misma figura se bosqueja la tendencia que tiene la eficiencia promedio mediante una línea.

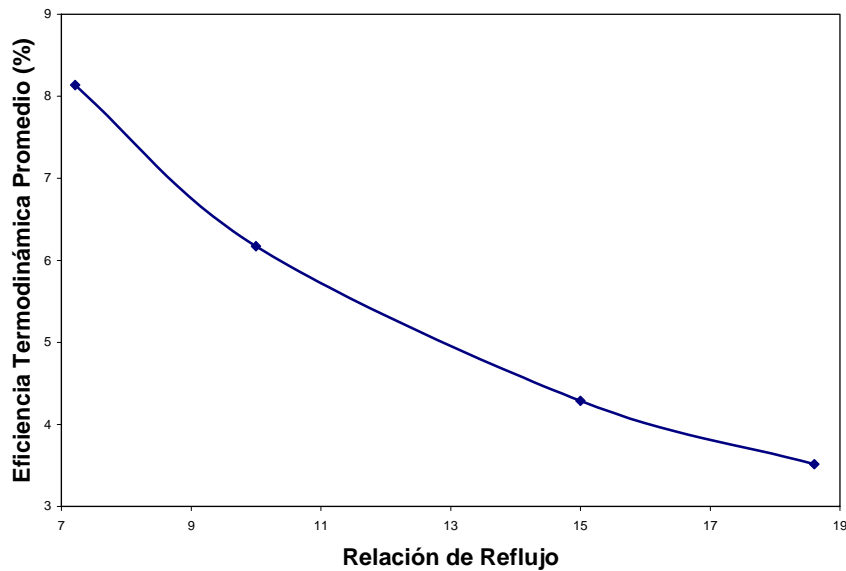


Figura 4.8 Perfil de eficiencias termodinámicas promedio.

Nótese que las Figura 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 verifican conceptos ya establecidos en la literatura de destilación discontinua (Diwekar, 1996; Stichlmair y Fair 1998), tales como que a mayor relación de reflujo se requieran mayores cantidades energéticas para lograr la separación deseada. La consecuencia lógica de mayores necesidades de energía es que se tienen menores eficiencias termodinámicas del proceso.

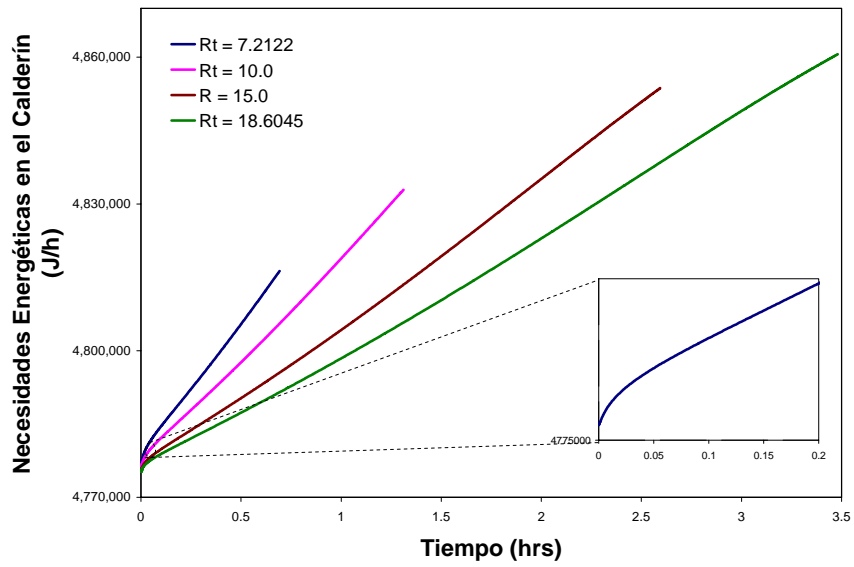


Figura 4.9 Necesidades energéticas (Q_B) del proceso de destilación discontinua.

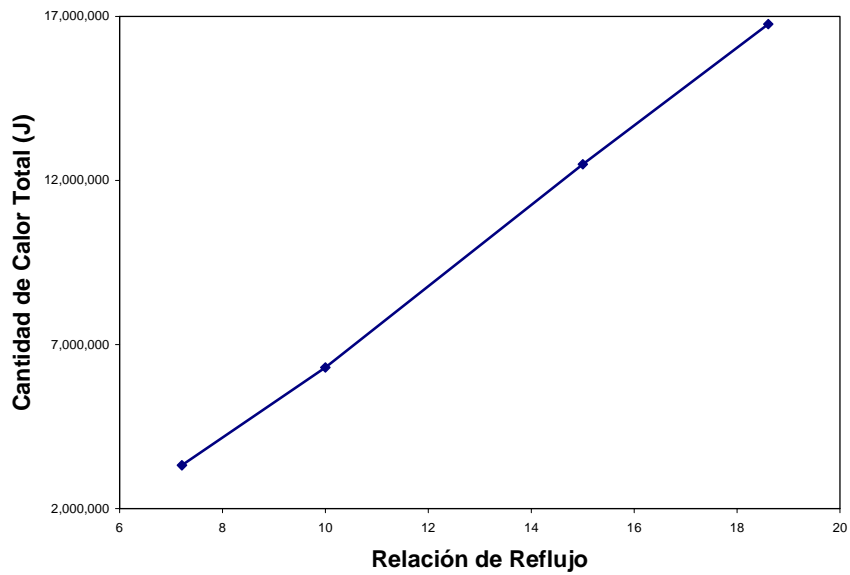


Figura 4.10 Suministro total de calor (Q_{Total}) en el calderín.

Con esta visión se puede justificar la necesidad de realizar trabajos orientados a establecer lineamientos de operación que permitan obtener mejores eficiencias termodinámicas, las cuales redunden en el uso de menores cantidades de energía.

4.4.2 Efecto de la Relación de Reflujo

En las Figuras 4.7 y 4.8, se confirma que en un proceso de destilación discontinua la eficiencia termodinámica es mayor a medida que la relación de reflujo decrece. De acuerdo con Budiman e Ishida (1996), lo anterior se debe a que las pérdidas de trabajo, mostrada en la Figura 4.11, por las irreversibilidades del proceso son menores, al igual que la cantidad total de energía suministrada (Figura 4.10). Ello ocasiona que las pérdidas en la disponibilidad del sistema también sean menores (Figuras 4.5 y 4.6).

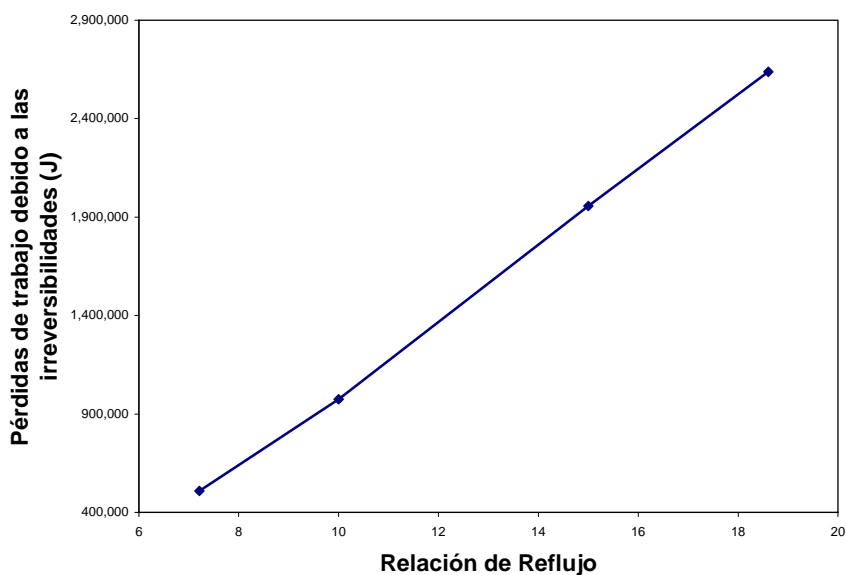


Figura 4.11 Pérdidas de trabajo (LW) debido a las irreversibilidades del proceso.

Dado que la acumulación es constante, el empleo de una menor relación de reflujo, para obtener cierto producto, origina que disminuya el flujo de líquido en la columna, por lo que el

proceso de separación es menos eficiente. Ahora bien, puesto que el punto inicial del proceso hasta alcanzar el estado estable es en condiciones de reflujo total, las composiciones correspondientes a la composición del estado estable corresponden a la máxima composición posible a alcanzar en dicha columna.

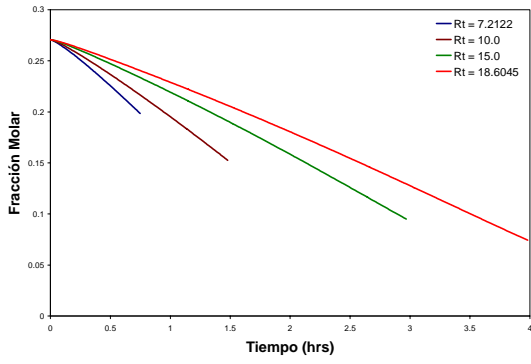
Entonces, trabajar a reflujos mayores para alcanzar la composición promedio del producto deseado conlleva a que se tenga que operar la columna por mayor tiempo para lograr la misma composición que a reflujos menores.

Por supuesto, trabajar a relaciones de reflujo mayores trae como consecuencia que el suministro de energía sea mayor, y en adición a esto, se ha comprobado que la eficiencia termodinámica promedio es mayor cuanto menor es el reflujo utilizado (Figura 4.8).

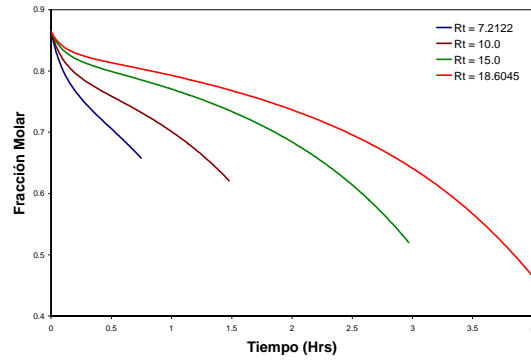
De manera análoga, cuando se utilizan relaciones de reflujo menores se requiere menos tiempo para alcanzar la concentración promedio requerida, Figura 4.12. Como una consecuencia de lo anterior, el suministro total de energía también es menor, como se observa en la Figura 4.10.

La Figura 4.12, además, muestra el comportamiento de la concentración del componente más volátil en diferentes posiciones de la columna a lo largo del tiempo. En esta figura se comprueba que partiendo del estado estable, a relaciones de reflujo menores, mayores son los cambios de concentración para un mismo tiempo.

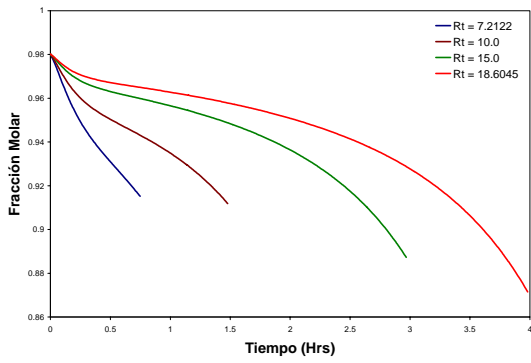
Por otra parte, en la Figura 4.13 se observa el comportamiento de la concentración del componente más volátil a través de la columna en dos tiempos diferentes. La etapa cero en la figura representa el calderín, y la etapa 11 representa al condensador-tanque de reflujo. Para un mismo tiempo la Figura 4.13 reitera que la caída en la concentración del componente más volátil es mayor a relaciones de reflujo menores.



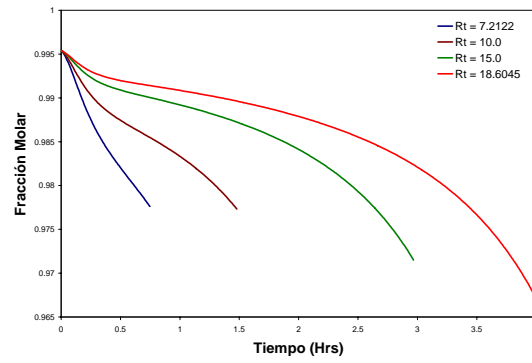
(a) Calderín



(b) Plato 4

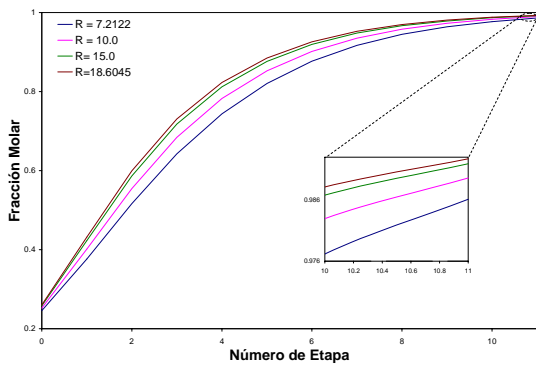


(c) Plato 8

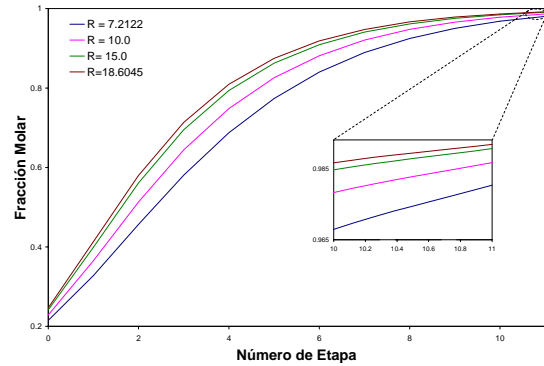


(d) Destilado

Figura 4.12 Perfil de concentraciones del componente más volátil en diferentes secciones de la columna para varias relaciones de reflujo para obtener el producto deseado.



(a) $t = 0.3$ Hrs.



(b) $t = 0.6$ Hrs.

Figura 4.13 Perfiles de la concentración del componente más volátil (en tiempos diferentes) a través de la columna considerando diversas relaciones de reflujo.

Aún cuando el interés de este trabajo es únicamente resolver el problema de la máxima eficiencia termodinámica, es necesario comentar que para que el proceso de separación sea rentable económicamente es preciso encontrar relaciones de reflujo que permitan obtener eficiencias termodinámicas altas, pero sin disminuir drásticamente la cantidad de producto.

La Figura 4.14 muestra que existe una relación inversa entre la eficiencia termodinámica del proceso y la cantidad de producto obtenido con especificaciones deseadas (concentración promedio) utilizando una relación de reflujo constante durante todo el proceso de separación.

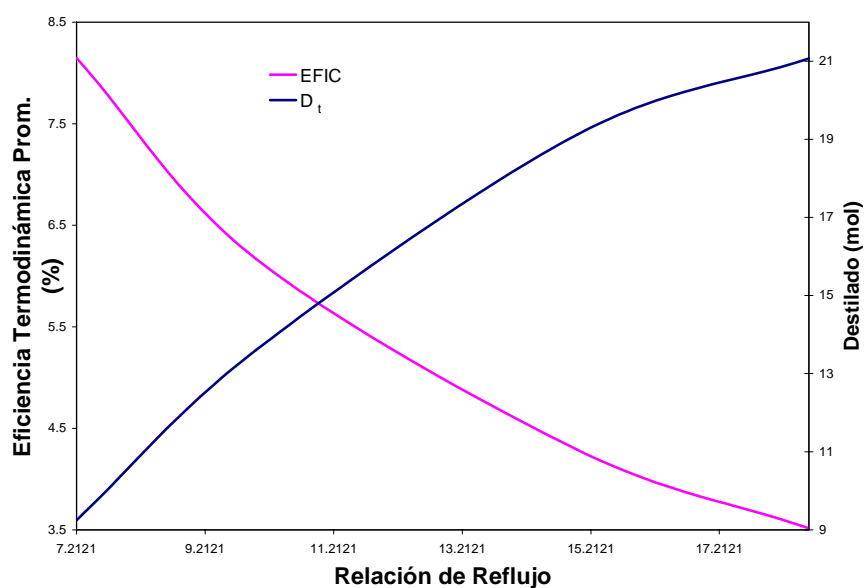


Figura 4.14 Perfiles de la eficiencia termodinámica promedio y el destilado acumulado considerando diferentes relaciones de reflujo para obtener una composición de destilado deseada.

