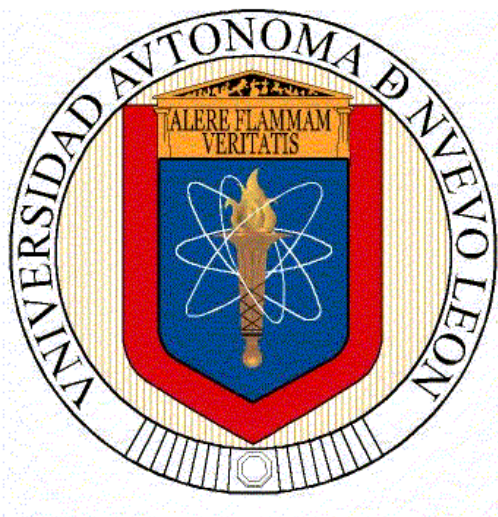


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



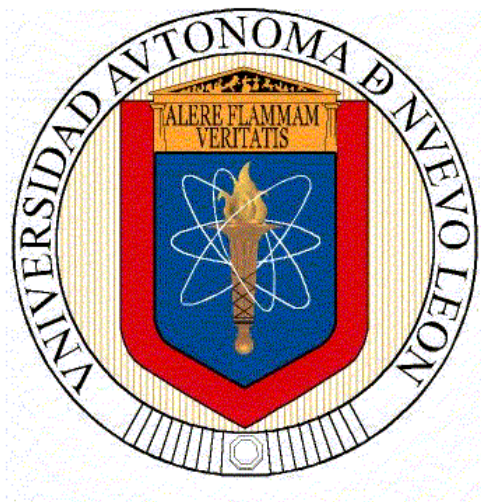
TESIS
DISEÑO, DINÁMICA Y CONTROL DE COLUMNAS REACTIVAS MULTI-PRODUCTO

POR
M.C. GLORIA AZUCENA BUITIMEA CERÓN

COMO REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES

ABRIL, 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS
**DISEÑO, DINÁMICA Y CONTROL DE COLUMNAS REACTIVAS MULTI-
PRODUCTO**

POR
M.C. GLORIA AZUCENA BUITIMEA CERÓN

**COMO REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS
SUSTENTABLES**

DIRECTOR DE TESIS
DR. SALVADOR TUTUTI ÁVILA (FCQ-UANL)

ABRIL, 2022

TESIS DE INVESTIGACIÓN

DISEÑO, DINÁMICA Y CONTROL DE COLUMNAS REACTIVAS MULTI-PRODUCTO

Presentado por

M.C. Gloria Azucena Buitimea Cerón

**Como requisito para la obtención del grado de
Doctor en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables**

Director de Tesis

Dr. Salvador Tututi Ávila (FCQ-UANL)

Co-Directora de Tesis

Dra. Nancy Del Pilar Medina Herrera (FA-UANL)

Lugar de Realización

Laboratorio de investigación en control (FCQ-UANL)

Abril, 2022

DISEÑO, DINÁMICA Y CONTROL DE COLUMNAS REACTIVAS MULTI-PRODUCTO

Aprobación de la Tesis

Dr. Salvador Tututi Ávila
Director de Tesis

Dra. Nancy Del Pilar Medina Herrera
Co-Asesora

Dr. Oscar Francisco Huerta Guevara
Comité Tutorial

Dr. Ricardo Gómez González
Comité Tutorial

Dr. José Angel Loredó Medrano
Comité Tutorial

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

DISEÑO, DINÁMICA Y CONTROL DE COLUMNAS REACTIVAS MULTI-PRODUCTO

Por M.C. Gloria Azucena Buitimea Cerón

Resumen

Gloria Azucena Buitimea Cerón

Fecha de graduación: Agosto, 2022

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DISEÑO, DINÁMICA Y CONTROL DE COLUMNAS REACTIVAS MULTI-PRODUCTO

Candidata para el grado de Doctor en
Ciencias con orientación en Procesos
Sustentables

Número de páginas: 80

Las columnas de destilación reactiva (RC) son equipos intensificados donde se pueden llevar a cabo en el mismo equipo reacciones químicas y la separación de los productos simultáneamente, las RC han demostrado tener un gran potencial en aumentar conversiones de reactivos a productos y la obtención de productos de alta pureza. Por otra parte, un proceso multi-producto es aquel capaz de producir más de un producto en un mismo equipo o serie de equipos (planta) La idea principal en estos procesos es modificar la selectividad de los reactivos hacia más de un producto de interés. En el presente trabajo se diseñaron dos diseños óptimos capaz de obtener como productos etil metil carbonato (EMC) o dietil carbonato (DEC) utilizando Aspen Plus y Matlab para la optimización con algoritmos genéticos: Los diseños consideraron una columna de destilación reactiva con una columna de separación donde se recupera el reactivo en exceso y una RDWC. La función objetivo de la optimización fue minimizar el costo total anual (TAC). También, se propuso un esquema de control para cada diseño con controladores de temperatura. Los criterios de selección de las etapas a controlar utilizados fueron el criterio de la pendiente y análisis de sensibilidad. Los resultados muestran que se pueden obtener ambos compuestos con la pureza deseada. Además, las purezas se pueden mantener cerca de sus valores nominales ante disturbios de composición y flujo

Dirigida por

Dr. Salvador Tututi Ávila

Agradecimientos

Primeramente, quiero agradecer a mi asesor, al Dr. Salvador Tututi Ávila por apoyarme, guiarme y aconsejarme durante los últimos cinco años de mi formación como investigadora, también me gustaría agradecer a mi co-asesora, la Dra. Nancy Medina Herrera por compartir sus conocimientos conmigo y por ser una referencia femenina en la investigación en PSE. A los miembros del comité tutorial, Dr. Oscar Francisco Huerta Guevara, Dr. Ricardo Gómez González y Dr. José Ángel Loredo Medrano por sus críticas constructivas.

Un agradecimiento especial al Dr. Arturo Jiménez Gutiérrez por sus consejos, asesorías y por permitirme ser parte de su grupo de investigación durante el último año de mi doctorado.

Quiero agradecer al CONACyT por el apoyo financiero otorgado para llevar a cabo este proyecto.

Dedicatorias

A mi gran familia

Por ser un gran apoyo, por sus consejos y por todos los momentos compartidos a la distancia.

A mis amigos en Nuevo León que los considero parte de mi familia.

Y a mi pequeña familia formada por César y mi pequeña Venus 🐶. Gracias por ayudarme a conservar la cordura durante la pandemia.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen.....	III
Agradecimientos	IV
TABLA DE CONTENIDO	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
1. Introducción	1
1.1 Objetivos de la tesis.....	6
1.1.1 Objetivo general	6
1.1.2 Objetivos específicos	6
1.2 Hipótesis.....	6
1.3 Aportación científica	7
2. Antecedentes	8
2.1 Transesterificación.....	8
2.2 Columnas reactivas	9
2.3 Columna reactiva con pared divisoria (RDWC)	13
2.4 Control.....	14
3. Metodología	17
3.1 Simular el diseño base en Aspen Plus	17
3.1.1 Sistema de destilación	21
3.2 Diseño conceptual capaz de producir DEC o EMC	22
3.3 Diseño preliminar capaz de producir DEC o EMC	23
3.4 Diseño preliminar de RDWC capaz de producir DEC o EMC	30
3.5 Optimización diseño RC+DC	34
3.5 Optimización diseño RDWC	36
3.6 Control de los sistemas de destilación.....	38
4. Resultados y discusión	42
4.1 Resultados del análisis de sensibilidad	42

4.2 Resultados del diseño preliminar RC+DC.	46
4.3 Diseño de un sistema de destilación extractiva	49
4.4 Resultados del diseño preliminar RDWC.....	50
4.5 Resultados del diseño RC+DC óptimo	52
4.6 Resultados del diseño RDWC óptimo.....	58
4.7 Resultados de control.	64
5. Conclusiones.....	71
5.1 Recomendaciones y Trabajo a Futuro	73
6. Referencias.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Columna reactiva.	2
Figura 1.2 Diseño conceptual de la columna reactiva y la columna de separación de reactivo en exceso.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 1.3 Diseño conceptual de la columna reactiva con pared divisoria.....	4
Figura 3.1 Curvas residuales.	22
Figura 3.2 Diseño conceptual RC+DC.	23
Figura 3.3 Diseño conceptual de la RDWC.....	31
Figura 3.4 Diseño con acoplamiento térmico equivalente a la RDWC.	33
Figura 4.1 a) Análisis de sensibilidad para el flujo de alimentación del DMC y b) análisis para el holdup.	43
Figura 4.2 Análisis de sensibilidad de la Presión en el domo de la columna reactiva..	44
Figura 4.3 Análisis de las etapas de alimentación de los reactivos.....	45
Figura 4.4 Análisis de sensibilidad de la RR y la BR.....	46