Bajo la perspectiva mostrada en la Figura 4.14, se confirma que la única relación de reflujo constante durante todo el proceso de separación que permite obtener la máxima eficiencia termodinámica y lograr un producto con las características deseadas, es la menor relación de reflujo posible que permite la factibilidad de diseño, R_{MIN} , producción que se logra en un

menor tiempo pero con la desventaja de que también se obtiene la menor cantidad de producto.

Aunque en la Figura 4.14 se consideren dos escalas diferentes, la gráfica hace pensar que existe un punto de concordancia donde la relación de reflujo utilizada permite una eficiencia termodinámica promedio lo suficientemente alta sin que se afecte demasiado la cantidad de destilado.

Una forma de superar la limitante de utilizar una sola relación de reflujo constante es la utilización de una combinación de relaciones de reflujo, lo cual lleva a la necesidad de contestar preguntas tales como: ¿cuál comportamiento de las relaciones de reflujo es adecuado?, ¿de qué manera deben combinarse tales relaciones de reflujo?, ¿cuál debe ser el período de aplicación para cada una de las relaciones de reflujo?, ¿cómo será la cantidad de destilado para esa relación de reflujo?.

Resolver estas interrogantes conlleva a la posibilidad de utilizar un método de optimización y dicho proceso puede ser planteado como un *Problema de Control Óptimo*. Para un intervalo de tiempo $t \in [a, b]$ el planteamiento general del problema es el siguiente:

$$\text{Max}_{u(t), z(t), p} \quad \Phi = \Psi(\mathbf{z}(b), p) + \int_a^b G(\mathbf{z}(t), \mathbf{u}(t), p) dt$$

Sujeto a:

$$\begin{aligned} \mathbf{z}(t) &= F(\mathbf{z}(t), \mathbf{u}(t)) \\ \mathbf{g}(\mathbf{z}(t), \mathbf{u}(t)) &\leq 0 \\ \mathbf{c}(\mathbf{z}(t)) &= 0 \\ \mathbf{g}_f(\mathbf{z}(b)) &\leq 0 \\ \mathbf{z}(a) &= \mathbf{z}_0 \\ \mathbf{z}(t)^L &\leq \mathbf{z}(t) \leq \mathbf{z}(t)^U \\ \mathbf{u}(t)^L &\leq \mathbf{u}(t) \leq \mathbf{u}(t)^U \end{aligned} \tag{4.13}$$

donde:

Φ = Función Objetivo.

a = Tiempo inicial.

b = Tiempo final.

$\Psi(\mathbf{z}(b), p)$ = Términos de la función objetivo evaluados en condición final.

$G(\mathbf{z}(t), \mathbf{u}(t), p)$ = Términos de la función objetivo dependientes del tiempo.

$\mathbf{z}(t)$ = Vector de ecuaciones de estado.

$\mathbf{z}(t)$ = Vector de variables de estado.

$\mathbf{u}(t)$ = Vector de variables de control.

p = Parámetros de diseño.

\mathbf{g} = Vector de restricciones de desigualdades.

\mathbf{g}_f = Vector de restricciones de desigualdades en la condición final.

\mathbf{c} = Vector de restricciones de igualdades.

\mathbf{z}_0 = Condición inicial para la variable de estado.

$\mathbf{z}(t)^L$ = Frontera baja del vector de las variables de estado.

$\mathbf{z}(t)^U$ = Frontera alta del vector de las variables de estado.

$\mathbf{u}(t)^L$ = Frontera baja del vector de las variables de control.

$\mathbf{u}(t)^U$ = Frontera alta del vector de las variables de control.

Haciendo un comparativo entre el sistema (Sistema 4.13) y el problema de control óptimo que en este trabajo se plantea y resuelve, cada uno de los términos mencionados equivale a lo siguiente:

1. Función objetivo del problema de control: Eficiencia termodinámica promedio del proceso.
2. Vector de ecuaciones de estado: Vector de ecuaciones diferenciales del modelo matemático de la columna.
3. Vector de variables de estado: Vector de variables involucradas en las ecuaciones del modelo matemático de la columna.
4. Vector de variables de control: Se ha considerado como variable de control a la relación de reflujo, por tanto, el este vector está compuesto por esta única variable.
5. Parámetros de diseño: No se ha incluido la dependencia de parámetros escalares, como la presión, por tanto, este término no tiene ninguna afectación en la solución del problema de control.
6. Vector de restricciones de desigualdades: No se tiene.

7. Vector de restricciones de igualdades: Las restricciones de igualdades son impuestas por las concentraciones molares en cada una de las etapas de la columna y la condición impuesta por la fracción molar promedio del producto deseado. El sistema se completa considerando las ecuaciones de la termodinámica.
8. Fronteras del vector de las variables de estado: Son los valores mínimos y máximos que pueden adquirir las variables de estado, por ejemplo, para las fracciones molares estas fronteras son 0 y 1 respectivamente.
9. Fronteras del vector de las variables de control: La frontera baja de la variable de control es la menor relación de reflujo que permite la factibilidad de diseño, R_{MIN} . La frontera alta esta restringida a valores que permitan un comportamiento lineal de la variable de control.

La aplicación en particular del problema de control óptimo, mostrado en el sistema 4.13, a los intereses propios de este trabajo se plantea y resuelve en el siguiente capítulo.

5 PROBLEMA DE CONTROL ÓPTIMO

En este trabajo, para la optimización del proceso de destilación discontinua se considera a la relación de reflujo R , como la variable de control. Además, se utiliza una función objetivo que involucra a la eficiencia termodinámica $\eta(t)$ del proceso, siendo el problema resultante es un *Problema de Control Óptimo de la Máxima Eficiencia Termodinámica*.

5.1 Función Objetivo y Restricciones

Acorde con lo expresado por Furlonge y col. (1999), la obtención de productos en una columna de destilación discontinua debe satisfacer condiciones tales como la pureza del producto y la tasa promedio de producción. La obtención de productos de alta pureza en una columna de destilación discontinua requiere del consumo de grandes cantidades de energía, lo cual se puede disminuir si se incrementa la eficiencia termodinámica del proceso.

Entonces, la posibilidad de reducir los gastos energéticos es un gran incentivo para optimizar la eficiencia en este tipo de proceso discontinuo, sobre todo, por los costos de la energía. Debido a la condición dinámica del proceso de separación el problema de optimización es un problema de control óptimo que para la *máxima eficiencia termodinámica* tiene como objetivo maximizar la expresión dada por la ecuación (4.12), es decir:

$$Max \eta_{prom} = \frac{\int_0^{t_f} \eta(t) dt}{t_f} \quad (5.1)$$

Ahora bien, la necesidad de obtener un producto con ciertas especificaciones requiere que esta función este sujeta a algunas restricciones en el proceso. En éste particular, se requiere que se cumpla con una concentración molar promedio del producto, por lo que la expresión queda:

$$x_{D,prom}^{(i)} = \frac{\int_0^{t_f} D(t) x_D^{(i)} dt}{\int_0^{t_f} D(t) dt} = x_D^* \quad (5.2)$$

Si el modelo de la columna se resuelve considerando que la acumulación molar de líquido en cada etapa es constante, la elección apropiada de los límites para la relación de reflujo dentro del intervalo de tiempo considerado $0 \leq t \leq t_f$ es otra de las restricciones que tiene este problema de control óptimo. Entonces, recurriendo a las consideraciones de factibilidad de diseño, vistas en el capítulo 4, se tiene que:

$$R_t \geq R_{MIN} \quad (5.3)$$

El problema de control óptimo se completa considerando que a las restricciones ya dadas se suman las ecuaciones del modelo matemático del proceso (ecuaciones 4.1 a 4.7).

5.2 Planteamiento del Problema de Control Óptimo

El problema de control óptimo representado por el sistema de ecuaciones (4.13) puede ser expresado para el problema de la Máxima Eficiencia Termodinámica, como:

$$\text{Maximizar}_{R_t, N, t_f} \quad \eta_{prom} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \eta(t) dt$$

Sujeto a:

$$x_{D,prom}^{(i)} = \frac{\int_0^{t_f} D(t) x_D^{(i)} dt}{\int_0^{t_f} D(t) dt} = x_{D,\text{óptimo}}^{(i)} \quad (5.4)$$

$$\frac{dB}{dt} = -D(t) = -\frac{V}{R_t + 1}$$

$$\frac{dx_B^{(i)}}{dt} = \frac{V}{B} \left\{ x_B^{(i)} - y_B^{(i)} + \frac{L}{V} [x_1^{(i)} - x_B^{(i)}] \right\}$$

$$\frac{dx_j^{(i)}}{dt} = \frac{V}{H_j} \left\{ y_{j-1}^{(i)} - y_j^{(i)} + \frac{L}{V} [x_{j+1}^{(i)} - x_j^{(i)}] \right\}$$

$$\frac{dx_D^{(i)}}{dt} = \frac{V}{H_D} \{ y_N^{(i)} - x_D^{(i)} \}$$

$$K_j^{(i)} = \frac{\hat{\phi}_j^L}{\hat{\phi}_j^V}$$

$$y_j^{(i)} = K_j^{(i)} x_j^{(i)}$$

$$\sum_{i=1}^{nc} y_j^{(i)} = 1$$

$$i = 1, \dots, nc \quad ; \quad j = 1, \dots, N$$

$$y_{j=0}^{(i)} = y_B^{(i)} \quad ; \quad x_{j=N+1}^{(i)} = x_D^{(i)}$$

$$0 \leq x \leq 1$$

$$R_{MIN} \leq R_t$$

$$0 \leq t \leq t_f$$

En este sistema (5.4) los coeficientes de fugacidad son calculados haciendo uso de la ecuación de estado SRK. Entonces, lo siguiente es acondicionar el sistema (5.4) para resolverlo mediante un método de Programación Cuadrática Secuencial (SQP) de Programación No-Linear (NLP).

5.2.1 Discretización del Sistema de Ecuaciones

Para resolver el sistema DAE (modelo de la columna y sus restricciones) mediante un método NLP se deben discretizar las ecuaciones de estado en términos de un polinomio de aproximación utilizando la técnica de colocación ortogonal directa. Es decir, el sistema de ecuaciones diferenciales es convertido a un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. Las integrales del sistema (5.4) pueden ser representadas mediante la aplicación del método de la cuadratura de Gauss o introduciendo nuevas variables de estado. Con esto, el sistema de ecuaciones antes mencionado puede ser resuelto utilizando técnicas NLP.

El sistema (5.4) discretizado es:

$$\text{Maximizar}_{R_t, N, t_k, x_k} \eta_{prom} = \frac{1}{t_f} \sum_k w_k \eta_k \quad (k=1, \dots, ncol+2)$$

Sujeto a :

$$x_{D,prom}^{(i)} = \frac{\sum_{k=1}^{ncol+2} w_k D(t)_k x_{D,k}^{(i)}}{\sum_{k=1}^{ncol+2} w_k D(t)_k} = x_{D, \acute{o}ptimo}^{(i)}$$

$$\sum_{k=1}^{ncol+2} p_k(t) B = -D(t) = -\frac{V}{R_t + 1}$$

$$\sum_{k=1}^{ncol+2} p_k(t) x_B^{(i)} = \frac{V}{B} \left\{ x_B^{(i)} - y_B^{(i)} + \frac{L}{V} [x_1^{(i)} - x_B^{(i)}] \right\}$$

$$\sum_{k=1}^{ncol+2} p_k(t) x_j^{(i)} = \frac{V}{H_j} \left\{ y_{j-1}^{(i)} - y_j^{(i)} + \frac{L}{V} [x_{j+1}^{(i)} - x_j^{(i)}] \right\}$$

$$\sum_{k=1}^{ncol+2} p_k(t) x_D^{(i)} = \frac{V}{H_D} \{ y_N^{(i)} - x_D^{(i)} \}$$

$$K_j^{(i)} = \frac{\hat{\phi}_j^L}{\hat{\phi}_j^V}$$

$$y_j^{(i)} = K_j^{(i)} x_j^{(i)}$$

$$\sum_{i=1}^{nc} y_j^{(i)} = 1$$

$$i = 1, \dots, nc \quad ; \quad j = 1, \dots, N$$

$$y_{j=0}^{(i)} = y_B^{(i)} \quad ; \quad x_{j=N+1}^{(i)} = x_D^{(i)}$$

$$0 \leq x \leq 1$$

$$R_{MIN} \leq R_t$$

$$0 \leq t \leq t_f$$

(5.5)

donde:

$p(t)$ = Coeficientes del polinomio de colocaci3n.
 w = Pesos de la cuadratura de Gauss.

De acuerdo con Diwekar (1996), una consecuencia de esta discretización es que la dimensionalidad del sistema crece, y, por tanto, las no-linealidades, lo que repercute en problemas de convergencia y se hace necesario tener valores estimados adecuados que permitan llegar a la solución requerida. Una sugerencia propuesta por Logsdon y Biegler (1993) para obtener los valores estimados es la utilización de los resultados obtenidos mediante la optimización con método corto para el modelo de la columna; sin embargo, en este trabajo la estrategia utilizada fue suponer una relación de reflujo, realizar la simulación dentro del intervalo de tiempo considerado, y utilizar el resultado obtenido como valor inicial estimado para la solución del sistema.

5.2.2 Análisis del Índice del Sistema de Ecuaciones Algebro-Diferenciales.

Una técnica para resolver un sistema de ecuaciones algebro-diferenciales (DAE's) es la *reducción de índice* consistente en la eliminación de las expresiones algebraicas del sistema convirtiéndolas en ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) lo que permite que el DAE's original pase a ser un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE's) que puede ser resuelto por algún método estándar.

Se sabe que el *índice* de un sistema de ecuaciones algebro-diferencial (DAE's) esta definido como *el número de veces que las ecuaciones algebraicas del sistema deben ser diferenciadas (secuencialmente) con respecto al tiempo para obtener un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) de forma estándar* (Logsdon y Biegler, 1989).

El índice de un sistema DAE también es una indicación de las dificultades que tiene el sistema para determinar la estabilidad y precisión de los perfiles de solución. Índices de alto orden (2 ó mayores) requieren la aplicación de métodos extremadamente complejos que permitan la estabilización o, la reformulación de las restricciones hacia índices más bajos, preferentemente 1 ó cero.

Como el planteamiento del problema de control óptimo representado por el sistema de ecuaciones (5.4) considera una restricción algebraica representada por la ecuación (5.2) es necesario conocer el índice que se produce, entonces:

$$x_{D,prom}^{(i)} = \frac{\int_0^{t_f} \frac{x_D^{(i)} V}{R_t + 1} dt}{\int_0^{t_f} \frac{V}{R_t + 1} dt} = x_D^* \quad [\text{índice } 1] \quad (5.6)$$

y derivando una vez, se tiene:

$$\frac{d[x_{D,prom}^{(i)}]}{dt} = 0 \quad [\text{índice } 0] \quad (5.7)$$

De aquí vemos que sólo es necesario aplicar una derivada a la restricción por lo que se produce un sistema DAE de índice 1 que no requiere de ninguna reformulación para su solución (Logsdon y Biegler, 1993).

5.3 Algoritmo de Solución

Para resolver el problema planteado de control óptimo de la *Máxima Eficiencia Termodinámica*, se ha utilizado para la discretización del sistema el programa DIRCOL desarrollado en código FORTRAN por Stryk (1999) y para la optimización el programa SNOPT desarrollado también en código FORTRAN por Gill y col. (2001). DIRCOL es un programa que mediante la discretización de las variables de estado y de control, convierte la dimensionalidad infinita de un problema de control óptimo en una secuencia de dimensión finita de problemas no lineales de optimización con restricción (NLP) cuya dimensión depende de la malla de discretización. SNOPT es un programa comercial que está diseñado para resolver problemas de optimización mediante técnicas NLP. La secuencia de pasos utilizados en este trabajo se encuentra dada en la Figura 5.1.

Para la discretización del sistema de ecuaciones diferenciales que conforman el problema de control óptimo, DIRCOL requiere le sean proporcionados los valores de inicialización para las variables de estado (\mathbf{x}), de control (\mathbf{u}), los parámetros de diseño (p), el tiempo de proceso (t_f) y los puntos de colocación ($ncol$).