Figura 4.5 Producción de DEC en el diseño preliminar RC+DC.	47
Figura 4.6 Producción de EMC en el diseño preliminar RC+DC.	48
Figura 4.7 Diseño de columna extractiva y de recuperación para separar el MeOH y DMC.	49
Figura 4.8 Estructura de la RDWC.	52
Figura 4.9 Diseño óptimo (RC+DC) cuando se produce DEC.	53
Figura 4.10 Diseño óptimo (RC+DC) cuando se produce EMC.	54
Figura 4.11 Perfiles de composición y tasas de reacción de la RC del diseño óptimo RC+DC.	55
Figura 4.12 Perfiles de composición de la DC del diseño óptimo RC+DC.	56
Figura 4.13 Diseño óptimo (RDWC) cuando se produce DEC.	58
Figura 4.14 Diseño óptimo (RDWC) cuando se produce EMC.	59
Figura 4.15 Perfiles de composición y tasas de reacción del diseño óptimo RDWC. ...	61
Figura 4.16 Resultados comparativos de los diseños óptimos RC+DC y RDWC al producir todo el año DEC o EMC.	63
Figura 4.17 Criterio Slope para la producción de DEC.	64
Figura 4.18 Estructura de control del diseño óptimo RC+DC para la producción de DEC.	65
Figura 4.19 Disturbios de composición y de flujo para la producción de DEC.	66
Figura 4.20 Criterio Slope para la producción de EMC.	67
Figura 4.21 Estructura de control del diseño óptimo RC+DC para la producción de EMC.	68
Figura 4.22 Disturbios de composición y de flujo para la producción de EMC.	69

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Interacciones binarias correspondientes al modelo UNIQUAC [2].	18
Tabla 3.2 Temperaturas de ebullición (azeótropos a 1 atm).	19
Tabla 3.3 Parámetros del modelo cinético [8].	20
Tabla 3.4 Variables a las que se realizó un análisis de sensibilidad y sus límites.	28
Tabla 4.1 Resultados para la producción de DEC y EMC en el diseño preliminar RDWC.	51
Tabla 4.2 Resultados comparativos del diseño óptimo RC+DC.	57
Tabla 4.3 Resultados comparativos de los diseños óptimos RC+DC y RDWC.	62

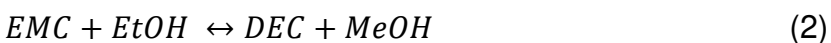
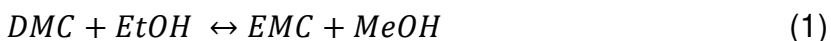
CAPÍTULO 1

1. Introducción

El dietil carbonato (DEC) y el etil metil carbonato (EMC) son carbonatos con múltiples aplicaciones en la industria química. El DEC puede ser un excelente aditivo para combustibles [1], también es un intermediario de reacción para la producción de fenobarbital y norfloxacin [2]–[5]. Por otro lado, el EMC se puede utilizar como aditivo para pinturas, revestimientos [6] y como solvente en soluciones electrolíticas de baterías ion litio [7].

La producción convencional del DEC durante muchos años fue la fosgenación del etanol [8]. Sin embargo, este método es altamente tóxico, por lo que, en los últimos años se han desarrollado nuevas rutas sin fosgeno las cuales son carbonilación oxidativa de etanol, alcoholólisis de urea, etanolólisis de CO₂, descarbonilación de oxalato de dietilo y transesterificación de dimetil carbonato [9].

La transesterificación del dimetil carbonato (DMC) ha sido la ruta más estudiada de las mencionados anteriormente [9]; el sistema de reacciones de esta ruta tiene dos reacciones reversibles (Ec. 1-2). La primera reacción consiste en la transesterificación del dimetil carbonato con etanol (EtOH) para producir EMC y metanol (MeOH), mientras que en la segunda el EMC reacciona con el etanol para formar DEC y metanol [9]. Una de las características de este sistema es que se puede llevar a cabo en columnas reactivas de destilación (RC).



Las RC son procesos intensificados de destilación, en las cuales se pueden llevar a cabo reacciones químicas y la separación de reactivos y productos en el mismo equipo; esta eliminación continua de los productos en las columnas reactivas conduce a las reacciones reversibles hacia los productos, superando las constantes de equilibrio químico bajas y logrando altas conversiones [10].

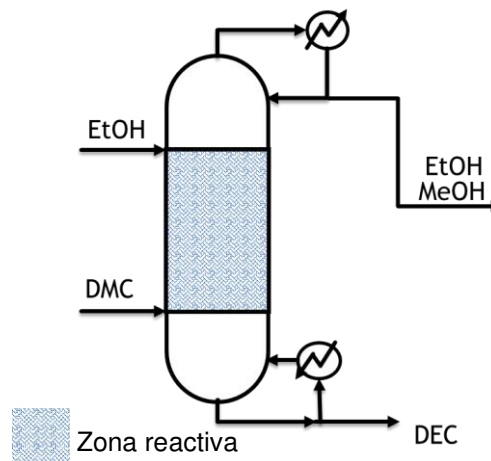


Figura 1.1 Columna reactiva.

Cuando se diseña una columna reactiva o cualquier equipo en la industria se busca optimizar el diseño con el objetivo de disminuir los costos de inversión y operación. Es común que una vez obtenido el diseño óptimo se realice un estudio de controlabilidad para estudiar la dinámica del sistema y el efecto de las perturbaciones que pueden afectar al proceso durante su funcionamiento normal. Este enfoque secuencial en ocasiones puede llegar a dificultar el control del diseño, ya que éste fue obtenido en estado estacionario y pudiera limitar o no satisfacer los requisitos mínimos de rendimiento para el proceso cuando el sistema opera en estado transitorio [11].

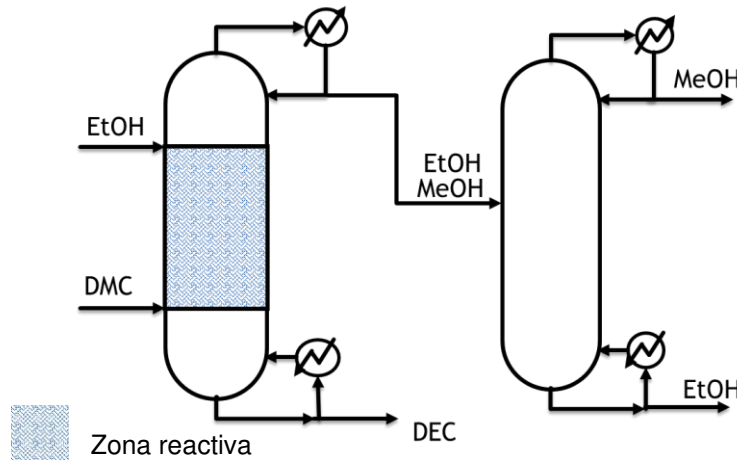


Figura 1.2 Diseño conceptual de la columna reactiva y la columna de separación de reactivo en exceso.

El control de las columnas reactivas puede ser más difícil que el de las columnas de destilación convencionales, debido a que son dos operaciones que ocurren simultáneamente en un mismo equipo. Cuando se tienen reacciones con dos reactivos, como el caso que se presenta en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, es muy importante satisfacer la estequiometría de las reacciones. Para asegurar que la reacción se lleve a cabo completamente se alimenta un reactivo en exceso (EtOH) [10].

El reactivo en exceso puede ser separado en una columna de destilación como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, para después ser recirculado y alimentado nuevamente a la columna reactiva.

En el control de procesos es común utilizar controladores de temperatura para inferir composiciones en columnas de destilación. Normalmente es preferible utilizar controladores de temperatura que controladores de composición, debido a que los controladores de composición requieren un mantenimiento más complejo que los controladores de temperatura y el tiempo muerto en los controladores de composición es mayor que el de los controladores de temperatura, teniendo una acción de control tardía. A continuación, se mencionan algunos trabajos que han utilizado controladores de temperatura para inferir la composición en etapas adecuadas para el control efectivo de las columnas reactivas en donde se produce DEC mediante la ruta de transesterificación del DMC.

La mayoría de los trabajos que han estudiado la transesterificación de DMC en columnas reactivas de destilación se enfocan solamente en la producción de DEC. Luo y Xiao [2] demostraron que este sistema de reacciones se puede llevar a cabo en columnas de destilación reactivas obteniendo el DEC con una selectividad mayor a 99.5%. Wei et al. [4] diseñaron una columna reactiva para producir DEC. El diseño consistió en una columna reactiva y una columna de destilación donde se separa el subproducto metanol del reactivo en exceso (etanol) (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Además, los autores propusieron un sistema de control para el diseño, en el cual fue necesario sólo un controlador de temperatura en cada columna para mantener las purezas de los productos ante cambios de composición y de flujo.

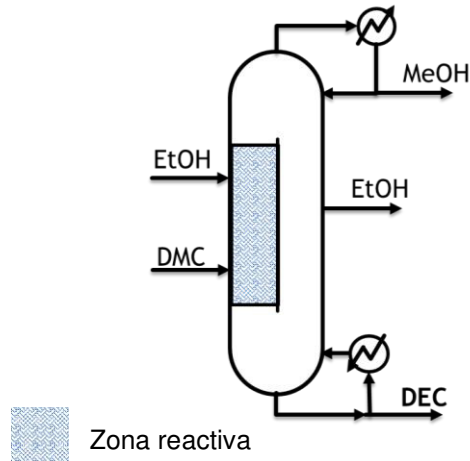


Figura 1.3 Diseño conceptual de la columna reactiva con pared divisoria.

En la literatura se han reportado trabajos con diseños aún más intensificados respecto a las columnas reactivas para obtener DEC. Estos son trabajos que proponen diseños de columnas reactivas con pared divisoria (RDWC). La Figura 1.3 muestra un diseño conceptual de RDWC, el cual, cuenta con dos corrientes de entrada donde se alimentan los reactivos y tres corrientes de salida; una para el producto, otra para el subproducto y para el reactivo en exceso. En 2007 Mueller y Kenig [12] fueron los primeros en diseñar una columna de este tipo. Por otro lado, Zheng et al. [3] diseñaron una RDWC y propusieron un sistema de control para el diseño, con el objetivo de controlar las purzas de los productos ante cambios de composición y flujo. Algunos autores además del diseño de una columna reactiva con pared divisoria proponen una integración de energía, tales diseños cuentan con dos rehervidores en la RDWC. La integración de energía sucede cuando se aprovecha el vapor del destilado para utilizarlo como vapor de servicio para uno de los rehervidores [13][14].