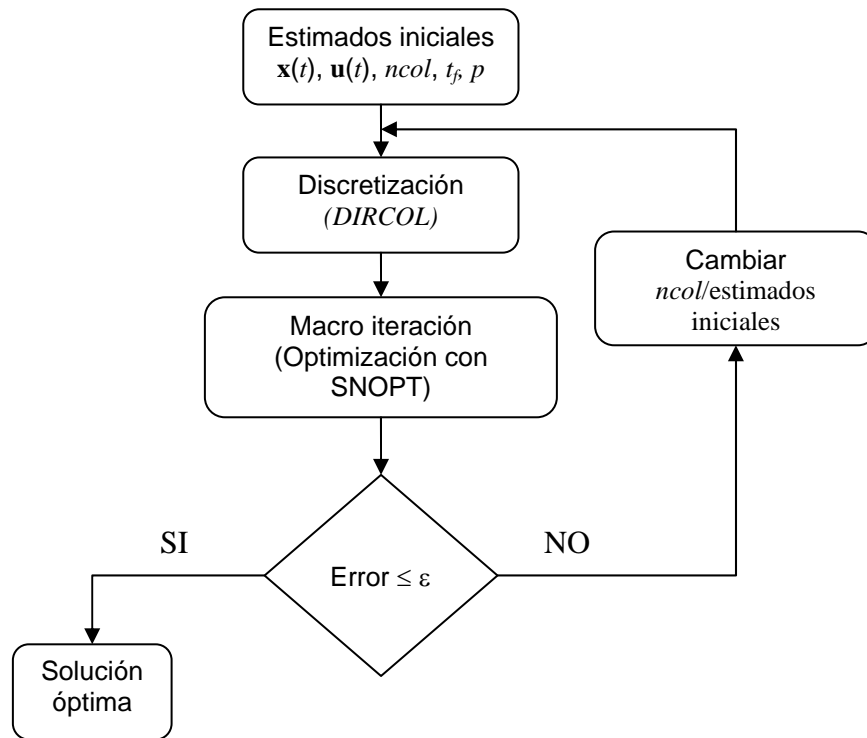


Figura 5.1 Diagrama de flujo para resolver el problema de control óptimo de la máxima eficiencia termodinámica.

Después de la discretización del sistema de ecuaciones diferenciales, DIRCOL le proporciona a SNOPT el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales resultantes y los valores de inicialización proporcionados, iniciándose el proceso iterativo de optimización mediante el uso de un método de Programación Cuadrática Secuencial (SQP) que resuelve las iteraciones mayores y un método de Programación Cuadrática (QP) que resuelve las iteraciones menores. A la salida del optimizador se verifica que cada una de las restricciones cumpla con los requerimientos mínimos de precisión ($\text{Error} \leq \epsilon$). Si esto no sucede, se repite el proceso de solución haciendo un ajuste en el número de puntos de colocación o, en su caso, cambiando los estimados iniciales. Si los resultados cumplen con los requerimientos mínimos de precisión, entonces se tiene un perfil de la variable de control que permite tener el valor óptimo de la función objetivo.

5.4 Obtención de la Política de Control Óptimo

Para la solución al problema de control óptimo [sistema de ecuaciones (5.6)] se han considerado la separación de una mezcla binaria y de tres mezclas ternarias. Para resolver las integrales involucradas en la función objetivo y en la restricción de la concentración promedio del producto, se introduce una variable de estado (X) por cada una de las integrales, entonces:

$$X_1 = \int_0^{t_f} D(t) x_D^{(i)} dt$$
$$\frac{dX_1}{dt} = D(t) x_D^{(i)} \quad (5.8)$$

$$X_2 = \int_0^{t_f} D(t) dt$$
$$\frac{dX_2}{dt} = D(t) \quad (5.9)$$

$$X_3 = \int_0^{t_f} \eta(t) dt$$
$$\frac{dX_3}{dt} = \eta(t) \quad (5.10)$$

Estas variables de estado adicionales tienen como condición inicial un valor igual a cero, y se desconoce su condición final (Stryke, 1999). Las condiciones iniciales de las demás variables de estado son los valores que se obtienen cuando el proceso alcanza el estado estable. La condición final de cada una de ellas también es desconocida.

En este trabajo se ha acotado la variable de control de forma que la solución del problema de control óptimo pueda tener un comportamiento lineal para dicha variable, ya que su implementación operativa es sencilla, este acotamiento implica tener que restringir la frontera superior de la variable de control. Se ha mantenido la factibilidad de diseño utilizando el valor de R_{MIN} como restricción de operación para la variable de control. A continuación se presentan

4 casos de estudio donde se resuelve el problema de control óptimo para la máxima eficiencia termodinámica.

En todos los casos se han utilizado mezclas previamente utilizadas en la literatura o mezclas cuyos datos termodinámicos están disponibles. Además, para verificar que la concentración promedio del producto deseado fuera factible, se realizaron las simulaciones correspondientes a la separación de la mezcla utilizando una política de reflujo constante en cada corte. Esto fue realizado considerando tiempos determinados. Los resultados obtenidos al final de cada corte fueron utilizados como valores de prueba en el proceso de optimización. También se emplearon los mismos tiempos necesarios para lograr la concentración promedio del producto, con excepción de aquellos cortes donde la optimización no lo permitió. Entonces, en estos casos cualquier comparativo que se pretenda realizar entre la política de reflujo óptimo y la política de reflujo constante no proporcionarán diferencias notables en la eficiencia termodinámica. Sin embargo, al considerar que se están empleando combinaciones de relaciones de reflujo para obtener el producto deseado se puede verificar la existencia de ganancia entre la política de control óptimo encontrada y la operación sin optimización del proceso de separación.

Por tanto, en cada uno de los casos de estudio propuestos además de resolver el problema de la máxima eficiencia termodinámica, se comparan los resultados con los obtenidos utilizando una política de reflujo constante única y los obtenidos utilizando una combinación de políticas de reflujo constante sin optimizar. Para la combinación de las políticas de reflujo constante se ha realizado trabajo de prueba y error, suponiendo intervalos de tiempos arbitrarios y los valores de la relación de reflujo. En todo caso se ha limitado la frontera baja de la relación de reflujo de forma que no pueda ser menor a la relación de reflujo que satisface la factibilidad de diseño. En los primeros 3 casos la frontera alta de la relación de reflujo ha sido acotada de forma que se tengan perfiles lineales.

Los datos numéricos obtenidos en la solución de cada uno los problemas de control considerados como casos de estudio y que son utilizados en los comparativos realizados en este capítulo se encuentran en el Apéndice 2.

5.4.1 Caso de Estudio I: Separación de la mezcla Ciclohexano/Tolueno (CT)

La mezcla de Ciclohexano/Tolueno ha sido utilizada para resolver el modelo dinámico de una columna de destilación discontinua (Doménech y Enjalbert, 1974) y para resolver el problema de control óptimo del máximo destilado (Logsdon y Biegler, 1993). Esta mezcla, así como los componentes individuales son utilizados de forma industrial como solventes de resinas.

En este caso de estudio, además de resolverse el problema de control óptimo de la máxima eficiencia termodinámica para una mezcla binaria, también se obtienen resultados relajando la frontera superior de la variable de control y se realiza un estudio comparativo entre el comportamiento de la relación de reflujo, la cantidad de destilado y la eficiencia termodinámica del problema del máximo destilado y el problema de la máxima eficiencia. Con esto no se pretende generalización alguna, sino únicamente mostrar las diferencias o similitudes entre ambos problemas de control óptimo.

Para la separación de esta mezcla binaria se hace uso de las especificaciones proporcionadas por Logsdon y Biegler (1993) para el problema del máximo destilado de la mezcla Ciclohexano/Tolueno.

Las condiciones y parámetros de operación se encuentran en la Tabla 5.1. También se han obtenido los resultados utilizando una relación constante que permita cumplir con la restricción del sistema en el tiempo dado. Esta relación de reflujo es $R_t = 2.77$.

Tabla 5.1 Datos para el problema de control óptimo utilizando la mezcla CT.

Variable	Cantidad	Unidad
V	120	<i>mol/h</i>
N	10	
H_P	1	<i>mol</i>
H_D	1	<i>mol</i>
$z_{\text{Ciclohexano}}$	0.55	
z_{Tolueno}	0.45	
B_0	100	<i>moles</i>
t_f	1	<i>h</i>
$\bar{x}_{D,\text{Ciclohexano}}$	0.998	

En la Figura 5.2 se presenta el perfil de la relación de reflujo obtenido mediante la solución del problema de control óptimo cuando el intervalo de valores es acotado para obtener un perfil lineal, así como el perfil de la relación de reflujo constante y la relación de reflujo mínima necesaria para la factibilidad de diseño. Puede observarse que el comportamiento de la relación de reflujo es similar al que se presenta cuando la variable de control del problema de control óptimo se parametriza utilizando reflujo (óptimo) constante. Parametrizar la variable de control es considerar que su comportamiento tiene una forma determinada (Constante, Lineal, Exponencial, etc.).

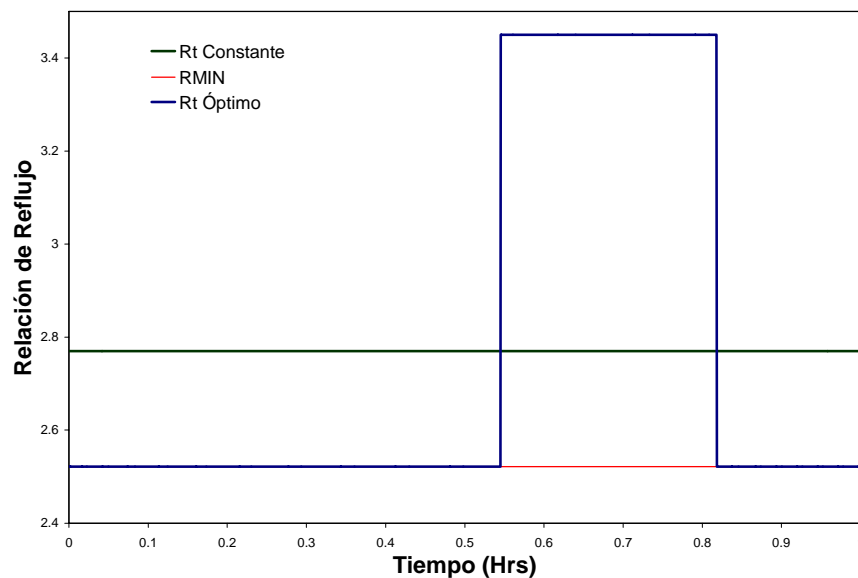


Figura 5.2 Perfil de relaciones de reflujo óptimo.

Debido a que se ha restringido el rango de valores válidos para relación de reflujo de forma que siempre se cumpla la factibilidad de diseño, es decir, en este trabajo el valor mínimo de la relación de reflujo utilizada no puede ser menor a R_{MIN} , entonces, en ambos modos de operación, reflujo constante y reflujo óptimo, la variable de control durante todo el proceso se encuentran por encima, o es igual, a la menor relación de reflujo que mantiene la factibilidad del diseño ($R_{MIN} = 2.5215$). Como consecuencia de esta restricción, en esta Figura 5.2 se puede

observar que los resultados no reproducen la política de reflujo cero identificada por autores tales como Coward (1967), Diwekar y Madhajan (1991), Logsdon y Biegler (1993).

La obtención de la política de reflujo cero sólo podría ser posible si en lugar de considerar una acumulación molar constante en cada una de las etapas de equilibrio del proceso, se considerara que existe variación en dicha acumulación y, además, se relajara el cumplimiento de la factibilidad de diseño. La posibilidad también puede darse si se desprecian los efectos que la política de reflujo cero tiene sobre la acumulación en la columna, posibilidad válida considerando que el tiempo de duración de la política es muy pequeño para que exista un efecto significativo en dicha acumulación. El resultado de esta última consideración puede verse en la Figura 5.3.

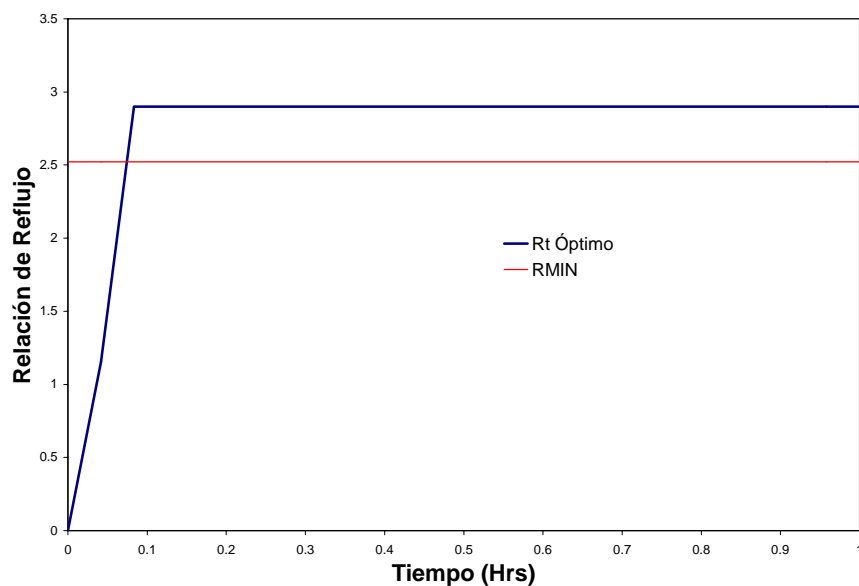


Figura 5.3 Perfil de relaciones de reflujo óptimo considerando la política de reflujo cero.

Por otra parte, si el acotamiento de la relación de reflujo se relaja, se pueden obtener perfiles con períodos de desestabilización que pueden ser un verdadero problema si se quieren reproducir en un equipo real. Esto puede verse en la Figura 5.4.

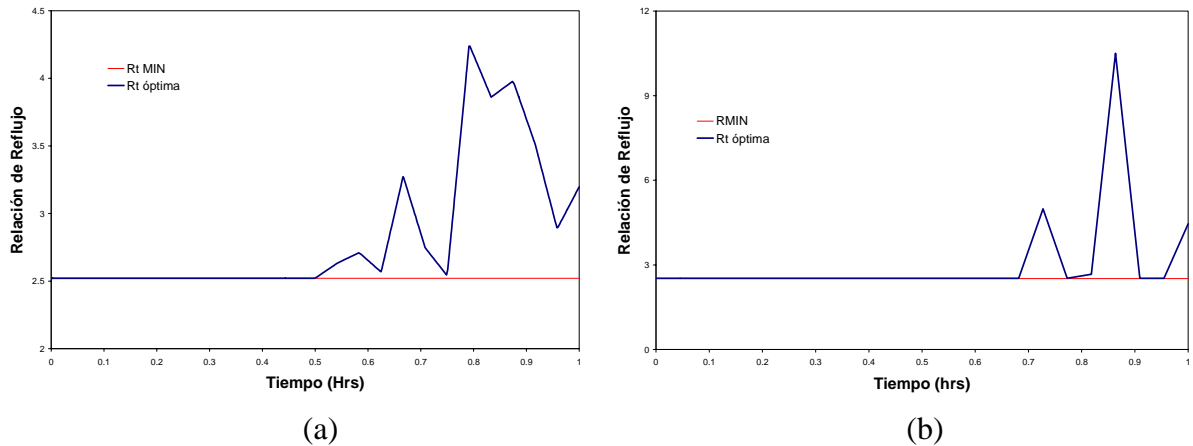


Figura 5.4 Perfil de relaciones de reflujo óptimo. (a) R_t relajada hasta un valor máximo de 9.0 y (b) R_t relajada hasta un valor máximo de 10.5.

En la misma Figura 5.4 se observa que un relajamiento menor en la relación de reflujo permite una mayor cantidad de ruido y esto incide en una dificultad mayor para un adecuado control, entonces, sin intención de generalizar se puede decir que, en este caso, un relajamiento mayor en la relación de reflujo es más adecuado.

El efecto de la variable de control sobre el comportamiento de la concentración del componente más volátil en el destilado puede verse en la Figura 5.5. Como era de esperarse, se observa el comportamiento variable que el perfil de concentraciones del producto debe tener cuando se utiliza una política de reflujo constante. Ahora bien, el efecto del cambio de una relación de reflujo menor a una relación de reflujo mayor en la concentración también es observable ya que la consecuencia lógica es el incremento de la concentración hasta un punto de estabilización a partir del cual se inicia nuevamente un decremento que se ve acelerado al ir acompañado del uso de una relación de reflujo menor, tal y como es en este caso.

En la Figura 5.6 se muestra el comportamiento de las concentraciones obtenidas con la relación de reflujo acotada y la relación de reflujo relajada. Al igual que lo expresado en el párrafo anterior, se observa el efecto de la desestabilización de la relación de reflujo relajada en el perfil obtenido. En este caso, los cambios son una consecuencia del tiempo en que la perturbación se manifiesta.

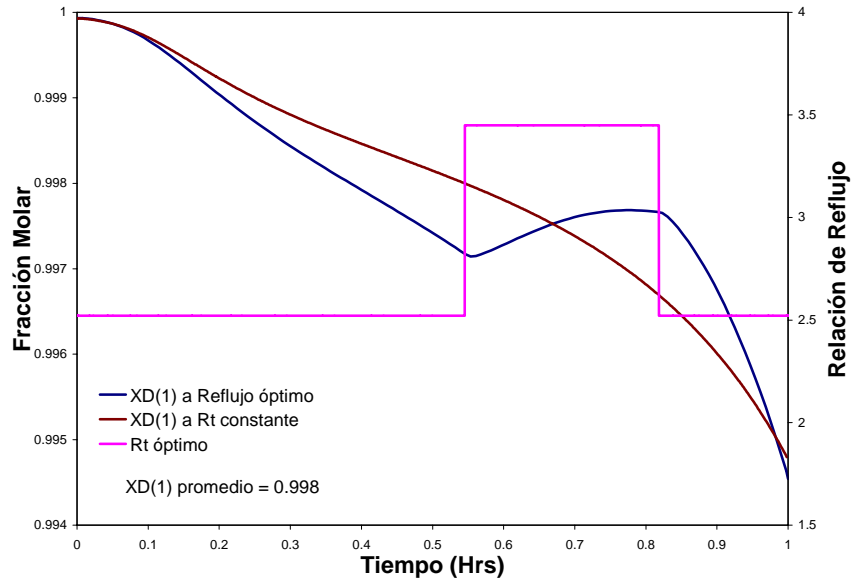


Figura 5.5 Perfil de concentraciones del componente más volátil (Ciclohexano) en el domo.

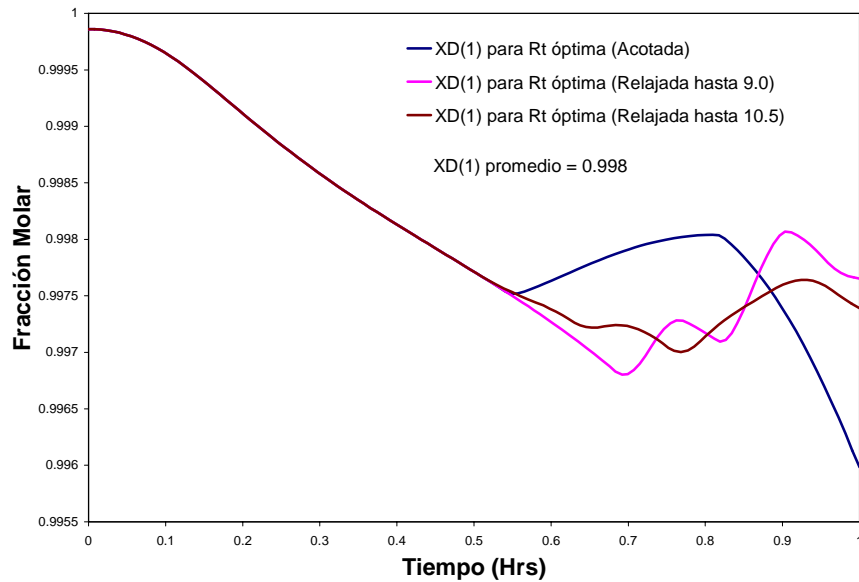


Figura 5.6 Perfiles de concentraciones del componente más volátil (Ciclohexano) en el domo utilizando la relación de reflujo acotada y las relaciones de reflujo relajadas.

Para los dos casos, acotamiento en la frontera superior de la relación de reflujo y relajamiento de dicha frontera, los valores de la función objetivo que se obtienen están muy cercanos, pero la política de control óptimo con la relación de reflujo acotada tiene una pequeña ganancia en la eficiencia termodinámica (~2%) respecto a la política de control óptimo con la relación de reflujo relajada.

Si el comparativo se realiza entre la eficiencia termodinámica obtenida con la relación de reflujo optimizada y la calculada a un único reflujo constante, las diferencias que se obtienen a favor del proceso optimizado son muy pequeñas (0.6% de una respecto a la otra) debido a que los valores obtenidos mediante la política de reflujo constante fueron utilizados como datos restrictivos en la solución del problema de control óptimo.

Sin embargo, si el comparativo se realiza entre los resultados de la política de control óptimo y una política que combine diferentes relaciones de reflujo constantes, se tienen, para este caso, porcentajes favorables al proceso de optimización de hasta un 5.0% de ganancia en eficiencia termodinámica del proceso, lo cual se traduce en un porcentaje de ganancia en el destilado de hasta un 6.0%.

Realizando un comparativo entre las diferencias de la cantidad de calor que es introducida al proceso y la cantidad que se extrae mediante el condensador, se observa que las diferencias del proceso optimizado son hasta un 6% mayores que en el proceso no optimizado lo cual nos indica que el calor alimentado es aprovechado de forma más eficiente en la obtención del producto.

5.4.1.1 Comparativo de los resultados del Problema de la Máxima Eficiencia Termodinámica y el Problema del Máximo Destilado.

Como un primer acercamiento, en la comparación de los datos obtenidos en la solución del problema de control óptimo de la máxima eficiencia termodinámica frente al problema de control óptimo del máximo destilado, se realizan algunas observaciones que pueden ser argumentos, en trabajos futuros al respecto. Para este comparativo, la solución del problema de control óptimo del máximo destilado ha utilizado las condiciones dadas por Logsdon y

Bliegler (1993) que se encuentran en la Tabla 5.1, y los resultados obtenidos se presentan de forma comparativa en las figuras comprendidas en este apartado.

Para el caso del problema de control óptimo del máximo destilado el rango de validez de la relación de reflujo utilizado es $R_t \geq 0$, tal y como está establecido en el trabajo original. Este rango es justificado considerando que al llevar el sistema hasta el estado estable se produce una concentración de producto más alta que el promedio deseado, lo que permite extraer producto, en un breve período de tiempo, sin necesidad de utilizar reflujo hacia la columna. Lo mismo sucede cuando se utilizan relaciones de reflujo altas que enriquecen la concentración del destilado, permitiendo que inmediatamente después de utilizar tales relaciones de reflujo pueda ser utilizada una política de reflujo cero. Por supuesto, la aplicación de esta política de reflujo cero rompe por breves períodos de tiempo con los valores establecidos para la relación de reflujo que cumple con la factibilidad de diseño, cuestión no abordada por los autores mencionados.

Efectos de lo anterior pueden observarse en la Figura 5.7. Aunque en gran parte del intervalo de tiempo los valores de la relación de reflujo obtenida en la solución del Problema del Máximo Destilado satisfacen la factibilidad de diseño ya que en su mayoría se encuentran por encima del valor de R_{MIN} , sin embargo, en las partes inmediatas a donde el valor de la relación de reflujo es relativamente elevado esta restricción no se cumple.

Con la finalidad de reproducir lo mejor posible el perfil de relaciones de reflujo para el máximo destilado original, fue necesario restringir el máximo valor que la relación de reflujo puede adquirir, de ahí que se observe en la Figura 5.7 un “achataamiento” en la parte superior del perfil. Las diferencias encontradas en el perfil de R_t se atribuyen a la manera de calcular el punto de burbuja ya que en este trabajo se utiliza una ecuación de estado para el cálculo de las relaciones de equilibrio líquido-vapor, mientras que en el trabajo original del máximo destilado los autores utilizaron la ecuación de Antoine. En la Figura 5.8 se presentan los perfiles de composición del componente más volátil para los dos problemas de control considerados.

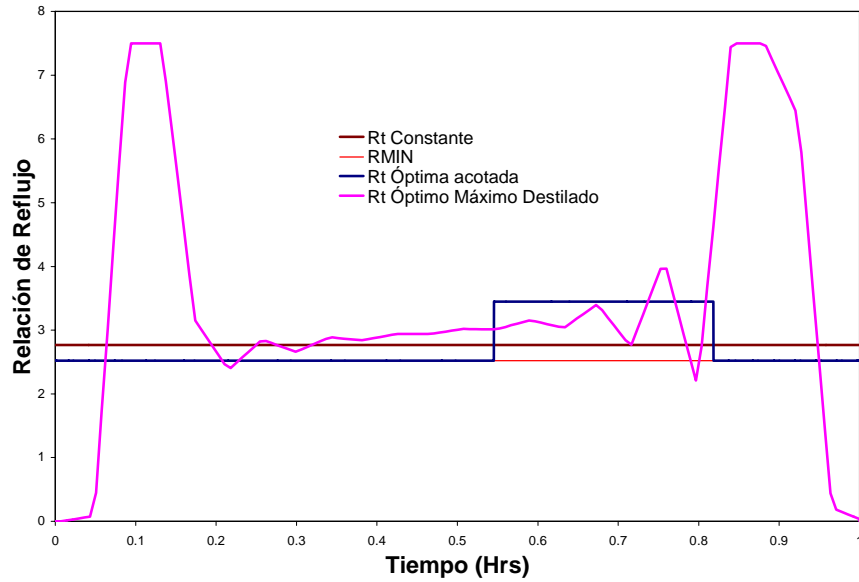


Figura 5.7 Perfiles de las relaciones de reflujo para los dos problemas de control óptimo.

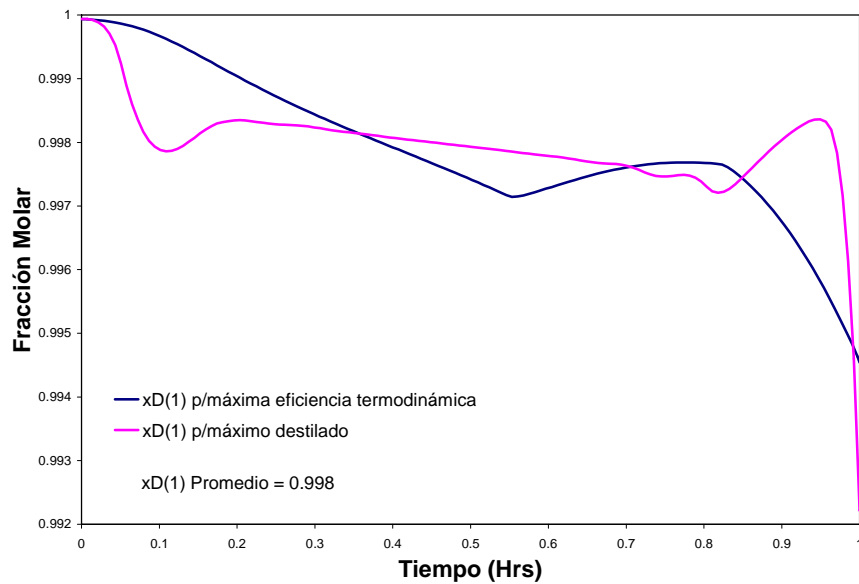


Figura 5.8 Perfiles de las composiciones en el domo del componente más volátil para los dos problemas de control óptimo.

Un aspecto interesante de los resultados es la obtención de valores similares para la eficiencia termodinámica promedio en ambos problemas de control óptimo, máxima eficiencia termodinámica y máximo destilado, ya que sólo se obtiene una diferencia menor al 0.5 % de uno con respecto al otro, lo cual puede atribuirse a los errores de redondeo o truncamiento del cálculo realizado.

La Figura 5.9 muestra el comportamiento de la eficiencia termodinámica puntual. Observando en la misma figura se ve que existe un amplio intervalo de tiempo donde los perfiles de eficiencia de ambos problemas de control son relativamente similares, esto debido a que las relaciones de reflujo son muy cercanas. La enorme discrepancia de la eficiencia al inicio y al final de la obtención de reflujo es consecuencia de la utilización de la política de reflujo cero. Dicha política proporciona la máxima eficiencia termodinámica que el proceso puede desarrollar.

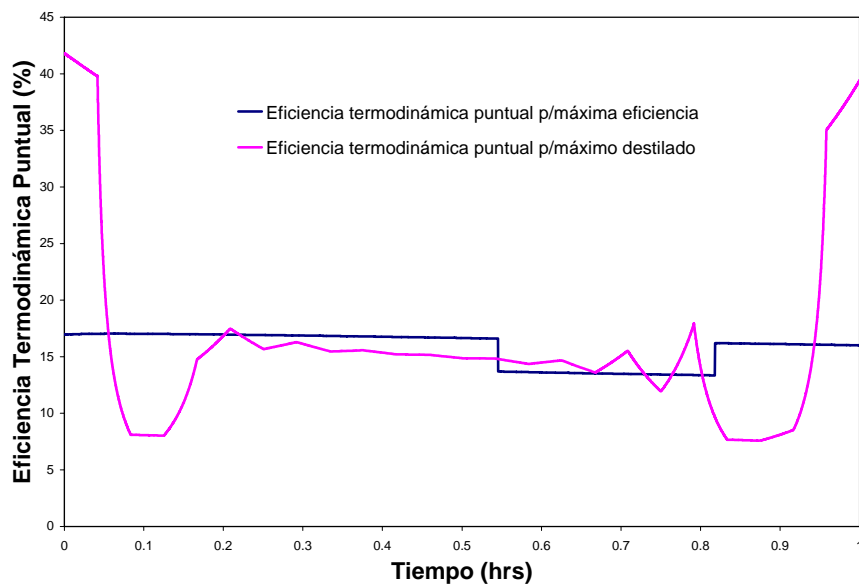


Figura 5.9 Perfiles de las eficiencias puntuales para los dos problemas de control óptimo.

En cuanto a la cantidad de destilado que puede obtenerse al resolver los dos problemas de control óptimo, se observa que el problema del máximo destilado considerando la política de reflujo cero obtiene una cantidad mayor de producto de casi el 7% respecto a la cantidad de destilado que se obtiene con el problema de la máxima eficiencia. La Figura 5.10 muestra el comportamiento de la acumulación de producto destilado.

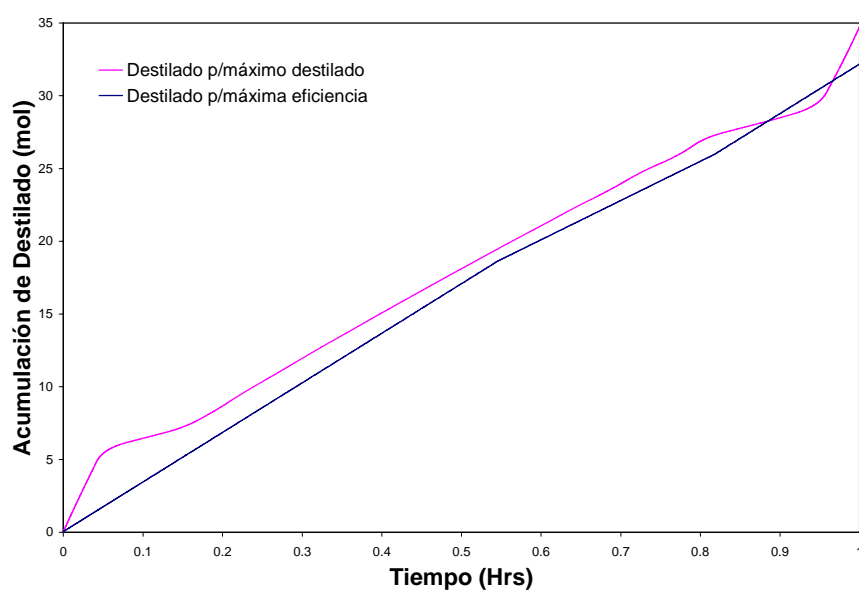


Figura 5.10 Perfiles del destilado acumulado para los dos problemas de control óptimo.

Ahora bien, al resolver el problema del máximo destilado respetando el valor mínimo de la relación de reflujo que permite la factibilidad de diseño, la diferencia entre los valores alcanzados por la eficiencia termodinámica son despreciables en ambos problemas de control, eficiencia máxima y máximo destilado. Además, la diferencia entre las cantidades de producto obtenidas en ambos problemas de control es únicamente del 1.0% a favor del máximo destilado.

5.4.2 Caso de Estudio II: Separación de una mezcla Metanol/Etanol/Propanol (MEP)

En este caso, además de resolverse el problema de control óptimo utilizando una mezcla ternaria casi equimolar, se comparan los resultados de utilizar una combinación de relaciones de reflujo constantes. El interés de esta mezcla básicamente es educativo, aunque cada uno de los componentes individuales tiene una función dentro de la industria química. Así entre otras posibilidades, el metanol es utilizado como carburante, el etanol como parte de las bebidas embriagantes y el propanol para obtener solventes para resinas.