En cuanto a aplicaciones prácticas de las columnas reactivas, Keller et al. [7] reportaron el diseño de una columna reactiva de una planta piloto que produce DEC. Los autores

simularon la columna y optimizaron las variables operacionales para demostrar que también se puede obtener EMC como producto de interés. Las variables que se manipularon para pasar de obtener DEC a EMC fueron la relación de reflujo, la relación destilado alimentación, la relación molar de los reactivos y la fracción molar del catalizador respecto al flujo de alimentación, alcanzando selectividades del 95 % para ambos productos. La columna puede considerarse como un sistema multi-producto cuando se logra obtener dos compuestos en una sola columna.

Se le llama proceso multi-producto a aquel que es capaz de producir más de un producto en un mismo equipo o serie de equipos (planta). La principal ventaja que tiene un proceso multi-producto es la capacidad de cambiar la producción de un producto A hacia un producto B o C. La transición o cambio de producción es conveniente cuando suceden caídas en el mercado de alguno de los productos, cuando existe un cambio en la demanda de los productos o un alza de precio de alguna de las materias primas. Debido a la flexibilidad que proporcionan los procesos multi-producto, se han realizado varios trabajos de procesos multi-producto para diferentes compuestos, por ejemplo, para la producción de polímeros [15], silanos [16], petróleo [17] y fármacos [18].

Dada la importancia del DEC y EMC mencionada anteriormente y debido a los pocos trabajos de diseño multi-producto que existen para la producción de ambos compuestos, este trabajo se enfoca en el diseño, optimización y control de un sistema de destilación reactiva con pared divisoria que tendrá la flexibilidad de favorecer la producción de DEC y EMC en un mismo equipo.

1.1 Objetivos de la tesis

1.1.1 Objetivo general

Diseñar, optimizar, controlar una columna reactiva con pared divisoria multi-producto, la cual será capaz de favorecer la producción de DEC a EMC o viceversa.

1.1.2 Objetivos específicos

- Simular el diseño base para la obtención de DEC en Aspen Plus.
- Realizar un análisis de sensibilidad al diseño base para conocer las condiciones de operación que se van a manipular para obtener EMC.
- Obtener el diseño preliminar de dos columnas, columna reactiva más columna de separación (RC + CD) capaz de obtener EMC y/o DEC.
- Diseñar la columna reactiva con pared divisoria a partir del diseño de dos columnas.
- Optimizar las columnas utilizando la técnica de algoritmos genéticos en el software MATLAB.
- Proponer un esquema de control para los diseños.

1.2 Hipótesis

Es posible diseñar, optimizar y controlar una columna reactiva de pared divisoria para la producción de DEC o EMC, modificando condiciones de operación como la relación de reflujo (RR), la relación de boilup (BR), los flujos de alimentación de los reactivos y etapas de alimentación, permitiendo obtener el producto de interés.

1.3 Aportación científica

La aportación clave de este trabajo es el diseño novedoso de una RDWC multi-producto óptima para la producción de DEC o EMC en la misma unidad; es decir, la columna propuesta será capaz de producir el componente deseado con una alta pureza. Además, se investigarán estructuras de control para mantener las especificaciones de los productos ante perturbaciones en el flujo y composición de los reactivos.

CAPÍTULO 2

2. Antecedentes

2.1 Transesterificación

La ruta de transesterificación del DMC surge a partir de la búsqueda de alternativas menos tóxicas a la fosgenación del etanol para la producción de DEC [8]. Como se mencionó en la introducción, existen algunos trabajos que optan por la transesterificación para la producción de DEC. La principal diferencia de las cinéticas utilizadas en los diferentes trabajos se debe al tipo de catalizador que se utiliza. Se ha reportado el uso de catalizadores homogéneos y heterogéneos. Respecto al diseño, el utilizar catalizadores heterogéneos permite tener más libertad al seleccionar la ubicación de la zona reactiva, ya que, se elige la etapa de inicio y la etapa final de la zona reactiva, incluso es posible tener dos o más zonas reactivas en la columna. En cambio, cuando se utiliza un catalizador homogéneo sólo se elige la etapa de inicio de la zona reactiva, que es la etapa donde se alimenta el catalizador, a partir de esta etapa hacia los fondos se llevará a cabo la reacción, incluyendo al rehervidor de la columna.

En el presente trabajo se eligió una cinética pseudo-homogénea que utiliza como catalizador heterogéneo al K_2CO_3 , este catalizador mostró tener una mayor conversión de los reactivos respecto a otros catalizadores estudiados en el trabajo de Zielinska-Nadolska et al. [20]. También, se utilizó esta cinética en el trabajo de Wei et al. [4], en el cual diseñó una columna reactiva y una columna de recuperación para la producción de DEC mediante la ruta de transesterificación.

Uno de los puntos más atractivos de la ruta de transesterificación es que esta se puede llevar a cabo en columnas reactivas.

2.2 Columnas reactivas

Las columnas de destilación reactiva son en general una mejor alternativa respecto al uso de los procesos convencionales, en los cuales se requiere un reactor seguido por una secuencia de separadores, los cuales son comúnmente columnas de destilación.

En 2007 se reportó que existen alrededor de 236 sistemas de reacciones que se han estudiado para ser implementados en columnas reactivas de destilación [10].

Algunas de las ventajas de las RC se enlistan a continuación:

- Ahorros de capital.
- Mejora de la selectividad. Retirar uno de los productos de la mezcla de reacción o mantener una baja concentración de uno de los reactivos puede conducir a la reducción de las tasas de reacciones secundarias y, por lo tanto, a una selectividad mejorada para los productos deseados.
- Conversión mejorada de reactivo que se aproxima al 100%. Este aumento en la conversión brinda un beneficio en la reducción de los costos de recirculación de reactivos.
- Reducción del catalizador significativamente para el mismo grado de conversión que un arreglo convencional.
- Evitar azeótropos. La RC es particularmente ventajosa cuando el producto del reactor es una mezcla de especies que pueden formar varios azeótropos entre sí.

Las condiciones de la RC permiten que los azeótropos se hagan reaccionar en la zona reactiva.

- Reducción de la formación de subproductos.
- Integración de calor. Si la reacción es exotérmica, el calor de reacción se puede utilizar para proporcionar calor de vaporización y reducir la carga del rehervidor.

La destilación reactiva también cuenta con algunas limitaciones que se mencionan a continuación:

- Una limitación es que las condiciones del proceso no coincidan es una limitación. En algunos procesos, las condiciones óptimas de temperatura y presión para la destilación pueden estar lejos de ser óptimas para la reacción y viceversa.
- La segunda limitación para la aplicación de la destilación reactiva es que las volatilidades relativas de los componentes deben ser tales que los reactivos puedan estar contenidos en la columna y los productos puedan eliminarse fácilmente desde el domo y/o desde los fondos.
- El requisito de tiempo de residencia puede ser una limitación. Si el tiempo de residencia para la reacción es largo, se necesitará un gran tamaño de columna y grandes retenciones de flujo y puede ser más económico usar un arreglo de reactor-separador.
- El escalar a grandes flujos. Es difícil diseñar procesos RC para caudales muy grandes debido a problemas de distribución de líquidos en columnas RC empaquetadas.

- La destilación reactiva se limita a las reacciones en fase líquida porque hay muy poca retención en la fase de vapor.
- Los calores de reacción deben ser moderados para evitar grandes cambios en las tasas de vapor y líquido a través de la zona reactiva.
- Una reacción altamente exotérmica podría secar completamente las etapas.

Uno de los principales retos en las columnas reactivas es mantener la estequiometría de la reacción dentro de la columna para obtener la mínima cantidad de reactivos que no reaccionaron en las corrientes de productos, sin embargo, esto es difícil de obtener. El problema es la necesidad de alimentar la suficiente cantidad de ambos reactivos, para que no exista exceso de ninguno de ellos. Se podría pensar que este problema se soluciona fácilmente al relacionar los dos flujos de alimentación fresca, esta opción es factible en simulaciones en estado estable, pero no en un entorno real, ya que existen las imprecisiones en las mediciones de flujo y los cambios de composición en las corrientes de alimentación. Por lo tanto, es necesario tener alguna forma de determinar la cantidad de al menos uno de los reactivos dentro de la columna para que el control de retroalimentación pueda usarse para ajustar un nuevo flujo de alimentación. Este aspecto es uno de los objetivos de control en las columnas de destilación reactiva [10].

Una alternativa que es más costosa pero más fácil de implementar y que mantiene las purezas deseadas de los productos es el arreglo de una columna reactiva seguida por una columna de destilación. En la RC uno de los reactivos está presente en exceso, por lo tanto, la columna de destilación convencional es alimentada por la corriente de los productos de la columna reactiva que contiene al reactivo en exceso que no reaccionó, en la columna de destilación convencional se separa uno de los productos y el reactivo

en exceso para que este sea recirculado y alimentado nuevamente en la columna reactiva.

A continuación, se describen trabajos que investigaron diseños de columnas reactivas utilizando la ruta de transesterificación de DMC para la producción de DEC.

Uno de los primeros trabajos que sentó las bases para este caso de estudio fue el de Luo y Xiao [2]. En ese trabajo los investigadores diseñaron una columna reactiva con un modelo de equilibrio. Los autores también hicieron un análisis para observar el efecto de la ubicación de las etapas de alimentación y la relación de reflujo en el rendimiento de la columna. Los autores concluyeron que tanto el etanol como el DMC deben introducirse en la columna en bandejas más cercanas al fondo, con el fin de proporcionar suficiente tiempo de residencia para que el EMC (intermedio) se convierta completamente en DEC, también concluyeron que la relación de reflujo se debe de mantener superior a 0.6.

En 2011 Wei et al. [4] propusieron un arreglo de dos columnas (RC+DC) usando un exceso de etanol. El arreglo propuesto fue optimizado considerando al costo total anual (TAC) como función objetivo, modificando la relación de alimentación, el número de etapas, las etapas en la sección de rectificación y las etapas de la zona reactiva. Una vez obtenido el diseño óptimo los autores aplicaron una estrategia de control y concluyeron que, con controladores de temperatura se pueden mantener las especificaciones de los productos a pesar de los cambios en la composición de alimentación [4].

De acuerdo con la revisión literaria, la mayoría de los trabajos se enfocan solamente en la producción de DEC excepto el artículo de Keller et al. [7], en el cual se reportó el estudio de una RC a escala piloto que utiliza etóxido de sodio como catalizador. El

objetivo de ese trabajo fue observar el cambio en la selectividad y conversión en las reacciones para la obtención de ambos productos (EMC/DEC) de manera individual modificando relación de reflujo, relación destilado alimentación y relación molar de alimentación. Dicho estudio demostró que en la RC a escala piloto analizada es posible obtener ambos productos con una selectividad del 95% para cada uno de ellos modificando los parámetros mencionados anteriormente. Es importante resaltar que, en el caso de estudio se consideraron dos productos valiosos, i.e., DEC y EMC. Sin embargo, hasta ahora no se ha estudiado el diseño de una columna reactiva con pared divisoria para la producción del EMC, tampoco el diseño de una columna reactiva con pared divisoria en donde se produzcan ambos compuestos de interés.

2.3 Columna reactiva con pared divisoria (RDWC)

Las columnas reactivas con pared divisoria son procesos más intensificados respecto a las RC. En las columnas reactivas de pared divisoria básicamente se cuenta con una columna con pared divisoria (DWC) a la cual se le colocan etapas o zonas reactivas, obteniéndose así una columna reactiva con pared divisoria (RCWC) como la que se muestra en la Figura 1.3. Al igual que la DWC, una RDWC puede tener la pared en la parte superior requiriendo dos condensadores y un rehervidor. En la parte intermedia requiriendo solo un condensador y un rehervidor o la pared en la parte inferior requiriendo dos rehervidores y un condensador.

Los primeros autores en proponer una columna reactiva con pared divisoria para la transesterificación del DMC fueron Müller y Kenig [12]. Los autores demostraron que el uso de este tipo de columnas aumenta la selectividad del DMC hacia el producto principal DEC de un 42% (en un arreglo convencional de tres columnas) a un 73%. Zheng et al.

[3] propusieron un arreglo con pared divisoria en la parte inferior de la columna. En ese trabajo, el diseño fue optimizado minimizando el costo total anual mostrando ahorros de 13.19% respecto al arreglo de columna reactiva simple, también aplicaron una estrategia de control la cual demuestra que se pueden mantener las especificaciones de los productos cuando se introducen alteraciones en el flujo de alimentación y la composición de la alimentación [3]. Müller y Kenig [21] realizaron un estudio para comparar el arreglo convencional de columna reactiva y el arreglo de columna reactiva con pared divisoria para este caso de estudio, utilizando dos relaciones de alimentación, una relación estequiométrica de $\text{EtOH/DMC} = 2:1$ y una relación con exceso de etanol de $\text{EtOH/DMC} = 4:1$, mostrando que se puede obtener un ahorro de energía del 65% con la relación estequiométrica comparado con el arreglo convencional mientras que con la relación en exceso un ahorro del 55 %.

2.4 Control

Existen pocos trabajos que hayan llevado a cabo estudios de control considerando la producción de DEC. A continuación, se describen algunos trabajos obtenidos de la literatura.

Wei et al. [4] fueron los primeros autores en propusieron una estructura de control para este caso de estudio. El diseño propuesto consta de una columna reactiva y una columna de separación en la que se separa el reactivo en exceso y se recupera para ser alimentado nuevamente a la columna reactiva. Los autores utilizaron controladores de temperatura para mantener las purezas del producto DEC y del subproducto MeOH. En las columnas de destilación reactivas es importante mantener la relación de alimentación de los reactivos, para lograr tener esta relación dentro de la columna se propuso un

controlador de relación entre el flujo de EtOH y el flujo de DMC. Para seleccionar las etapas a las que se les controla la temperatura utilizaron el criterio de análisis de sensibilidad a lazo abierto y el criterio de descomposición de valores singulares SVD. Los autores utilizaron el simulador Aspen Dynamics para realizar el control. La estructura de control fue sometida a disturbios de composición en la alimentación del reactivo limitante DMC de 0.9 y 0.8 fracción mol de DMC, siendo el resto EtOH, también se hicieron disturbios en el flujo de alimentación de DMC de $\pm 20\%$. Al aplicar los disturbios de flujo observaron que disminuye la pureza del producto y subproducto. Esto ocurría debido a la dinámica del sistema, la cual se veía afectada. Principalmente, determinaron que cambiaba la temperatura de la etapa a controlar, es decir, el set point debía cambiar. Para identificar el nuevo valor de set point, se configuró una estructura de control en la que se colocó un controlador de composición para mantener la pureza de los productos y se le aplicaron los disturbios de flujo. Los autores obtuvieron la temperatura a la cual debería cambiar la etapa a controlar considerando diferentes cambios en el flujo. Los resultados demostraron que es posible mantener las purezas ante los disturbios haciendo los cambios mencionados anteriormente.

Zheng et al. [3], propusieron una estructura de control para una RDWC. Los autores llevaron a cabo las simulaciones en Aspen Dynamics utilizando controladores de temperatura para mantener las purezas de los productos. Para determinar las etapas a las que se les controló la temperatura, los autores utilizaron el criterio de análisis de sensibilidad a lazo abierto y el criterio SVD. Para mantener la relación de alimentación de los reactivos, el controlador de flujo de EtOH está conectado en cascada con la señal de flujo de DMC y la relación molar de los dos reactivos. La estructura de control fue

sometida a disturbios de composición y de flujo en la corriente del reactivo limitante DMC. Los cambios en la composición fueron de 95 y 90% mol, mientras que los de flujo fueron de ± 20 %. Los resultados demostraron que es posible mantener las purezas de los productos cerca de los valores deseados ante los disturbios.

Oksal y Kaymak [22] compararon el control y la dinámica de columnas reactivas con una zona reactiva respecto a una RC con dos zonas reactivas. En las estructuras de control propuestas por los autores, para ambos casos, se utilizaron controladores de temperatura para mantener la pureza del producto DEC. Las etapas a las cuales se les controló la temperatura se determinaron a partir del criterio de sensibilidad a lazo cerrado. Los disturbios a los cuales se sometieron ambos diseños fueron a cambios en la composición de 10 % en la composición del EtOH y cambios en el flujo de ± 20 % en la alimentación del mismo reactivo. Los resultados demostraron que es posible mantener la pureza del producto en la corriente de los fondos con controladores de temperatura ante los disturbios a los cuales se sometió la estructura de control.

CAPÍTULO 3

3. Metodología

3.1 Simular el diseño base en Aspen Plus

En el presente trabajo se tomó un diseño base de la literatura, este fue el de Wei et al. [4], el diseño base cuenta con dos columnas, una RC capaz de producir DEC como producto principal y una columna de separación en la cual se separa el reactivo en exceso para después ser recirculado a la columna reactiva. El diseño base fue simulado en Aspen Plus. Se utilizó el modelo UNIQUAC-Redlich Kwong (UNIQU-RK) para determinar el equilibrio de fases de la mezcla del caso de estudio. Se utilizaron datos experimentales para mejorar la predictibilidad termodinámica de las propiedades de Aspen mediante la regresión [7]. Las interacciones binarias añadidas a Aspen Plus se encuentran en la Tabla 3.1.

Es necesario agregar el compuesto EMC a la base de datos de Aspen Plus ya que este compuesto no se encuentra disponible, para esto, se utiliza el procedimiento descrito por Luyben y Chien [24].

Tabla 3.1 Interacciones binarias correspondientes al modelo UNIQUAC [2].

Componente 1	Componente 2	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>a_{ij}</i>	<i>b_{ij}</i> [K]
MeOH	EtOH	1	2	0.000	-48.990
		2	1	0.000	38.517
MeOH	DMC	1	2	-0.201	14.870
		2	1	0.273	-306.550
MeOH	EMC	1	2	0.086	-38.822
		2	1	-0.026	-278.229
MeOH	DEC	1	2	-0.322	71.678
		2	1	0.369	-376.829
EtOH	DMC	1	2	0.000	-93.595
		2	1	0.000	-81.760
EtOH	EMC	1	2	0.156	-21.509
		2	1	-0.091	-197.632
EtOH	DEC	1	2	-0.298	131.676
		2	1	-0.381	-365.987
DMC	EMC	1	2	-0.230	30.426
		2	1	-0.030	57.864
DMC	DEC	1	2	-1.523	57.293
		2	1	0.410	232.946
EMC	DEC	1	2	-0.333	195.435
		2	1	0.378	-219.275

Como se mencionó anteriormente, el sistema de dos reacciones cuenta con cinco compuestos involucrados DMC, EtOH, DEC, EMC y MeOH. Estos compuestos forman tres azeótropos, uno compuesto por DMC y MeOH, otro compuesto por DMC y EtOH, el

azeótropo formado por EMC y EtOH. Las temperaturas de ebullición a 1 atm de presión de los compuestos y azeótropos se encuentran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Temperaturas de ebullición (azeótropos a 1 atm).