Para la obtención de las políticas de control óptimo de esta mezcla ternaria se retoman y complementan los datos descritos en la Tabla 4.2. La acumulación de líquido utilizada en las etapas de equilibrio de la columna y en el tanque de reflujo fue aproximadamente del 12% respecto a la cantidad inicial remanente en el calderín.

Tabla 5.2. Datos para el problema de control óptimo utilizando la mezcla MEP.

$B_0 =$	100 moles		Presión =	1 atm
$V =$	120 mol/h		Acumulación en platos =	1 mol
$x_{\text{metanol}} =$	0.33		Acumulación en T. R. =	1 mol
$x_{\text{etanol}} =$	0.33		Número de Platos =	10
$x_{n\text{-propanol}} =$	0.34		$\bar{x}_{D,\text{metanol}} =$	0.986
			$\bar{x}_{D,\text{etanol}} =$	0.976

Al igual que en los casos posteriores, se considera la separación de la mezcla completa debido a que las necesidades energéticas del corte intermedio, corte entre un producto y otro, también influyen en la eficiencia termodinámica del proceso; es decir, se tienen dos cortes principales y un corte intermedio a los cuales se aplica el problema de control óptimo.

En consideración a la factibilidad de diseño, el límite inferior de las relaciones de reflujo ha sido acotado a valores de R_{MIN} cuyos valores son 7.2122 para el caso del primer corte de producción, 0.7195 para el corte intermedio y 3.573 para el segundo corte de producción.

Pretendiendo justificar la separación entre los perfiles de las relaciones de reflujo encontradas mediante la solución del problema de control óptimo y el calculado para satisfacer la factibilidad del diseño se utiliza el índice de factibilidad de separación (IFS) definido como:

$$IFS = \frac{\alpha_{AB}}{\alpha_{BC}} \quad (5.11)$$

donde α es la volatilidad relativa de la mezcla binaria formada por el componente A y B o el componente B y C . El IFS permite conocer la facilidad de separación entre las mezclas binarias del primer y segundo corte. Un valor del IFS mayor a la unidad indica que la separación de la primera mezcla es más fácil, en caso contrario, que la separación de la segunda mezcla es la más fácil. El valor encontrado para el IFS de esta mezcla es de 0.865 lo cual significa que la separación entre el etanol y el n -propanol en esencia es más fácil que la separación entre el metanol y el etanol, sin embargo, un valor tan cercano a la unidad no es concluyente en este sentido. Entonces, en este caso, la diferencia entre la menor relación de reflujo que permite mantener la factibilidad de diseño y la política de control óptimo obtenida no puede ser atribuida a la facilidad o dificultad de separación de la mezcla sino a los requerimientos en la concentración del producto.

La Figura 5.11 muestra el acotamiento utilizado así como el comportamiento de la relación de reflujo obtenida mediante la solución del problema de control óptimo. La Figura 5.12 muestra el comportamiento de la eficiencia termodinámica puntual de la separación. La eficiencia promedio del proceso fue del 7.55%.

Al igual que en el caso anterior, si se realiza un comparativo entre la eficiencia termodinámica optimizada y la calculada a un único reflujo constante, las diferencias que se obtienen son despreciables. Sin embargo, cuando el comparativo se realiza entre los resultados de la política de control óptimo y una política que combine diferentes relaciones de reflujo constantes, se tienen porcentajes favorables al proceso de optimización de hasta un 6.0% de ganancia en eficiencia termodinámica del proceso y hasta un 3.0% de ganancia en el destilado.

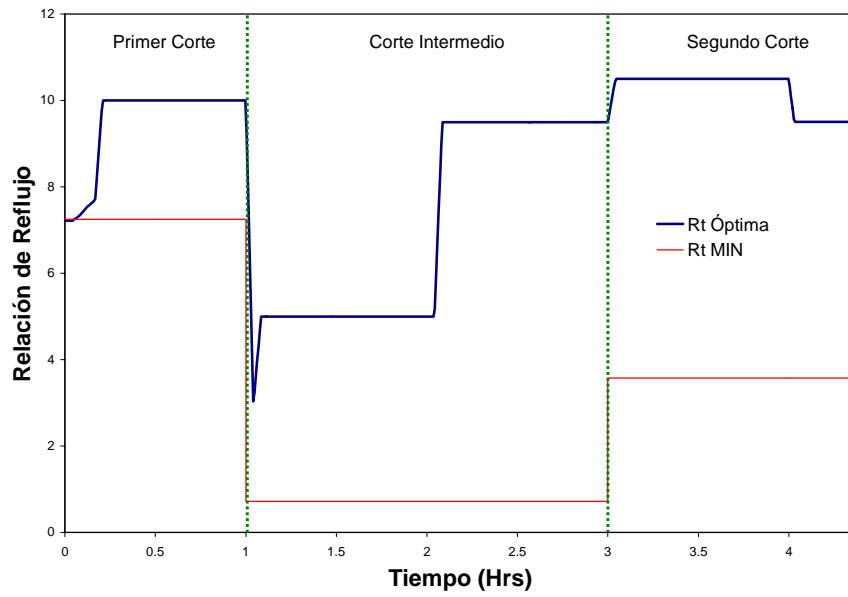


Figura 5.11 Perfil de relaciones de reflujo óptimo.

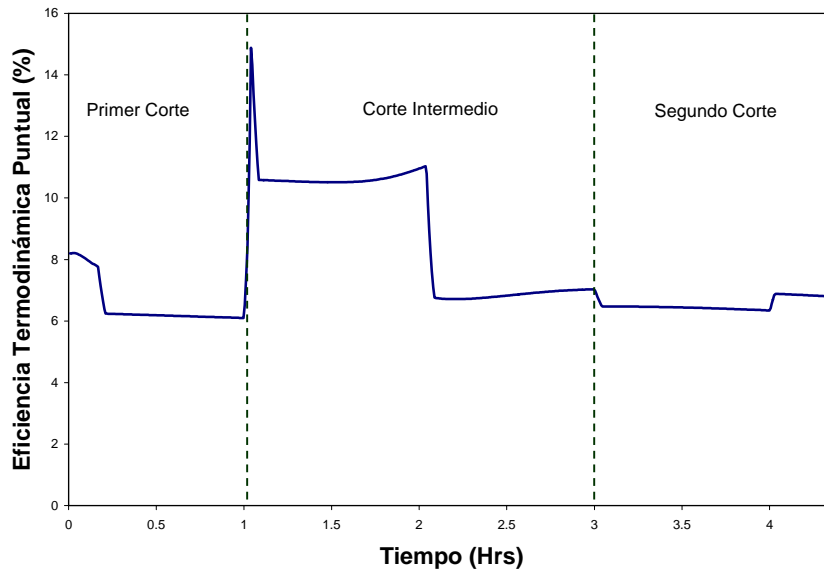


Figura 5.12 Perfil de eficiencias puntuales.

El comparativo entre las diferencias de la cantidad de calor introducida al proceso para la separación y la cantidad que se extrae mediante el condensador, permite observar diferencias de hasta un 3% mayor que en el proceso donde se utilizan combinaciones de relaciones de reflujo constante, y al igual que en el caso anterior, esto nos indica que el calor alimentado es aprovechado de forma más eficiente en la obtención del producto.

El comportamiento de la concentración de los productos es mostrado mediante la Figura 5.13. El perfil que se obtiene es típico de la separación de una mezcla cuando el proceso de separación es operado a relaciones de reflujo constante, sin embargo, se observa el efecto de las fluctuaciones de dichas relaciones de reflujo.

El uso de la política de control óptimo encontrada permitió obtener los siguientes porcentajes, referidos a las cantidades molares utilizadas en la mezcla inicial: En el primer período de producción se recuperó el 35.25% del Metanol total y para el segundo período de producción la recuperación fue del 43.30% del Etanol total.

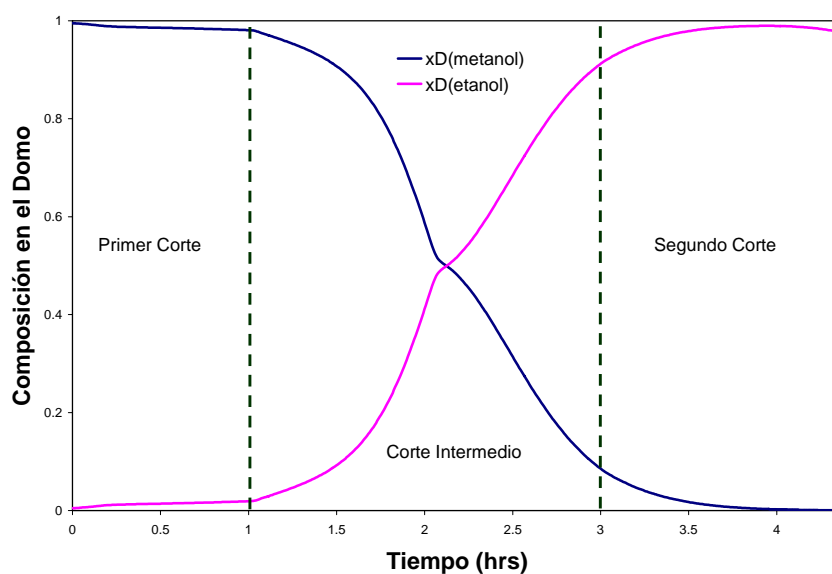


Figura 5.13 Perfil de composiciones puntuales en el destilado.

5.4.3 Caso de Estudio III: Separación de una mezcla Hexano/Benceno/Tolueno (HBT)

La utilización de esta mezcla ternaria tiene el propósito de resolver el problema de control óptimo de la máxima eficiencia termodinámica y realizar un breve comparativo con los resultados de utilizar una combinación de relaciones de reflujo constantes. Se ha recurrido a una distribución en la concentración de forma que sea el componente intermedio quien tenga la mayor concentración y permita observar la influencia que esto tiene en la solución. Cada uno de los componentes es usado en la industria química como materia prima en diferentes procesos. Así, entre otras posibilidades, el hexano, el benceno y el tolueno forman parte de las gasolinas y son utilizados en la elaboración de productos adhesivos y pinturas, además, el hexano es de uso común en la extracción de aceites de semillas y como disolvente en reacciones de polimerización.

En la solución de este problema se contempló una acumulación de líquido en los platos y condensador-tanque de reflujo del 10% respecto a la cantidad inicial remanente en el calderín. Los datos utilizados se encuentran en la Tabla 5.3. Los tiempos de producción fueron establecidos de forma que se obtuviera una recuperación aproximadamente del 50% como producto del componente más volátil en el primer corte.

Tabla 5.3. Datos para el problema de control óptimo utilizando la mezcla HBT.

$F_0 =$	220 moles		Presión =	1 atm
$V =$	150 mol/h		Acumulación en platos =	1 mol
$x_{\text{Hexano}} =$	0.30		Acumulación en T. R. =	10 mol
$x_{\text{Benceno}} =$	0.50		Número de Platos =	10
$x_{\text{Tolueno}} =$	0.20		$\bar{x}_{D,\text{Hexano}} =$	0.802
			$\bar{x}_{D,\text{Benceno}} =$	0.952

La Figura 5.14 muestra la política de las relaciones de reflujo que permiten obtener la máxima eficiencia termodinámica del proceso. Nuevamente se ha restringido el valor mínimo que puede adquirir la variable de control para que el perfil obtenido sea igual o esté por encima del perfil de las relaciones de reflujo más bajas (R_{MIN}) que permiten la factibilidad del diseño. Por limitaciones del equipo de cómputo, cada uno de los cortes de producción y el corte intermedio fueron divididos en intervalos de tiempo más pequeños, sin embargo, cada uno de los cortes de producción cumple con los requerimientos del producto deseado.

En esta Figura 5.14, se puede observar para los cortes de producción que en el primero se requieren valores mayores para la relación de reflujo que en el segundo, además, es notable que el corte que con valores mayores en la relación de reflujo también utiliza un período de tiempo más grande, esto como consecuencia de las especificaciones en la concentración del producto.

En este caso, la diferencia en tiempos de producción y valores de relación de reflujo puede ser explicada por la dificultad en la separación de la mezcla, entonces, utilizando el IFS el cual es de 0.578, se observa que la mezcla formada por Hexano y Benceno es más difícil de separar que la mezcla formada por Benceno y Tolueno.

Esta dificultad de separación también puede ser sustentada a partir de considerar la diferencia entre los puntos de ebullición de los componentes individuales ya que la diferencia entre el Hexano y el Benceno es más pequeña que la diferencia entre el Benceno y el Tolueno (11.3 K para Hexano-Benceno y 30.6 K para Benceno-Tolueno).

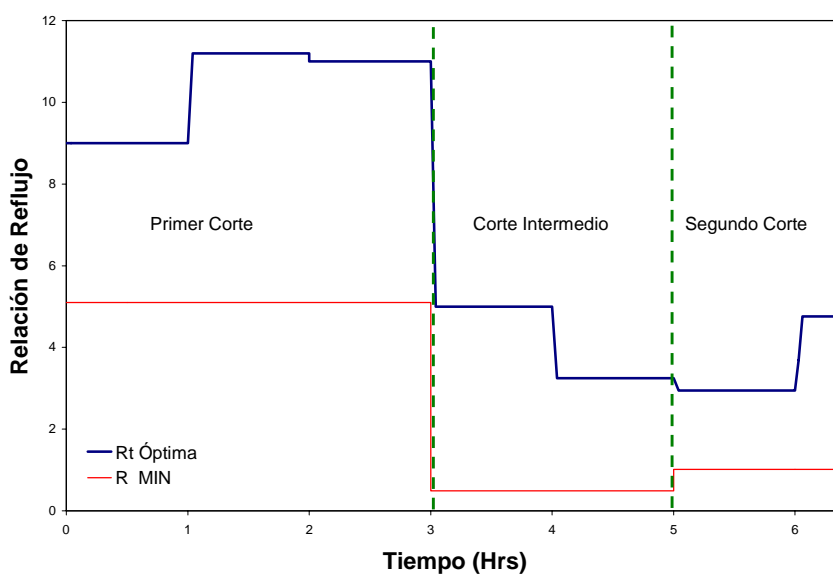


Figura 5.14 Perfil de relaciones de reflujo óptimo.

Los perfiles de las eficiencias puntuales son presentados en la Figura 5.15. La eficiencia promedio de todo el proceso es del 12.63%.

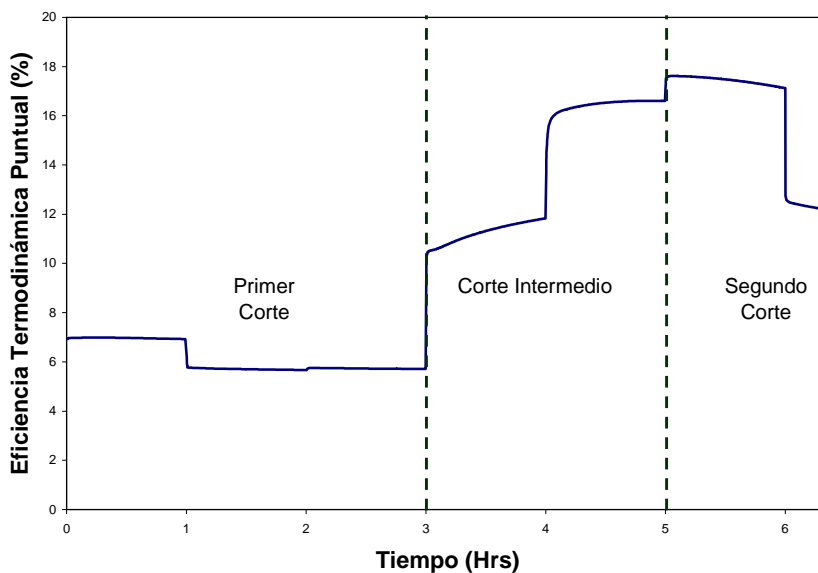


Figura 5.15 Perfil de eficiencias puntuales.

Los perfiles de la composición del producto se muestran en la Figura 5.16. Como era de esperarse, la concentración del componente más volátil disminuye lentamente por la acción de las relaciones de reflujo altas. Caso contrario sucede con el corte intermedio, donde las relaciones de reflujo bajas permiten la caída acelerada de la concentración del componente más volátil, y por consiguiente el incremento en la concentración del componente que le sigue en volatilidad.

La combinación de las dos últimas relaciones de reflujo permite alcanzar la concentración del segundo corte de producción, según especificaciones dadas; es decir, al inicio del corte la concentración del benceno se enriquece rápidamente, hasta el punto donde es necesario utilizar una relación de reflujo mayor que logre que el corte cumpla con la especificación de producto deseada. Como era de esperarse, el Tolueno apenas se presenta en trazas en este segundo corte de producción debido a la diferencia en los puntos de ebullición por lo que no ha sido considerado en la Figura 5.16.