Componente	T _b [K]	Componente	T _b [K]
DMC-MeOH	336.90 (0.8660 MEOH)	EtOH	351.40
MeOH	337.90	DMC	363.40
DMC-EtOH	248.46 (0.7055 ETOH)	EMC	380.80
EMC-EtOH	351.05 (0.9500 ETOH)	DEC	400.00

La cinética utilizada es elemental pseudo-homogénea y el modelo cinético está representado por las Ecuaciones (5) y (6). En la Tabla 3.3 se muestran los parámetros cinéticos de las reacciones. El carbonato de potasio (K₂CO₃) modificado es el catalizador heterogéneo de esta cinética. De acuerdo con los estudios realizados por Zielinska-Nadolaska et al. [20], este catalizador ha demostrado promover la selectividad y conversión de DMC hasta un 76 % para este sistema de reacciones.

Las constantes de velocidad están representadas por las Ecuaciones (3) y (4).

$$k_m = k_{0,m} \exp\left(\frac{-E_{A,m}}{RT}\right) \quad (\text{para } m = 1, 2) \quad (1)$$

$$k_{-m} = \frac{k_m}{K_{\text{reac}}} \quad (\text{para } m = 1, 2) \quad (2)$$

$$r_1 = k_1 x_{\text{DMC}} x_{\text{EtOH}} - k_{-1} x_{\text{MEC}} x_{\text{MEOH}} \quad (3)$$

$$r_2 = k_2 x_{\text{MEC}} x_{\text{EtOH}} - k_{-2} x_{\text{DEC}} x_{\text{MEOH}} \quad (4)$$

Donde k_0 es la constante de velocidad [$\text{mol g cat}^{-1} \text{s}^{-1}$], R es la constante de gases [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], T es la temperatura [K], E_A es la energía de activación [kJ mol^{-1}], K_{reac}^{eq} es la constante de equilibrio, r es la velocidad de reacción en función de la masa del catalizador [$\text{mol kg cat}^{-1} \text{s}^{-1}$] (Ecuaciones 5 y 6), y x es la fracción mol en fase líquida [mol mol^{-1}].

Para poder introducir en Aspen el modelo cinético es necesario que las unidades estén en $\text{kmol}/(\text{m}^3 \text{s})$, para esto se requiere la densidad del catalizador ($770 \text{ kg}/\text{m}^3$). También se considera que el catalizador ocupa el 50% del volumen de reacción. Por lo tanto:

$$k_{0,m} = k_0(\text{kmol} * \text{kg cat}^{-1} \text{s}^{-1}) \times 770 \left(\text{kg} \frac{\text{cat}}{\text{m}^3} \text{cat} \right) \times 0.5 \left(\frac{\text{m}^3 \text{cat}}{\text{m}^3} \right) \quad (7)$$

(para $m = 1, 2$)

La cinética se introduce en el simulador en la sección de *Reactions*, donde se dan de alta todos los parámetros cinéticos, para después llamarlos desde el módulo *RADFRAC* de Aspen, con el cuál se simula una columna reactiva. En la sección de *Reactions* se crea una cinética nueva, se selecciona el tipo *REACT-DIST*. Después, se agregan 4 reacciones dos para las reacciones en directo y dos para las reacciones inversas. Para agregar los parámetros cinéticos de cada reacción se elige la reacción como tipo *Kinetic*.

Tabla 3.3 Parámetros del modelo cinético [8].

Reacción	E_A [kJ/mol]	k_0 [mol/s kg _{cat}]	K
R1	39.97	2.54×10^5	2.00
R2	37.26	2.02×10^4	0.45

Una vez que se introducen los datos anteriores al simulador, se procede a configurar la columna reactiva con el módulo *RADFRAC* de Aspen con los datos del trabajo de Wei et al. [4] que se describen en la sección 3.1.1.

3.1.1 Sistema de destilación

La columna reactiva consta de 42 etapas de equilibrio, siendo la primera el condensador y la última el rehervidor. Se alimenta el EtOH en la etapa 6, mientras que el DMC es alimentado en la etapa 32. Se utiliza un flujo de 5.5 kmol/h de DMC y un flujo fresco de 10.95 kmol/h de EtOH. Es importante recordar que el etanol es el reactivo en exceso que se recupera en la segunda columna. El flujo recuperado de etanol es de 22.21 kmol/h, este flujo recirculado se une (suma) a la alimentación fresca para ser alimentado a la columna reactiva. En los fondos de la columna reactiva se obtiene el DEC con una pureza de 0.995 fracción mol, mientras que el destilado está compuesto principalmente por MeOH y EtOH. Esta corriente del destilado será alimentada a la columna de separación. Los autores de este trabajo también muestran las cargas térmicas y la corriente de reflujo necesarias para inicializar la simulación.

Las purzas deseadas para el subproducto MeOH y para el DEC son de 99.6% y 99.5 % mol, respectivamente. Mientras que, la pureza deseada para el EMC es de 98% mol. El diseño base propuesto por Wei et al. [4] tiene el objetivo de producir DEC únicamente, mientras que el presente trabajo tiene como objetivo obtener ambos compuestos en el mismo diseño.

En la sección 3.3 se describe la metodología para obtener ambos compuestos DEC y EMC en la misma columna reactiva. En las simulaciones se tiene en el mismo archivo de Aspen dos veces el diseño estructural, uno con las condiciones de operación para producir DEC y otro con las condiciones para producir EMC.

3.2 Diseño conceptual capaz de producir DEC o EMC

El DEC se produce en la segunda reacción (Ec. 2) del sistema de transesterificación. Estequiométricamente son necesarios 2 moles de EtOH y 1 mol de DMC para producir 1 mol de DEC. En cambio, el EMC se produce en la primera reacción (Ec. 1) y se consume en la segunda. Para asegurar que ambas reacciones se lleven a cabo, el reactivo limitante es el EtOH, pero en el caso donde se desea producir EMC la segunda reacción se debe evitar, por lo que, tener al EtOH como reactivo en exceso no es lo más conveniente.

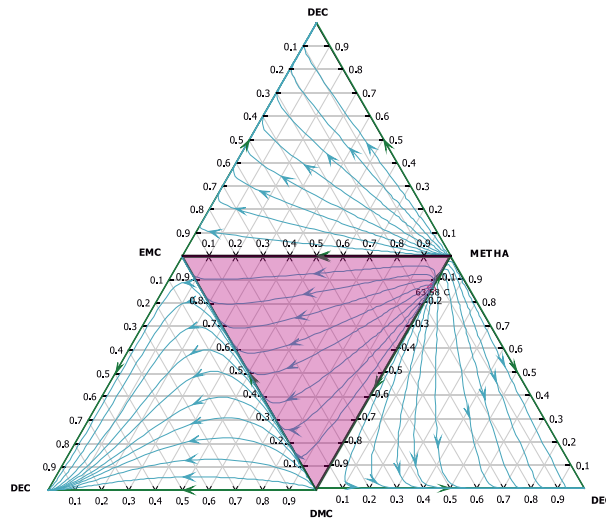


Figura 3.1 Curvas residuales.

Si se considera al EtOH como reactivo limitante y al DMC como reactivo en exceso, es posible realizar un análisis de curvas de residuos donde el EtOH no se encuentre presente, considerando que este se consume por completo. Si también se considera que el DEC casi no se produce en la mezcla quedaría MeOH, DMC y EMC. La curva de residuo con los tres compuestos anteriores sería el triángulo del centro sombreado de color rosa en la Figura 1.3, a partir del análisis de las curvas de residuo se puede

observar que es posible obtener EMC en el fondo de la columna reactiva y en el destilado el azeótropo formado por MeOH y DMC. El diseño conceptual completo capaz de producir ambos compuestos se muestra en la Figura 3.2, donde cada corriente muestra los compuestos que se obtienen cuando se produce DEC o EMC, de color rojo para el DEC y de azul para el EMC.

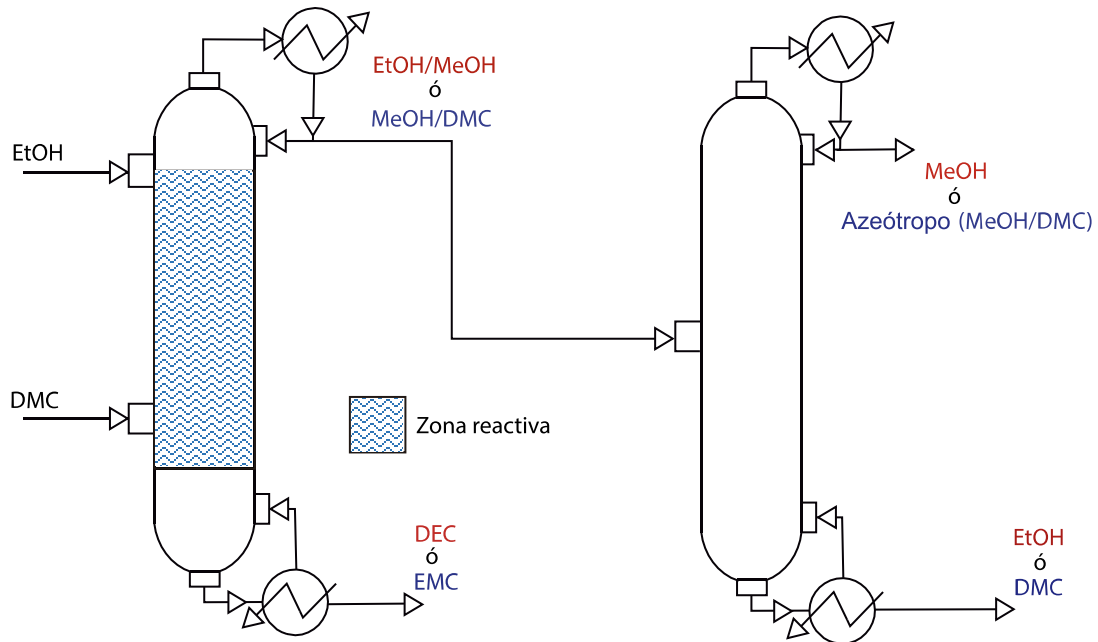


Figura 3.2 Diseño conceptual RC+DC.

3.3 Diseño preliminar capaz de producir DEC o EMC

Para obtener el diseño capaz de producir ambos compuestos, primeramente se simuló el diseño de la columna reactiva de Wei et al. [4] en Aspen Plus® utilizando los módulos *RADFRAC* como se mencionó en la primera sección de este capítulo, después se realizó un análisis de sensibilidad considerando variables operacionales de la RC con el objetivo de cambiar la producción en la columna hacia el producto EMC. Las variables a las cuales se les realizó un análisis de sensibilidad fueron las siguientes:

- El flujo de alimentación de DMC, mientras el flujo de EtOH se mantiene constante, al hacer cambios en el flujo de DMC cambia la relación de alimentación de los reactivos (EtOH/DMC). El efecto de la relación de alimentación se ha analizado en la investigación de varios autores [4], [7].
- Holdup, el holdup en la destilación reactiva tiene un efecto profundo en la conversión de reactivos, las composiciones del producto y los perfiles de composición de la columna. El holdup representa de manera indirecta la cantidad de catalizador que se encuentra en la columna. En la investigación de Luo y Xiao [2] analizan el efecto de esta variable en la conversión y selectividad de los compuestos.
- La relación de reflujo y la relación de boilup, la relación de reflujo es una variable a la que comúnmente se le analiza el efecto en la columna, esta variable fue analizada dos de los trabajos mostrados en el capítulo 2 [2], [7]. La relación de boilup no es analizada comúnmente, pero esta variable está relacionada con la carga térmica del rehedidor y las purezas en los fondos se pueden afectar por esta variable.
- La presión de operación de la columna. Esta variable en destilación convencional se especifica para que sea posible utilizar agua como servicio en el condensador, pero establecer la presión óptima en una columna de destilación reactiva es más complejo debido a la interacción entre la reacción y la separación de fases. La presión está directamente relacionada con la temperatura. La mayoría de las relaciones de equilibrio vapor-líquido muestran un aumento en la volatilidad con la disminución de la presión. Por otro lado, las velocidades de reacción disminuyen

al disminuir la temperatura. Si la reacción es exotérmica, la constante de equilibrio químico aumenta al disminuir la temperatura. Por lo tanto, la baja presión/temperatura de funcionamiento que facilita la separación de fases puede requerir mucho catalizador o retención de la bandeja de líquidos para compensar las bajas velocidades de reacción [25]. Por lo anterior se consideró importante analizar esta variable.

Otras de las variables no operacionales (estructurales) a la que se le realizó un análisis de sensibilidad fue a la etapa de alimentación de los reactivos, porque físicamente el cambiar etapas de alimentación sería relativamente sencillo (cerrar un flujo de alimentación en una etapa y abrirlo en otra). El efecto de la localización de las etapas de alimentación ha sido estudiado en algunos trabajos mencionados anteriormente [2], [4]. La variable monitoreada (respuesta) para el análisis de sensibilidad fue la fracción mol de EMC en los fondos de la columna reactiva. Las variables manipuladas, junto con sus límites se encuentran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Tabla 3.4 Variables a las que se realizó un análisis de sensibilidad y sus límites.

Variables	Límites	
	Inferior	Superior
Flujo de alimentación (DMC) [kmol/h]	5	35
Holdup [m ³]	1	20
Presión [atm]	0.5	1.8
Etapas de alimentación (DMC)	3	32
Etapas de alimentación (EtOH)	3	32
Relación de reflujo (RR)	4	10
Relación de boilup (BR)	40	60

El primer análisis de sensibilidad que se realizó fue para el flujo de alimentación del DMC (reactivo en exceso) manteniendo constante el flujo de EtOH a 5.5 kmol/h. La mejor respuesta para esta variable fue encontrada con un flujo de 31.5 kmol/h de DMC. Este flujo de DMC con el cuál se obtuvo la fracción mol mayor de EMC en este primer análisis se fijó para realizar el siguiente análisis de sensibilidad. Lo mismo se realizó para cada una de las variables, es decir, una vez encontrado el valor de la variable con la mejor respuesta se fija y se continua con el análisis de sensibilidad de la siguiente variable. El orden en el que se realizó el análisis a las variables es el mismo en el que se encuentran en la;

Error! No se encuentra el origen de la referencia..

Después de obtener el valor de cada una de las variables con la mejor respuesta para producir el EMC con la pureza requerida, se agrega un módulo *RADFRAC* adicional. Con este nuevo módulo se simuló el diseño de la columna de separación de Wei et al. [4]. Esta columna de separación cuenta con 52 etapas, siendo la primera etapa el condensador y la última el rehervidor. La alimentación de esta columna es en la etapa 24. La columna de separación está diseñada para la mezcla de MeOH y EtOH derivados de la producción de DEC. Sin embargo, para el caso en el que se produce EMC en los fondos de la columna de separación se recupera parte del DMC en exceso, pero en el domo se obtiene el azeótropo que se forma con el MeOH y DMC. Como se mencionó en el análisis de curvas de residuos realizado en la sección anterior. Cuando se produce EMC a la columna de separación, se realizaron especificaciones de diseño con el propósito de alcanzar la composición del azeótropo MeOH/DMC en el domo de la columna y para que el reactivo en exceso tenga una pureza alta y pueda ser recirculado.

Las variables manipuladas en las especificaciones de diseño fueron la relación de reflujo y la relación de boilup. Recircular la corriente del reactivo en exceso que proviene de la columna de separación es un proceso iterativo. Para facilitar la convergencia de este reciclo se agrega un bloque calculador para establecer el flujo de alimentación fresca. Si fuese necesario alimentar 30 kmol/h de EtOH a la RC, por ejemplo, y la corriente de reciclo contiene 15 kmol/h de EtOH el bloque realiza la operación 30 menos 15, el resultado de la operación es asignado a la corriente fresca de EtOH. En el bloque calculador se define el flujo molar del reactivo en exceso de la corriente de reciclo como *Import variable* y el flujo molar de la corriente fresca como *Export variable*. La secuencia del bloque calculador es ejecutar después de la unidad de operación “columna de separación”.

Una vez que se logró la convergencia del sistema completo, es decir la columna reactiva y la columna de separación (RC+DC) para producir el EMC y el DEC con la pureza deseada, se procede a la optimización del diseño.

3.4 Diseño preliminar de RDWC capaz de producir DEC o EMC

Para el diseño de columna reactiva con pared divisoria se parte del diseño RC+DC. La RDWC será una columna con la pared posicionada en parte inferior como se muestra en la Figura 3.3, por lo cual, la columna tendrá dos rehervidores y un condensador. De un lado de la pared se encontrará la zona reactiva mientras que el otro será zona de agotamiento de la columna de separación. En Aspen la RDWC se simula como dos columnas *RADFRAC* acopladas térmicamente.

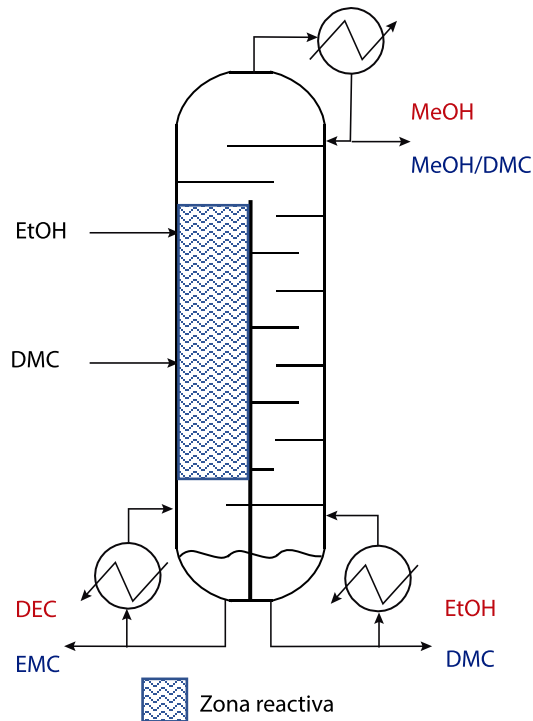


Figura 3.3 Diseño conceptual de la RDWC.

La primera columna con achurado en la Figura 3.4 representa el lado de la pared de la RDWC en donde se encuentra la zona reactiva. Esta columna se especifica sin condensador y con un rehervidor. La segunda columna en color verde del sistema acoplado mostrado en la Figura 3.4 representa a las etapas superiores de la RDWC hasta el inicio de la pared y a las etapas del lado de la pared donde no hay reacción, esta segunda columna se especifica con un condensador y un rehervidor.