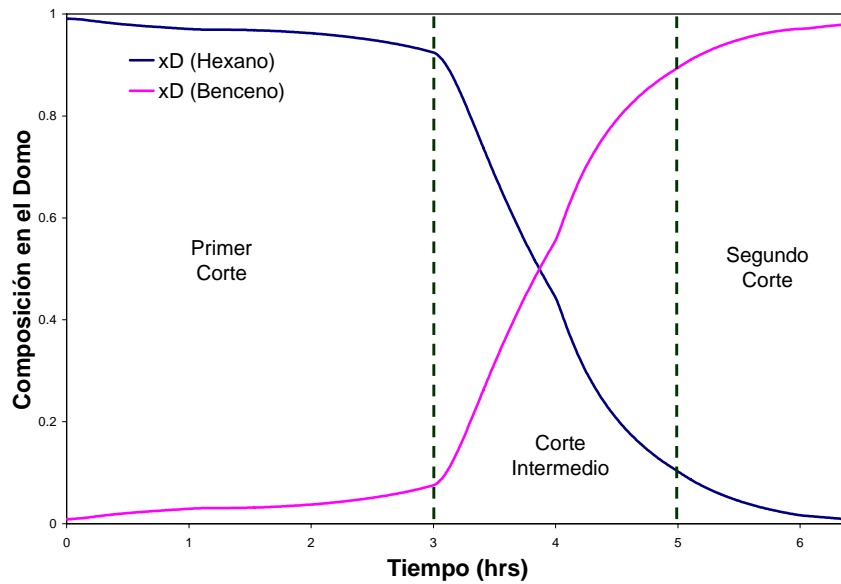


Figura 5.16 Perfil de composiciones puntuales en el destilado.

Bajo las consideraciones de estas políticas de control obtenidas, en el primer corte de producción se logra obtener el 51.21% del Hexano alimentado y para el segundo corte de producción se obtiene el 41.4% del Benceno alimentado.

El comparativo entre los resultados de la política de control óptimo y una política de combinaciones de relaciones de reflujo constantes permite obtener hasta el 5% de ganancia en la eficiencia termodinámica del proceso y hasta un 5% de ganancia en la obtención de producto.

Las diferencias entre las cantidades de calor introducido y el extraído en el condensador, observan diferencias de hasta un 10% mayor que en el proceso donde se utilizan combinaciones de relaciones de reflujo constante, lo que indica que el calor alimentado se aprovecha más eficiente en la obtención del producto.

5.4.3 Caso de Estudio IV: Separación de una mezcla Hexano/Benceno/Clorobenceno (HBC)

Al igual que las otras mezclas utilizadas en este trabajo, la separación de esta mezcla tiene el interés académico con el propósito de resolver el problema de control óptimo de la máxima eficiencia termodinámica, así como de comparar los resultados utilizando una política de combinaciones de relaciones de reflujo constantes. Como componente puro el clorobenceno, al igual que el hexano y el benceno, son utilizados en la industria química como solventes y en síntesis orgánica.

Pretendiendo observar la influencia de la concentración del componente más pesado en la solución del problema, se ha utilizado a una mezcla inicial que tiene al clorobenceno en mayor concentración. La Tabla 5.4 muestra los datos y restricciones utilizadas en la solución del problema de control óptimo de la mezcla HBC. La acumulación de líquido en los platos y en el condensador-tanque de reflujo utilizada fue del 13.3% de la alimentación inicial.

Tabla 5.4. Datos para el problema de control óptimo utilizando la mezcla HBC.

$F_0 =$	300 moles		Presión =	1 atm
$V =$	200 mol/h		Acumulación en platos =	2 mol
$x_{\text{Hexano}} =$	0.20		Acumulación en T.R. =	10 mol
$x_{\text{Benceno}} =$	0.30		Número de Platos =	15
$x_{\text{Clorobenceno}} =$	0.50		$\bar{x}_{D, \text{Hexano}} =$	0.821
			$\bar{x}_{D, \text{Benceno}} =$	0.986

Para este caso se utilizó el enfoque de solución propuesto por Farhat y col. (1990) consistente en utilizar una aproximación lineal, exponencial o polinomial para el comportamiento de la variable de control. Por tanto, se empleó un polinomio de segundo orden de la forma $R_i = a + bt + ct^2$.

El uso de este enfoque para la política de control es justificado porque proporciona una forma sencilla de decisión, así como facilita la solución matemática del modelo ya que este tipo de comportamiento permite eliminar variables del sistema. Otra justificación se tiene al considerar que se puede utilizar un elemento de control más sencillo.

Entonces, la función del método de optimización utilizado por SNOPT fue determinar los valores óptimos de los coeficientes del polinomio que permitieron alcanzar la máxima eficiencia termodinámica. Estos valores se proporcionan en la Tabla 5.5. Adicional a las variables de estado, el tiempo de producción en cada una de las secciones fue considerada como una variable más.

Tabla 5.5. Coeficientes óptimos para el comportamiento polinomial de la variable de control.

CORTE	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Primero	5.5000	-0.394500	15.62110
	10.9940	-0.009155	0.00313
Intermedio	10.9940	0.374000	-5.63050
	6.3310	-0.676390	0.34539
Segundo	6.0000	-6.089397	-3.02271

El perfil de las relaciones de reflujo obtenidas se muestra en la Figura 5.17. También se presenta la cota mínima de la relación de reflujo que permite la factibilidad de diseño. Se cumple que el perfil de la relación de reflujo óptima es igual o se encuentra por encima de la cota mínima.

Durante el proceso de separación se obtuvieron los siguientes porcentajes, referidos a las cantidades molares utilizadas en la mezcla inicial: En el primer período de producción se recuperó el 77% del Hexano alimentado y para el segundo período de producción la recuperación fue del 39.34% del Benceno alimentado.

Estos resultados son la consecuencia de haber obtenido relaciones de reflujo altas durante un período de tiempo mayor. Por supuesto, esta política es necesaria para satisfacer la restricción impuesta a la concentración promedio de producto deseado. Además, utilizando el IFS (0.384), el cual permite conocer la facilidad de separación entre las mezclas binarias de Hexano y Benceno del primer corte y del Benceno y Clorobenceno del segundo corte, se

observa que la separación de la primera mezcla es más difícil que la separación de la segunda mezcla.

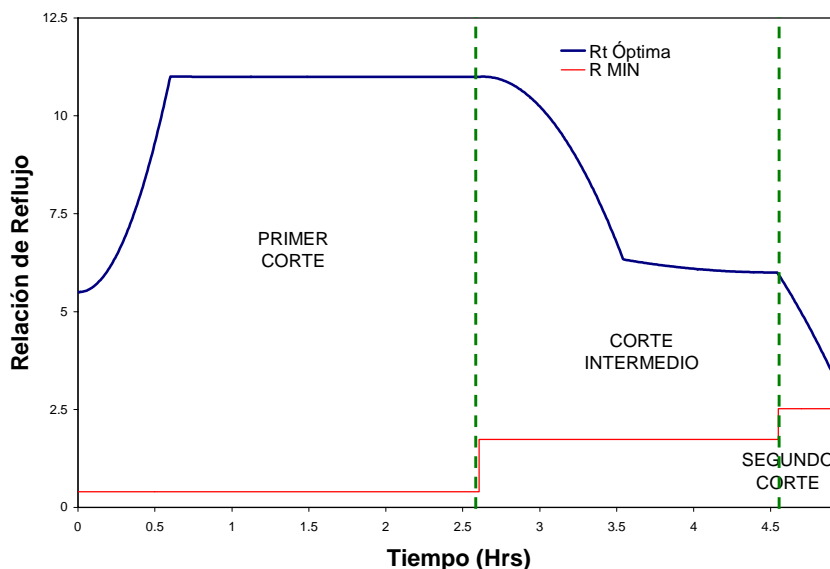


Figura 5.17 Perfil de relaciones de reflujo óptimo.

Un comparativo entre los puntos de ebullición de los componentes reitera esta facilidad o dificultad de separación, ya que en la primera mezcla binaria se tiene una sólo una diferencia de 11.3 K, mientras que en la segunda mezcla binaria se tiene una diferencia de 51.7 K. Entonces, esto implica tener que utilizar relaciones de reflujo mayores, acción que impacta directamente en un mayor tiempo de separación debido a que se parte de concentraciones más altas a la promedio necesaria en el producto.

En el caso del segundo corte, la política de reflujo encontrada es menor y la duración obtenida para la misma es muy pequeña lo cual podemos atribuir al hecho de que esta mezcla es formada en gran parte por Benceno y Clorobenceno, mezcla que es más fácil de separar según lo establecido por el IFS y la diferencia entre los puntos de ebullición. Entonces, si la política

de control óptimo nos permite hacer uso de una relación de reflujo más baja, se tiene por consecuencia, la utilización de tiempos de producción menores para cumplir con la especificación del producto deseado.

Al igual que en el caso anterior, se verifica que la utilización de relaciones de reflujo mayores hace que la diferencia entre los valores de acotamiento de la relación de reflujo y la política de control óptimo calculada sea mayor cuando se predice una mayor dificultad de separación entre las mezclas; esto puede ser observado también en la Figura 5.17.

El efecto del comportamiento polinomial de la relación de reflujo en la eficiencia termodinámica puntual del proceso puede ser observado en la Figura 5.18. En ella, se nota que esta función también tiene un comportamiento polinomial. La eficiencia termodinámica promedio del proceso es del 6.96%.

En la Figura 5.19 se observa el comportamiento de las composiciones en el destilado. Como en el primer corte se parte del estado estable (reflujo total), la utilización de relaciones de reflujo altas permite que el perfil de concentraciones cambie muy lentamente. Por ello el proceso tiene que trabajar durante un período de tiempo mayor para lograr satisfacer las especificaciones del producto deseado.

A concentraciones altas la utilización de relaciones de reflujo bajas incide en una variación más acelerada de la concentración requiriéndose menores tiempos para obtención del producto. Sin embargo, cuando el tiempo de producción se fija, la utilización de relaciones de reflujo menores sólo es adecuada si permiten obtener el producto deseado.

Una limitante que tiene la utilización de relaciones de reflujo relativamente bajas es su efecto directo en la cantidad de producto que puede recuperarse, tal y como ocurre para el segundo corte de producción en este caso.

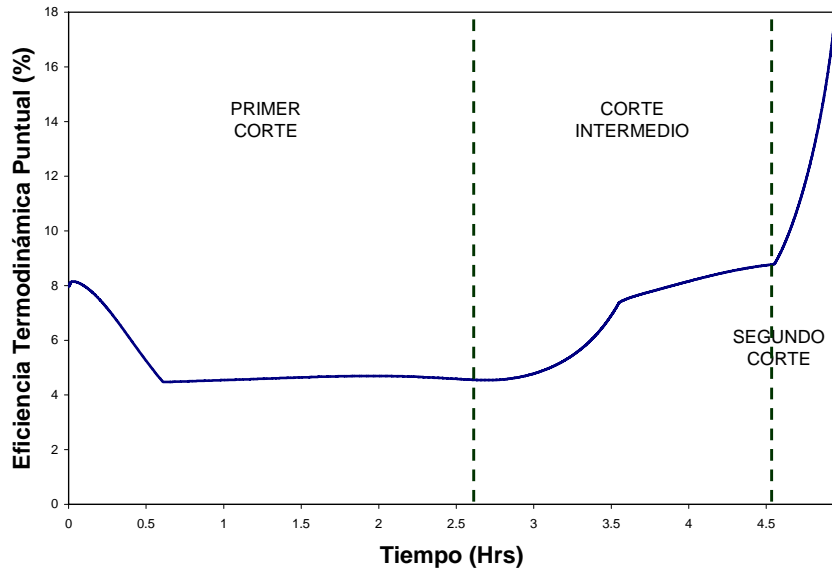


Figura 5.18 Perfil de eficiencias puntuales.

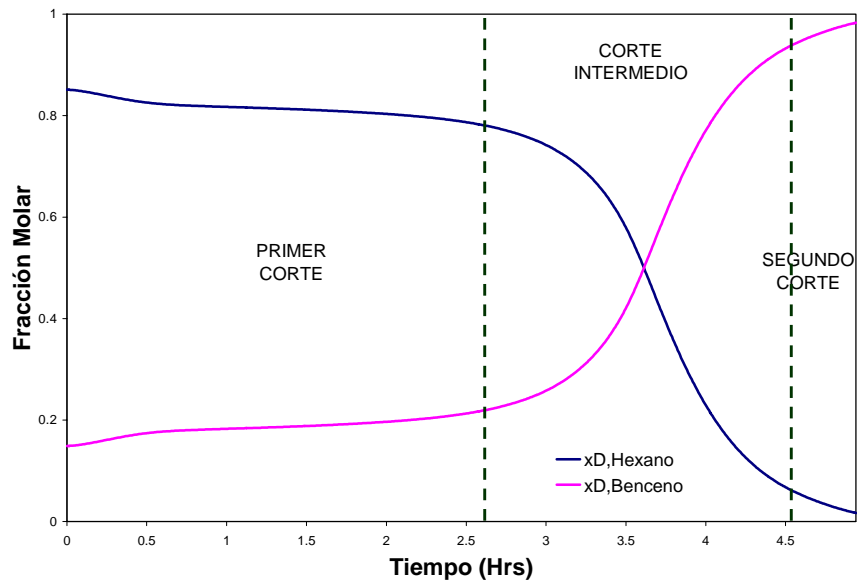


Figura 5.19 Perfil de composiciones puntuales en el destilado.

El comparativo entre la política de control óptimo y la política de combinaciones de relaciones de reflujo constantes sin optimizar produce resultados favorables al proceso de optimización, ya que se obtienen ganancias de hasta un 6% en la eficiencia termodinámica del proceso optimizado respecto al no optimizado. Además de la ganancia observada, también se tiene un incremento en la cantidad de producto obtenida de hasta un 5% en el proceso optimizado respecto al no optimizado.

La diferencia entre la cantidad de calor que se alimenta al proceso y la cantidad de calor que se extrae por el condensador es favorable hasta en un 9% en el proceso optimizado que en el proceso que utiliza una combinación de relaciones de reflujo constante.

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

En esta sección se presentan las principales conclusiones derivadas del trabajo desarrollado durante el planteamiento y solución del problema de control óptimo de la máxima eficiencia termodinámica.

Caracterización y planteamiento del problema de control óptimo de la máxima eficiencia termodinámica:

- Se logró la caracterización y planteamiento de la ecuación de eficiencia termodinámica para una columna de destilación discontinua como una combinación de los conceptos de la primera y segunda ley de la termodinámica. Dicha caracterización permitió formular el problema de control óptimo de la máxima eficiencia termodinámica y elegir la estrategia de solución adecuada.
- El planteamiento del problema de control óptimo conservó un enfoque general de solución, pero debido a las restricciones en la dimensionalidad del sistema a resolver, únicamente se estudiaron problemas de interés académico y cuyos datos de equilibrio líquido-vapor estuvieran disponibles en la literatura del área.

Metodología de solución:

- El método de solución NLP proporcionado por el software SNOPT (Gill y col, 2001) resultó ser efectivo en la solución del problema de control óptimo de la máxima eficiencia termodinámica.
- La estrategia para la solución del problema de control consistió en determinar puntos de inicio factibles utilizando como referencia una relación de reflujo

constante y restringir el rango de optimización a un corte de producción o de desecho.

- En los casos de las mezclas ternarias, la optimización del último corte o sección se hizo difícil porque sólo quedaban trazas del componente más volátil en las partes cercanas al calderín, mientras que en el domo, dicho componente se encontraba en cantidades que no podían ser despreciadas. En consecuencia, el sistema de ecuaciones inicialmente grande y disperso se volvió cada vez más complejo en aquellos sectores donde se presentó la falta de uno de los componentes de la mezcla. La dificultad se incrementa cuando se requiere aumentar la cantidad de puntos de colocación utilizados en la discretización, provocando a su vez, un aumento en la dimensionalidad del sistema y las no linealidades. Por tanto, para lograr la convergencia fue necesario proporcionar valores muy cercanos al óptimo para todas las variables de estado.