Para facilitar la explicación, a la primera columna se le llamará PRE-RC y a la segunda MAIN-DC. Las etapas de alimentación, el número de etapas de la columna, el inicio y fin de la zona reactiva PRE-RC son las mismas que la columna reactiva del diseño de dos columnas. La columna PRE-RC no cuenta con condensador, por lo tanto, se les quita una etapa a todas las variables mencionadas anteriormente. Es decir, si la etapa a la cual inicia la zona reactiva en el diseño RC+DC es la cinco en la PRE-RC iniciará en la

cuatro. La columna PRE-RC se especifica con la relación de boilup del diseño de la columna reactiva del diseño RC+DC, esto sólo para inicializar la simulación. Por otro lado, el flujo del líquido que retorna de la MAIN-DC a la PRE-RC también tiene que ser especificado, pero en la columna MAIN-DC como flujo de salida de dicha corriente. La cantidad de flujo que se especifica es el reflujo que requiere la columna reactiva del diseño RC+DC.

La MAIN-DC se especifica con las mismas etapas que la columna de separación del diseño RC+DC. La etapa de alimentación de la columna de separación es la etapa de interconexión del acoplamiento térmico, donde sale la corriente del líquido que retorna a la PRE-RC y donde entra la corriente de vapor que viene del domo de la PRE-RC. En la MAIN-DC para inicializar la simulación se especifica el boilup de la columna de separación del diseño RC+DC. También, se toma el reflujo requerido de esta columna para sumarlo con el reflujo que requiere la columna reactiva del diseño RC+DC. Con la suma de los reflujos se calcula una relación de reflujo respecto al destilado de la columna de separación para especificar esta relación de reflujo en la MAIN-DC. Lo anterior se realiza porque el condensador de la MAIN-DC abastecerá de líquido a todo el diseño de la RDWC. El procedimiento descrito anteriormente aplica para la inicialización de la simulación.

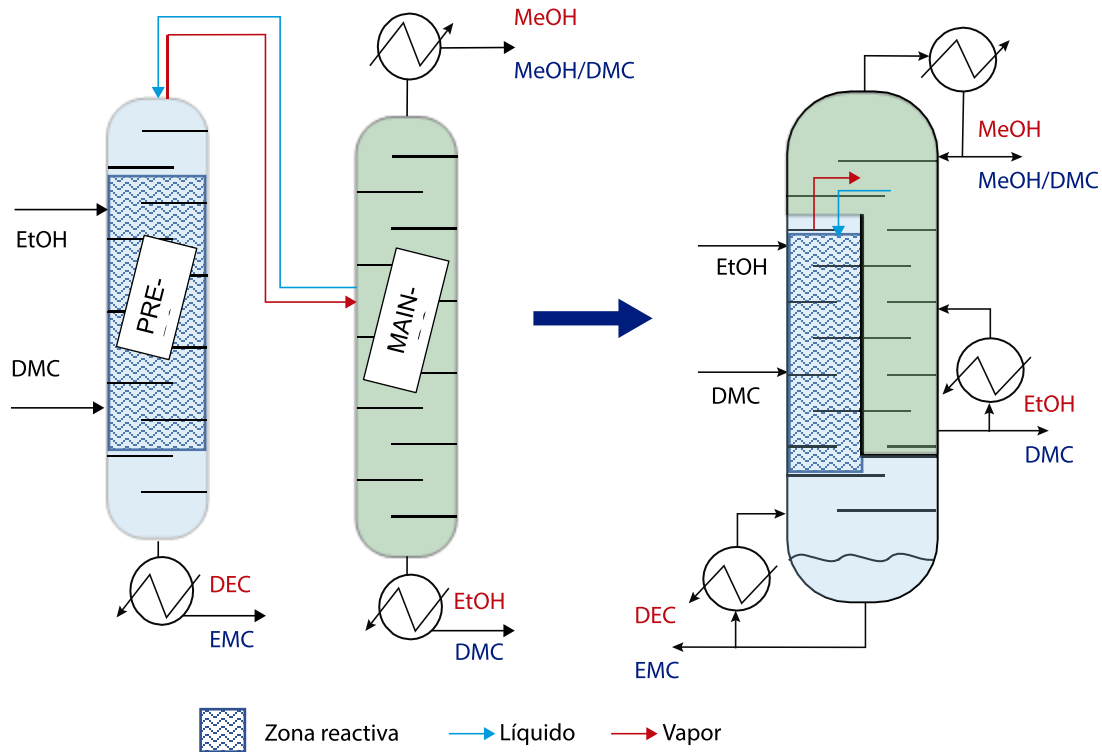


Figura 3.4 Diseño con acoplamiento térmico equivalente a la RDWC.

El siguiente paso después de inicializar y correr la simulación es configurar especificaciones de diseño para cumplir con las purzas deseadas. En la PRE-RC se especifica la pureza en fracción molar de los productos DEC o EMC en la corriente de los fondos según sea el caso, la variable manipulada es la relación de boilup.

En la MAIN-DC se especifica la pureza en el destilado de 0.996 fracción mol de MeOH cuando se produce DEC o la pureza más cercana posible al azeótropo formado por el MeOH y el DMC cuando se produce EMC, la variable manipulada para cumplir con esta pureza es la relación de reflujo. También se especifica la pureza del reactivo en exceso en la corriente de reciclo, de EtOH cuando se produce DEC o de DMC cuando se produce EMC. Por último, se conecta de reciclo con la corriente de alimentación y se agregan bloques calculadores para facilitar la convergencia como se explicó en la sección 2.1.

3.5 Optimización diseño RC+DC

La optimización se lleva a cabo vinculando Aspen plus y Matlab teniendo como función objetivo la minimización del costo total anual, utilizando algoritmos genéticos.

Las variables que se optimizan para el sistema RC+DC son el número de etapas de la columna reactiva (N_{RC}), etapa de inicio de la zona reactiva (N_{RZ1}), etapa final de la zona reactiva (N_{RZ2}), etapa de alimentación de EtOH para producir EMC (NFE_{EMC}), etapa de alimentación de DMC para producir EMC (NFD_{EMC}), etapa de alimentación de EtOH para producir DEC (NFE_{DEC}), etapa de alimentación de DMC para producir DEC (NFD_{DEC}), número de etapas de la columna de separación (N_{DC}), etapa de alimentación de la columna de separación (NF_{DC}), holdup en la columna reactiva (HU), flujo de alimentación de EtOH para producir DEC (MF_{EtOH}) y flujo de alimentación de DMC para producir EMC (MF_{DMC}). Las primeras 9 variables mencionadas anteriormente son variables enteras y las últimas 3 son variables continuas. Por lo tanto, el problema de optimización es un modelo de optimización mixto entero restringido. A continuación, se muestran las ecuaciones del modelo de optimización.

$$TAC = TIC + TOC \quad (8)$$

$$TIC = \frac{Cost_{shell,RC} + Cost_{condenser,RC} + Cost_{reboiler,RC} + Cost_{shell,DC} + Cost_{condenser,DC} + Cost_{reboiler,DC}}{Payback \ period} \quad (9)$$

$$TOC = P_{vapor} * (0.5Q_{r,RC}^{DEC} + 0.5Q_{r,RC}^{EMC}) + P_{vapor} * (0.5Q_{r,DC}^{DEC} + 0.5Q_{r,DC}^{EMC}) + P_{catalyst} *$$

$$m_{catalyst} \quad (10)$$

$$MinTAC =$$

$$f(N_{RC}, N_{RZ1}, N_{RZ2}, NFE_{DEC}, NFD_{DEC}, NFE_{EMC}, NFD_{EMC}, N_{DC}, NF_{DC}, MF_{EtOH}, MF_{DMC}, HU) \quad (11)$$

s. t.

Ecuaciones de costos {Ecuacion (8 – 10)}

Ecuaciones MESH (Modelo de Aspen Plus)

Purezas de los productos (Especificaciones de diseño en Aspen Plus)

$$0 \leq N_{RC}, N_{RZ1}, N_{RZ2}, NFE_{DEC}, NFD_{DEC}, NFE_{EMC}, NFD_{EMC}, N_{DC}, NF_{DC}, MF_{EtOH}, MF_{DMC}, HU \leq X^{upper} \quad (12)$$

$$N_{RC}, N_{RZ1}, N_{RZ2}, NFE_{DEC}, NFD_{DEC}, NFE_{EMC}, NFD_{EMC}, N_{DC}, NF_{DC} \in \mathbb{Z} \quad (13)$$

$$MF_{EtOH}, MF_{DMC}, HU \in \mathbb{R} \quad (14)$$

Como se mencionó anteriormente se utilizó el costo total anual como función objetivo, que incluye el costo total de inversión (TIC) y el costo total de operación (TOC) de acuerdo con la Ecuación (8). El TIC incluye el costo de las dos columnas e intercambiadores de calor de cada una de las columnas. En el simulador se configuraron los dos sistemas para la producción de DEC y EMC. Los diámetros se calculan utilizando la herramienta *Tray Sizing* de Aspen Plus. El diámetro utilizado para calcular el costo de la columna reactiva es el de la columna que tenga mayor diámetro, es decir si la columna para producir DEC tiene un diámetro mayor que en la que se produce EMC, se especifica en *Tray Rating* el diámetro de la columna que produce DEC en ambas columnas. Para el diámetro en la columna de separación se realizó lo mismo. El TOC incluye el costo del catalizador y el costo del vapor requerido en las columnas. Como se considera que la mitad del año se produce DEC y la otra mitad EMC las cargas térmicas para cada caso se multiplican por 0.5 (Ec. 10).