Resultados de la experimentación numérica:

- Como solución al problema de control de la máxima eficiencia termodinámica se obtuvieron los perfiles óptimos de la variable de control, R_t , para todos los casos de estudio, así como, los perfiles del comportamiento de la concentración del destilado y de la eficiencia puntual del proceso.
- En el primer caso se realizó el comparativo entre los resultados del problema del máximo destilado y el problema de la máxima eficiencia termodinámica, observándose que al aplicar políticas de reflujo cero en el primer problema se obtienen mejores resultados en la cantidad de destilado total obtenida respecto al problema de la máxima eficiencia, pero valores similares para la eficiencia termodinámica promedio en ambos casos. Cuando se respeta la condición de factibilidad de diseño impuesta a la relación de reflujo ($R_t \geq R_{\text{MIN}}$), ambos problemas de control predicen resultados similares en ambas variables. Estos resultados no pueden ser generalizados debido a que es necesario realizar otros estudios

comparativos al respecto pero pueden servir como punto de partida para algún trabajo futuro que pretenda establecer diferencias o similitudes entre estos problemas de control óptimo.

- En todos los casos, el comparativo realizado entre la política de control de la máxima eficiencia y la política de combinación de relaciones de reflujo constantes no optimizada, permiten concluir que se pueden lograr ganancias a favor del proceso optimizado de hasta un 6% en la eficiencia termodinámica y de hasta un 6% en el destilado.
- En todos los casos se observó que la diferencia entre la cantidad de calor que se alimenta al proceso y la cantidad de calor que se extrae por el condensador es favorable al proceso optimizado hasta en un 10% respecto al proceso que utiliza una combinación de relaciones de reflujo constante, lo cual lleva a concluir que en el proceso optimizado la energía es utilizada de forma más eficiente para la obtención del producto que se desea.

6.2 Recomendaciones

Está establecido que en algunos casos el incremento de la relación de acumulación de líquido respecto a la carga inicial produce mejores perfiles en la separación de las mezclas, sin embargo, en otros casos el efecto no es notable. También se conoce que la relación de reflujo utilizada para la separación tiene un impacto directo en la acumulación de la columna (Rose y col., 1950; rose y col., 1952; Converse y Huber, 1965; Distefano, 1968, Doménech y Enjalbert, 1974; Seader y Henley, 1998; Stichlmair y Fair, 1998; Furlonge y col., 1999) , principalmente en condiciones de bajo reflujo, entonces, la acumulación y la relación de reflujo son dos cantidades del proceso que se encuentran interrelacionadas entre sí y que impactan directamente en la cantidad y calidad de producto que puede obtenerse en el proceso de destilación. Por supuesto, este impacto también se refleja en los requerimientos energéticos del proceso y por consecuencia en la eficiencia termodinámica del mismo.

Ahora bien, durante el desarrollo de este trabajo se comprobó que la cantidad y características del producto son impactados por la cantidad de reflujo utilizada, sin embargo, no se contempló el efecto que puede tener la acumulación de la columna en la eficiencia termodinámica del proceso de separación, por tanto, se recomienda realizar trabajos tendientes en ese sentido.

Por otro lado, como el reflujo utilizado en el proceso se introduce a la columna por el domo del equipo como una única corriente, también se plantea como recomendación observar el efecto, en la eficiencia termodinámica, de utilizar la derivación de una porción del reflujo (reflujo finito) hacia otras secciones del proceso tales como el calderín o cualquiera de los platos. Esta derivación del reflujo únicamente es utilizada para llevar al proceso hasta el estado estable (González-Velasco y col., 1987), pero no se cuenta con información que permita establecer que es utilizada en experimentación numérica o en la práctica durante la obtención de producto.

BIBLIOGRAFÍA

1. Agrawal, R. y Herron, D.M. (1997); *Optimal Thermodynamic Feed Conditions for Distillation of Ideal Binary Mixtures*; AIChE Journal, 43(11), pp. 2984-2996.
2. Al-Tuwaim, M.S. y Luyben, W.L. (1991); *Multicomponent Batch Distillation. 3. Shortcut design of Batch Distillation Columns*; Ind. Eng. Chem. Res.; 30, 507-516.
3. Bauerle, G.L.; Sandall, O.C. (1987); *Batch Distillation of Binary Mixtures at Minimum Reflux*; AIChE Journal, 33(6), pp. 1034-1035.
4. Block, B. (1961); *Batch Distillation of Binary Mixtures Provides Versatile Process Operations*; Chem. Eng.; pp. 87-98.
5. Bowman, J.R. y Cichelli, M.T. (1949); *Batch Distillation: Minimum Number of Plates and Minimum Reflux*; Industrial and Engineering Chemistry; 41(9), pp. 1985-1987.
6. Brenan, K.E., Campbell, S. L. y Petzold, L. R. (1989); *Numerical Solution of Initial-Value Problems Differential-Algebraic Equations*; 1ª. Edición, Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York.
7. Budiman, A. y Ishida, M. (1996); *Three-Dimensional Graphical Exergy Analysis of a Distillation Column*; Journal of Chemical Engineering of Japan, 29(4); pp. 662-668.
8. Cho, Y.S. y Joseph, B. (1983); *Reduced-Order Steady-State and Dynamic Models for Separation Processes. Part I, Development of the Model reduction Procedure*; AIChE Journal; 29(2), pp. 261-269.
9. Cho, Y.S. y Joseph, B. (1983); *Reduced-Order Steady-State and Dynamic Models for Separation Processes. Part II, Application to Nonlinear Multicomponent Systems*; AIChE Journal; 29(2), pp. 270-276.
10. Converse, A.O. y Gross, G.D. (1963); *Optimal Distillate-Rate Policy in Batch Distillation*; I&EC Fundamentals; 2 (3), pp. 217-221.
11. Coward, I. (1967); *The Time-Optimal Problem in Binary Batch Distillation*; Chemical Engineering Science; 22, pp. 503-516.
12. Cuthrell, J.E. y Biegler, L.T. (1987); *On the Optimization of Differential-Algebraic Process Systems*; AIChE Journal; 33(8), pp. 1257-1270.
13. Dincer, I. y Cengel, Y.A. (2001); *Energy, Entropy and Exergy Concepts and their Roles in Thermal Engineering*; Entropy; 3, pp. 116-149.

14. Distefano, G.P. (1968); *Mathematical Modeling and Numerical Integration of Multicomponent Batch Distillation Ecuations*; AIChE Journal; 14(1), pp. 190-199.
15. Diwekar, U.M., Malik, R.K. y Madhavan, K. P. (1987); *Optimal Reflux Rate Policy Determination for Multicomponent Batch Distillation Columns*; Computers & Chemical Engineering; 11(6), pp. 629-637.
16. Diwekar, U.M. y Madhavan, K. P. (1986); World Cong. III Chemical Engng; p. 719.
17. Diwekar, U.M (1988); *Simulation, design, optimization, and optimal control of multicomponente batch distillation columns*; Ph. D. Thesis, Indian Institute of Technology, Bombay, India.
18. Diwekar, U.M, Madhavan, K.P. y Swaney, R.E. (1989); *Optimization of Multicomponent Batch Distillation Columns*; Ind. Eng. Chem. Res.; 28, 1011-1017.
19. Diwekar, U.M. (1991); *An Efficient Design Metod for Binary, Azeotropic, Batch Distillation Columns*; AIChE Journal; 37(19), pp. 1571-1578.
20. Diwekar, U.M. (1992); *Unified Approach to Solving Optimal Design-Control Problems in Batch Distillation*; AIChE Journal; 38(10), pp. 1551-1563.
21. Diwekar, U.M. (1996); *Batch Distillation: Simulation, Optimal Design and Control*; 1^a Edición, USA., Edit. Taylor&Francis.
22. Diwekar, U.M. y Kalagnanam, J.R. (1997); *Efficient Sampling Technique for Optimization under Uncertainty*; AIChE Journal; 43, pp. 440-447.
23. Diwekar, U.M. y Madhavan, K.P. (1991); *Multicomponent Batch Distillation Column Design*; Ind. Eng. Chem. Res.; 30, pp. 713-721.
24. Domenech, S. y Enjalbert, M (1981); *Program for Simulating Batch Rectifications as a Unit Operation*; Computers and Chemical Engineering; 5(3), pp. 181-184.
25. Domenech, S. y Enjalbert, M. (1974); *Modele Mathematique d'une Colonne de Rectification Discontinue –I. Etablissement du Modele*; Chemical Engineering Science; 29, pp. 1519-1528.
26. Espinosa, J. y Salomone, E. (1999); *Minimun reflux for Batch Distillations of Ideal and Nonideal Mixtures at Constant Reflux*; Ind. Eng. Chem. Res; 38, pp. 2732-2746.
27. Farhat, S.; Czernicki, M.; Pibouleau, L. y Domenech, S. (1990); *Optimization of Multiple-Fraction Batch Distillation by Nonlinear Programming*; AIChE Journal, 36(9), pp. 1349-1360.
28. Furlonge, H.I., Pantelides, C.C. y Sorensen, E. (1999); *Optimal Operation of Multivessel Batch Distillation Columns*; AIChE Journal; 45, pp. 781-801.

29. Gill, P.E., Murray, W. y Saunders, M.A. (2001); *User's Guide for SNOPT Version 6: A Fortran Package for Large-Scale Nonlinear Programming*; Department of Mathematics University of California, San Diego.
30. González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, M.A., Castrana-Pelayo, J.M. y González-Marcos, J.A. (1987); *Improvements in Batch Distillation Startup*; Ind. Eng. Chem. Res.; 26, 745-750.
31. Hansen, T.T. y Jorgensen, S.B. (1986), "Optimal Control of Binary Batch Distillation in Tray or Packed Columns"; *The Chemical Engineering Journal*, 33, 151-155.
32. Hasebe, S., Noda, M. y Hashimoto, I. (1997); *Optimal operation policy for multi-effect batch distillation system*; Computers & Chemical Engineering; 21, Suppl. S1221-S1226.
33. Henley, E.J. y Seader, J.D. (1998); *Operaciones de Separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*; 2ª Edición, REVERTE Ediciones, S.A. de C.V.
34. Hindmarsh, A.C. (1980); *Isode and Isodi, two new initial value ordinary differential equation solvers*; acm-signum newsletter; 15(4), pp. 10-11.
35. Holland, C.D. (1981); *Fundamentos y modelos de procesos de separación: Absorción, destilación, evaporación y extracción*; 1ª Edición, México, Editorial Prentice/Hall Internacional.
36. Ishida, M. y Taprap, R. (1992); *Application of Energy-Utilization Diagram for Graphic Exergy Análisis of Multicomponent Distillation Columns*; Journal of Chemical Engineering of Japan, 25(4), pp. 396-402.
37. Kerkhof, L.H.J. y Vissers, H.J.M. (1978); *On the Profit of Optimum Control in Batch Distillation*; Chemical Engineering Science; 33, pp. 961-970.
38. Kim, J.K. y Ju, D.P. (1999); *Shortcut Procedure for Multicomponent Batch Distillation with Distillate Receiver*; Ind. Eng. Chem. Res.; 38, pp. 1024-1031.
39. King, C.H. (1988); *Procesos de Separación*; 1ª Edición, México, Ediciones REPLA, S.A.
40. Kister, Henry Z. (1992); *Distillation: Design*; U.S.A., Editorial McGraw-Hill.
41. Logsdon, J.S., Diwekar, U.M., Biegler, L.T. (1990); *On the Simultaneous Optimal Design and Operation of Batch Distillation Columns*; Transactions of ICheme, 68, 434.
42. Logsdon, J.S. y Biegler, L.T. (1993); *Accurate Determination of Optimal Reflux Policies for the Maximum Distillate Problem in Batch Distillation*; Ind. Eng. Chem. Res.; 32, pp. 692-700.

43. Lotter, S.P. y Diwekar, U.M. (1997); *Shortcut Models and Feasibility Considerations for Emerging Batch Distillation Columns*; Ind. Eng. Chem. Res.; 36, pp. 760-770.
44. Luyben, W.L. (1971); *Some Practical Aspects of Optimal Batch Distillation Design*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.; 10 (1), pp. 54-59.
45. Luyben, W.L. (1988); *Multicomponent Batch Distillation. 1. Ternary Systems with Slop Recycle*; Ind. Eng. Chem. Res.; 27, pp. 642-647.
46. Mayur, D.N. y Jackson, R. (1971); *Time Optimal Problems in Batch Distillation for Multicomponent Mixures Columns with Holdup*; Chemical Engineering Journal, 2, 150.
47. Meadows, E.L. (1963); *Multicomponent Batch-Distillation Calculations on a Digital Computer*; Chem. Eng. Symp. Ser. 59 (46), 48.
48. Mujtaba, I.M. y Macchieto, S. (1988); *Optimal Control of Batch Distillation*; Proceedings 12th IMACS Wold Congress, Paris, Julio 18-22.
49. Mukherjee, S., Dahule, R.K., Tambe, S.S., Ravetkar, D.D. y Kulkarmi, B.D. (2001); *Consider Genetic Algorithms to Optimize Batch Distillation*; Hydrocarbon Processing, (9), pp. 59-66).
50. Ognisty, T.P. (1995); *Analyze Distillation Columns With Thermodynamics*; Chemical Engineering Progress, (2), pp. 40-46.
51. Perry, R.H. y Green, D. (1984); *Perry's Chemical Engineer's Handbook*; 6th. Ed., McGraw-Hill, New York.
52. Pigford, R.L., Tepe, B. y Garrahan, C.J. (1951); *Effect of Column Holdup in Batch Distillation*; Industrial and Engineering Chemistry; 43 (11), pp. 2592-2602.
53. Robinson, E.R. (1969); *The Optimization of Batch Distillation Operations*; Chemical Engineering Science; 24, pp. 1661-1668.
54. Robinson, E.R. (1970); *The Optimal Control of an Industrial Batch Distillation Column*; Chemical Engineering Science; 25, pp. 921-928.
55. Rose, A., Welshans, L.M. y Long, H.H. (1940); *Sharpness of Separation in Batch Fractionation: Calculation of Maximun Sharpness of Separation when Holdup is Appreciable*; Industrial and Engineering Chemistry, 32 (5), pp. 673-675.
56. Sadotomo, H. y Miyahara, K. (1983); *Calculation Procedure for Multicomponent Batch Distillation*; International Chemical Engineering; 23(1), pp. 56-64.
57. Salomone, H.E., Chiotti, O.J. y Iribarren, O.A. (1997); *Short-Cut Design Procedure for Batch Distillation*; Ind. Eng. Chem. Res.; 36, pp. 130-136.

58. Seader, J.D. y Henley, E.J. (1998); *Separation Process Principles*; John Wiley & Sons, Inc; USA.
59. Seader, D.W., Seader, J.D. y Lweir, D.R. (1999); *Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*; John Wiley and Sons, Inc., U.S.A.
60. Smith, J.M., Van Ness, H.C. y Abbott, M.M. (1997); *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*; 5ª. Edición, McGraw-Hill, México.
61. Stichlmair, J.G. y Fair, J.R. (1998); *Distillation Principles and Practice*; Wiley-VCH. U.S.A.
62. Stryk, O.V. (1999); *User's Guide for DIRCOL: A Direct Collocation Method for the Numerical Solution of Optimal Control*; Technische Universität Darmstadt. Fachgebiet Simulation und Systemoptimierung (SIM).
63. Sundaram, S. y Evans, L.B. (1993); *Shortcut Procedure for Simulating Batch Distillation Operations*; Ind. Eng. Chem. Res.; pp. 511-517.
64. Treybal, Robert E. (1970); *A simple method for Batch Distillation*; Chemical Engineering; pp. 95-98.
65. Vassiliadis, V.S., Sargent, R.W.H y Pantelides, C.C. (1994); *Solution of a Class of Multistage Dynamic Optimization Problems. 1. Problems without Path Constraints*; Ind. Eng. Chem. Res.; 33, pp. 2111-2122.
66. Vassiliadis, V.S., Sargent, R.W.H y Pantelides, C.C. (1994); *Solution of a Class of Multistage Dynamic Optimization Problems. 2. Problems with Path Constraints*; Ind. Eng. Chem. Res.; 33, pp. 2123-2133.
67. Vatcha, S.R. (1989); *How Efficient can Distillation be?*; Hydrocarbon Processing; (1), pág. 65.
68. Venkateswarlu, W. y Avantika, S. (2001); *Optimal State Estimation of Multicomponent Batch Distillation*; Chemical Engineering Science, 56, pp. 5771-5786.
69. Walas, S.M. (1985); *Phase Equilibria in Chemical Engineering*; Butterworths, Boston.

APÉNDICE 1

Método Corto basado en Fenske-Underwood-Gilliland (FUG)

El método corto que se presenta fue propuesto por Diwekar (1988). Este método considera que una columna de destilación discontinua puede ser considerada como una columna de destilación continua con alimentación cambiante en el tiempo tal y como se presenta en la Figura A1.1. Para el desarrollo del método también se consideran: Flujos molares constantes, tasa de vaporización constante, volatilidades relativas constantes a través de la columna y acumulación de líquido y vapor despreciable.

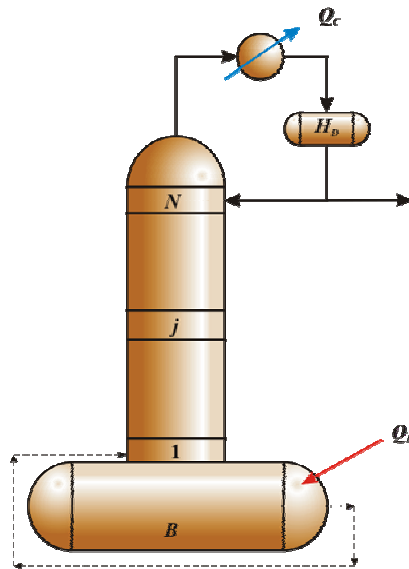


Figura A1.1. Esquema de una columna de destilación discontinua considerando que la acumulación del calderín es alimentada continuamente al primer plato.

Balance global de materia considerando a F como la alimentación:

$$\frac{dB}{dt} = -\frac{V}{R+1} \quad ; \quad B(0) = F \quad \text{Ec. (A1.1)}$$

Balance parcial para el componente clave (k) sobre una diferencial de tiempo:

$$x_D^{(k)} \frac{V}{R+1} = - \frac{d[x_B^{(k)}B]}{dt} \quad \text{Ec. (A1.2)}$$

Sustituyendo la ecuación (A1.1) en la ecuación (A1.2) se obtiene:

$$\frac{dx_B^{(k)}}{dt} = \frac{V}{(R+1)B} [x_B^{(k)} - x_D^{(k)}] \quad ; \quad x_{B0}^{(k)} = x_F^{(k)} \quad \text{Ec. (A1.3)}$$

En consideración a que la acumulación de líquido y vapor en la columna es ignorada, la ecuación de Raleigh es aplicable:

$$x_D^{(i)} dB = B dx_B^{(i)} + x_B^{(i)} dB \quad \text{Ec. (A1.4)}$$

$$\frac{dx_B^{(i)}}{x_D^{(i)} - x_B^{(i)}} = \frac{dB}{B} \quad \text{Ec. (A1.5)}$$

Ahora bien, sustituyendo la ecuación (A1.3) en la ecuación (A1.1) se obtiene el valor para el lado derecho de la ecuación (A1.4):

$$\frac{dB}{B} = \frac{dx_B^{(k)}}{x_D^{(k)} - x_B^{(k)}} \quad \text{Ec. (A1.6)}$$

Entonces, combinando las ecuaciones (A1.5) y (A1.6) se obtiene:

$$\frac{dx_B^{(i)}}{x_D^{(i)} - x_B^{(i)}} = \frac{dx_B^{(k)}}{x_D^{(k)} - x_B^{(k)}} \quad ; \quad x_{B0}^{(i)} = x_F^{(i)} \quad ; \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, n \\ i \neq k = \text{Componente clave} \end{array} \quad \text{Ec. (A1.7)}$$

Aplicando aproximaciones mediante diferencias finitas, la ecuación (A1.7) se convierte en:

$$x_{B_{new}}^{(i)} = x_{B_{old}}^{(i)} + \frac{\Delta x_B^{(k)} [x_D^{(i)} - x_B^{(i)}]_{old}}{[x_D^{(k)} - x_B^{(k)}]_{old}} ; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{Ec. (A1.8)}$$

Las relaciones funcionales entre x_D y x_B son dadas a partir de la ecuación de Hengestebeck-Geddes:

$$x_D^{(i)} = \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_k} \right)^{C_1} \frac{x_D^{(k)}}{x_B^{(k)}} x_B^{(i)} ; \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, n \\ i \neq k = \text{Componente clave} \end{array} \quad \text{Ec. (A1.9)}$$

donde la constante de la ecuación (A1.9) es equivalente al número mínimo de platos, N_{min} , dados por la ecuación de Fenske, es decir, $C_1 \equiv N_{min}$ y esta N_{min} puede ser obtenida mediante la utilización de la correlación de Gilliland:

$$Y = 1 - \exp \left[\frac{(1 + 54.4X)(X - 1)}{(11 + 117.2X)\sqrt{X}} \right] ; \quad X = \frac{R - R_{min g}}{R + 1} ; \quad Y = \frac{N - N_{min}}{N + 1} \quad \text{Ec. (A1.10)}$$

La relación de reflujo mínima, $R_{min u}$, es obtenida utilizando las ecuaciones de Underwood, considerando que la alimentación se encuentra a la temperatura de ebullición:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i x_F^{(i)}}{\alpha_i - \phi} = 0 \quad \text{Ec. (A1.11)}$$

$$R_{min u} + 1 = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i x_D^{(i)}}{\alpha_i - \phi} \quad \text{Ec. (A1.12)}$$

El método establece además que se debe cumplir una condición adicional provista por la relación:

$$G = \frac{R_{min u}}{R} - \frac{R_{min g}}{R} \leq \varepsilon ; \quad \text{donde } \varepsilon \text{ es el error permitido} \quad \text{Ec. (A1.13)}$$

La cual permite igualar las relaciones de reflujo mínimas predichas por las ecuaciones de Underwood y la correlación de Gilliland.

La derivada de G respecto a C_1 necesaria para el método de Newton-Raphson es:

$$\frac{\partial G}{\partial C_1} = \left(\frac{1}{R} \right) \left\{ - \sum_{i=1}^n \alpha_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_1} \right)^{C_1} \frac{x_B^{(i)}}{x_B^{(1)}} \times \frac{\sum_{j=1}^n \left(\frac{\alpha_j}{\alpha_1} \right)^{C_1} \frac{x_B^{(j)}}{x_B^{(1)}} \ln \left(\frac{\alpha_j}{\alpha_1} \right)}{\sum_{j=1}^n \left[\left(\frac{\alpha_j}{\alpha_1} \right)^{C_1} \frac{x_B^{(j)}}{x_B^{(1)}} \right]^2 (\alpha_i - \phi)} + \sum_{i=1}^n \alpha_i \frac{x_D^{(i)} \ln \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_1} \right)}{\alpha_i - \phi} - \frac{R+1}{(N+1) \frac{dY}{dX}} \right\} \quad \text{Ec. (A1.14)}$$

y

$$\frac{dY}{dX} = \frac{(3187.84X^3 + 4026.84X^2 - 117.9X + 5.5)(Y-1)}{(11.0 + 117.2X)^2 X \sqrt{X}} \quad \text{Ec. (A1.15)}$$

APÉNDICE 2

Resultados Numéricos de los Casos de Estudio.

CASO I: Mezcla Ciclohexano/Tolueno.

Problema de Control	D Total (moles)	η Promedio (%)	Q_B Total (J)	Q_C Total (J)	R_t Promedio (mol/mol)
Máxima Eficiencia (R_t acotada)	32.1012	15.90	3901314.6721	3883787.3901	2.7752
Máxima Eficiencia (R_t relajada hasta 9.5)	31.6820	15.73	3902093.8541	3884425.0446	2.8368
Máxima Eficiencia (R_t relajada hasta 10.0)	31.4594	15.60	3902101.3610	3884530.5405	3.0465
Máximo Destilado ($R_t \geq 0.0$)	34.5966	15.96	3905976.6962	3887896.6594	3.4987
Máximo Destilado (R_t acotada)	32.5964	15.97	3905514.7847	3887690.7758	2.7000

Políticas de combinaciones de R_t sin optimizar.

η prom. (%)	t_1 (hr)	R_1	t_2 (hr)	R_2	t_3 (hr)	R_3	t_4 (hr)	R_4	t_5 (hr)	R_5	$R_{Prom.}$	D (mol)	Q_B Total (J)	Q_C Total (J)
15.880	0.200	2.5215	0.200	3.0000	0.20	2.7000	0.200	3.0000	0.200	2.5215	2.7488	32.083	3899918.92	3882532.98
15.810	0.100	2.5215	0.300	3.0000	0.20	2.7000	0.150	3.0000	0.250	2.5215	2.7722	31.883	3898780.78	3881609.52
15.780	0.100	2.5215	0.400	3.0000	0.25	2.7000	0.050	3.0000	0.200	2.5215	2.7817	31.800	3898545.34	3881435.2
15.740	0.050	2.5215	0.250	3.0000	0.10	2.7000	0.285	3.0000	0.315	2.5215	2.7956	31.697	3898029.14	3881036.18
15.570	0.100	2.5215	0.400	3.3700	0.25	2.5215	0.050	2.7000	0.200	2.5215	2.8695	31.318	3896499.25	3879840.57
15.530	0.100	2.5215	0.400	3.4400	0.25	2.5215	0.050	2.5215	0.200	2.5215	2.8883	31.229	3896092.93	3879525.79
15.330	0.175	3.4400	0.125	2.5215	0.30	2.5215	0.100	2.5215	0.300	3.4400	2.9573	30.701	3898288.75	3881416.53
15.130	0.278	3.6000	0.122	2.5215	0.20	2.5215	0.200	2.5215	0.200	3.6000	3.0354	30.239	3895891.36	3879438.22
15.574	0.200	3.1000	0.200	3.1000	0.20	3.0000	0.200	2.5215	0.200	2.5215	2.8500	31.304	3896225.1	3879587.79

Caso II: Mezcla Metanol/Etanol/*n*-Propanol.

Corte	D Total (moles)	η Promedio (%)	Q_B Total (J)	Q_C Total (J)	R_t Promedio (mol/mol)
1	11.532	6.541	4794874.11	4785089.86	9.5164
Desecho	32.165	8.829	9739500.70	9705601.87	7.0525
2	14.639	6.6095	6711939.38	6701815.65	10.2256

Políticas de combinaciones de R_t sin optimizar para el primer corte (producción)

η prom. (%)	t_1 (hr)	R_1	t_2 (hr)	R_2	t_3 (hr)	R_3	t_4 (hr)	R_4	t_5 (hr)	R_5	$R_{Prom.}$	D (mol)	Q_B Total (J)	Q_C Total (J)
6.5230	0.0417	7.2122	0.3583	10.00	0.2	10.500	0.2	9.00	0.2	8.63	9.5107	11.4946	4793673.30	4784077.01
6.4962	0.0417	7.2122	0.4583	10.50	0.1	9.7500	0.1	9.00	0.3	8.63	9.5771	11.4444	4793368.24	4783835.29
6.4200	0.1000	7.2122	0.5000	11.00	0.2	7.2122	0.1	11.45	0.1	11.45	9.9530	11.3114	4793811.78	4784232.21
6.3882	0.0417	7.2122	0.4583	11.00	0.1	7.2122	0.1	8.10	0.3	10.00	9.8730	11.2441	4793259.89	4783812.08
6.3666	0.0417	7.2122	0.4583	10.46	0.1	7.2122	0.1	8.00	0.3	11.00	9.9168	11.2007	4793654.98	4784167.98

Políticas de combinaciones de R_t sin optimizar para el corte intermedio (desecho).

η prom. (%)	t_1 (hr)	R_1	t_2 (hr)	R_2	t_3 (hr)	R_3	t_4 (hr)	R_4	t_5 (hr)	R_5	$R_{Prom.}$	D (mol)	Q_B Total (J)	Q_C Total (J)
8.7560	0.0417	10.0	0.7583	4.000	0.40	11.0	0.6	9.18	0.2	9.18	7.6000	32.0843	9741756.884	9707847.209
8.7481	0.0417	10.0	0.7583	4.000	0.30	11.0	0.7	9.00	0.2	11.1	7.6340	32.0446	9742074.911	9708144.823
8.6830	0.0417	10.0	0.7583	3.575	0.30	11.0	0.7	12.00	0.2	10.0	8.4107	32.0005	9745103.751	9711325.183
8.6356	0.0417	10.0	0.9583	4.060	0.40	13.0	0.3	13.00	0.3	13.0	8.6562	31.7466	9743814.853	9710150.002
8.6349	0.0417	10.0	0.6083	3.000	0.75	11.4	0.3	10.00	0.3	12.0	8.7000	31.9982	9746898.319	9713054.725
8.4960	0.0417	10.0	0.7583	3.098	0.40	15.0	0.6	15.00	0.2	15.0	10.3806	31.6727	9748866.619	9715337.761
8.3230	0.0417	10.0	0.7583	2.834	0.40	20.0	0.4	20.00	0.4	16.9	12.6685	31.3267	9750562.879	9717302.105

Políticas de combinaciones de R_t sin optimizar para el segundo corte (producción).

η prom. (%)	t_1 (hr)	R_1	t_2 (hr)	R_2	t_3 (hr)	R_3	t_4 (hr)	R_4	t_5 (hr)	R_5	$R_{Prom.}$	D (mol)	Q_B Total (J)	Q_C Total (J)
6.6004	0.0417	9.497	0.7583	10.00	0.2	11.00	0.1	11.0	0.2675	10.18	10.2358	14.6145	6710415.42	6700227.05
6.5400	0.0417	9.497	0.3583	6.000	0.6	14.75	0.1	12.0	0.2675	12.00	11.5500	14.5837	6712215.18	6701892.40
6.4960	0.0417	9.800	0.6583	6.700	0.1	20.00	0.1	20.0	0.4675	20.00	13.2873	14.5272	6713013.57	6702395.83
6.3587	0.0417	9.497	0.3583	4.077	0.6	20.00	0.1	20.0	0.2675	20.00	15.4976	14.4797	6714171.75	6703622.58

Caso III: Mezcla Hexano/Benceno/Tolueno.

Corte	D Total (moles)	η Promedio (%)	Q_B Total (J)	Q_C Total (J)	R_t Promedio (mol/mol)
1	39.7923	5.54	13994119.36	13985602.69	10.4007
Desecho	60.346	12.02	9577387.67	9540446.09	4.1216
2	48.284	13.55	6679243.51	6648197.33	3.4633

Políticas de combinaciones de R_t sin optimizar para el primer corte (producción).

η prom. (%)	t_1 (hr)	R_1	t_2 (hr)	R_2	t_3 (hr)	R_3	t_4 (hr)	R_4	t_5 (hr)	R_5	t_5 (hr)	R_5	$R_{Prom.}$	D (mol)	Q_B Total (J)	Q_C Total (J)
5.5146	0.5	9	0.5	9.5	0.5	9.50	0.5	11.60	0.5	11.6	0.5	11.6	10.4668	39.6421	13994952.75	13986487.65
5.4294	0.5	12	0.5	12.0	0.5	9.00	0.5	9.00	0.5	11.0	0.5	11.2	10.7000	38.9395	13984817.65	13976697.00
5.3385	0.5	12	0.5	12.0	0.5	8.35	0.5	8.35	0.5	13.0	0.5	13.0	11.1154	38.3000	13986006.87	13978138.18
5.2710	0.5	13	0.5	13.0	0.5	8.00	0.5	8.00	0.5	13.4	0.5	13.4	11.4650	37.8036	13983271.82	13975623.28

Caso IV: Mezcla Hexano/Benceno/Ciclobenceno.

Corte	D Total (moles)	η Promedio (%)	Q_B Total (J)	Q_C Total (J)	R_t Promedio (mol/mol)
1	48.4941	5.0885	18116026.77	17878188.24	10.1346
Desecho	46.4677	6.7608	13978537.96	13759039.67	7.7506
2	14.5831	9.3975	2738816.15	2691716.12	4.6173

Políticas de combinaciones de R_t sin optimizar para el primer corte (producción).

η prom. (%)	t_1 (hr)	R_1	t_2 (hr)	R_2	t_3 (hr)	R_3	t_4 (hr)	R_4	t_5 (hr)	R_5	$R_{Prom.}$	D (mol)	Q_B Total (J)	Q_C Total (J)
5.0510	0.25	5.5	0.250	5.5	0.500	12.0	0.7	12	0.9061	11.5	10.5810	48.3270	18127718.16	17909338.41
4.8801	0.25	5.0	0.250	5.0	0.500	15.0	0.5	15	1.1061	10.5	11.7875	46.6340	18133255.53	17919772.47
4.7870	0.50	15.0	1.027	15.0	0.273	5.0	0.2	5	0.6061	10.0	12.0180	45.8932	17994742.22	17791952.35
4.8843	0.50	15.0	1.027	15.0	0.373	15.0	0.3	5	0.4061	5.0	12.2864	47.3042	17967816.71	17768720.09