También se configuraron 2 especificaciones de diseño para garantizar la pureza del producto en la columna reactiva usando la relación de reflujo y la relación boilup como variables manipuladas. Estas variables también se utilizan para especificar el diseño en

la columna de separación para obtener la pureza de los reactivos que se retornan a la columna reactiva. Los parámetros considerados en el algoritmo genético fueron 100 individuos, 250 generaciones y factores de cruce y mutación de 0.8 y 0.2, respectivamente. Las relaciones de tamaño y los factores económicos se tomaron de Luyben [26] para los cálculos del TAC, se consideró un periodo de retorno de la planta de tres años [25]. El costo del catalizador utilizado es de 2,989 MXN/kg.

3.5 Optimización diseño RDWC

La optimización de la RDWC igual que el diseño RC+DC se lleva a cabo vinculando Aspen plus y Matlab, minimizando el costo total anual (TAC_{RDWC}) a través de algoritmos genéticos. Sin embargo, las variables a optimizar aumentan debido a que se agrega un grado de libertad al diseño al remover el condensador y por tener la división del líquido al contar con la pared divisoria.

Las variables que se optimizan del diseño son el número de etapas de PRE-RC (N_{PRERC}), etapa de inicio de la zona reactiva (N_{RZ1PRE}), etapa final de la zona reactiva (N_{RZ2PRE}), etapa de alimentación de EtOH para producir EMC (NFE_{EMCPRE}), etapa de alimentación de DMC para producir EMC (NFD_{EMCPRE}), etapa de alimentación de EtOH para producir DEC (NFE_{DECPRE}), etapa de alimentación de DMC para producir DEC (NFD_{DECPRE}), número de etapas de la columna MAIN-DC (N_{MAINDC}), etapa de interconexión (NF_{INTER}), flujo de alimentación de EtOH para producir DEC ($MF_{EtOH,RDWC}$), holdup en la columna reactiva (HU_{RDWC}), flujo de alimentación de DMC para producir EMC ($MF_{DMC,RDWC}$), flujo del líquido que retorna la PRE-RC para producir DEC (IF_{DEC}), flujo del líquido que retorna

la PRE-RC para producir EMC (IF_{EMC}). En este diseño de RDWC se tienen 9 variables enteras y 4 variables continuas.

$$TAC_{RDWC} = TIC_{RDWC} + TOC_{RDWC} \quad (15)$$

$$TIC_{RDWC} = \frac{Cost_{shell,RDWC} + Cost_{reboiler,PRE\ RC} + Cost_{condenser,MAINDC} + Cost_{reboiler,MAINDC}}{Payback\ period} \quad (16)$$

$$TOC_{RDWC} = P_{vapor} * (0.5Q_{r,PRE}^{DEC} + 0.5Q_{r,PRE}^{EMC}) + P_{vapor} * (0.5Q_{r,MAIN}^{DEC} + 0.5Q_{r,MAIN}^{EMC}) +$$

$$P_{catalyst} * m_{catalyst} \quad (17)$$

$$MinTAC_{RDWC} =$$

$$f \left(N_{PRERC}, N_{RZ1PRE}, N_{RZ2PRE}, NFE_{EMCPRE}, NFD_{EMCPRE}, NFE_{DECPRE}, NFD_{DECPRE}, N_{MAINDC}, NF_{INTER}, \right. \\ \left. MF_{EtOH,RDWC}, MF_{DMC,RDWC}, HU_{RDWC}, IF_{DEC}, IF_{EMC} \right)$$

(18)

Ecuaciones de costos {Ecuacion (14 – 16)}

Ecuaciones MESH (Modelo de Aspen Plus)

Purezas de los productos (Especificaciones de diseño en Apen Plus)

$0 \leq$

$$N_{PRERC}, N_{RZ1PRE}, N_{RZ2PRE}, NFE_{EMCPRE}, NFD_{EMCPRE}, NFE_{DECPRE}, NFD_{DECPRE}, N_{MAINDC}, NF_{INTER}, \\ MF_{EtOH,RDWC}, MF_{DMC,RDWC}, HU_{RDWC}, IF_{DEC}, IF_{EMC} \leq$$

X^{upper} (19)

$$N_{PRERC}, N_{RZ1PRE}, N_{RZ2PRE}, NFE_{EMCPRE}, NFD_{EMCPRE}, NFE_{DECPRE}, NFD_{DECPRE}, N_{MAINDC}, NF_{INTER} \in$$

\mathbb{Z} (20)

$$MF_{EtOH,RDWC}, MF_{DMC,RDWC}, HU_{RDWC}, IF_{DEC}, IF_{EMC} \in \mathbb{R} \quad (21)$$

Este problema de optimización también es un modelo de optimización mixto entero no-lineal. La diferencia respecto al cálculo del costo total de inversión es principalmente el cálculo del diámetro de la columna, ya que para la RDWC se utiliza un diámetro

equivalente (Ec. 22). La premisa del diámetro equivalente es que el área de la base de la columna sea equivalente a la suma del área de la MAIN-RC y la PRE-DC.

$$D_{eq} = \sqrt{D_{PRE}^2 + D_{MAIN}^2} \quad (22)$$

Al igual que la optimización del diseño RC+DC se considera que la mitad del año se produce DEC y la otra mitad se produce EMC.

Se configuró una especificación de diseño para garantizar la pureza del producto en la PRE-RC usando la relación boilup como variable manipulada. También, se especifican las purezas de los subproductos y la pureza de los reactivos en exceso en la corriente de reciclo, utilizando como variables manipuladas la relación de boilup y la relación de reflujo de la MAIN-DC.

Los parámetros considerados en el algoritmo y los factores económicos son los utilizados en la sección 3.5.

3.6 Control de los sistemas de destilación

La controlabilidad en una columna reactiva no es tan distinta a las columnas de destilación convencional binaria. Las variables disponibles para el control son las mismas: el reflujo el destilado, el flujo de los fondos, la carga en el rehervidor y el servicio en el condensador. Tres de las variables anteriores se utilizan para el funcionamiento básico, la presión se controla manipulando el servicio del condensador, el nivel del tambor de reflujo se controla manipulando el flujo del destilado, pero si la relación de reflujo es mayor a tres es mejor utilizar el flujo del reflujo. Mientras que, el nivel del sumidero del rehervidor normalmente se controla manipulando el flujo de los fondos.

Como se mencionó en el Capítulo 1, industrialmente se prefiere el uso de controladores de temperatura para mantener la composición de los productos de interés. El objetivo es controlar la temperatura en una etapa “estratégica” de las columnas, dicha etapa se encuentra utilizando uno o varios criterios de selección. Luyben [27] describe múltiples criterios de selección de la etapa adecuada para configurar el lazo de control. En el presente trabajo se utilizaron en conjunto el criterio “de la pendiente o Slope” y el análisis de sensibilidad debido a que son los criterios comúnmente utilizados en varios de los artículos analizados y mostraron tener buenos resultados con la selección de las etapas a controlar [3], [4], [22]. Si con la aplicación de los dos criterios anteriores no es claro cual etapa es la más sensible ante los cambios, es posible investigar un criterio alternativo, i.e., el criterio de descomposición de valores singulares (SVD).

En el criterio Slope se utiliza el perfil de temperatura para calcular las diferencias de temperatura de una etapa a otra, es decir la diferencia de etapas consecutivas. Diferencias considerables de temperatura indican regiones en las cuales están cambiando las composiciones de los componentes de la mezcla, por lo que, mantener la temperatura en las etapas con grandes diferencias debería de mantener el perfil de composición [25].

El criterio de sensibilidad consiste en hacer pequeños cambios (de 0.1%) en una de las variables manipuladas, por ejemplo, en la carga del rehervidor. Los cambios en el perfil de temperatura se analizan y se calcula la ganancia. La ganancia se obtiene al dividir los cambios en la temperatura de las etapas entre el cambio de la variable manipulada. Este procedimiento se realiza a la otra variable a manipular, por ejemplo, a el flujo del reflujo.

Una ganancia grande indica que la temperatura en esa etapa se puede controlar de mediante la variable manipulada correspondiente [25].

El control de las columnas se realiza en Aspen Dynamics. Para exportar la simulación a estado dinámico se utiliza la metodología descrita en el libro de Luyben [25]. Primeramente, se hace el dimensionamiento de los equipos, el tambor de reflujo y la base de la columna se dimensionaron utilizando un tiempo de retención de diez minutos con un nivel del 50 %. Las válvulas y las bombas agregadas a la simulación se configuraron con una caída de presión de 3 atm. Una vez que la simulación converge se exporta de Aspen Plus a Aspen Dynamics como simulación controlada por presión, se configuraron los lazos de control de presión, nivel y flujo. Para los lazos de control de presión se configuraron controladores PI con $K_c=20$ y $\tau_I=12$ min. En cuanto al controlador de nivel, se utilizó una configuración de control solo Proporcional con $K_c=2$. Los controladores de flujo se configuraron con controladores PI con $K_c=0.5$ y $\tau_I=0.3$ min.

Wei et al. [4] discutieron la necesidad de cambiar el set point en los controlador de temperatura de las etapas a controlar cuando se hicieron disturbios de flujo debido a que la dinámica del sistema se ve afectada, los autores atribuyen a la reducción del tiempo de residencia de la reacción durante el aumento de la tasa de producción. Para conocer el nuevo set point a configurar en los controladores de temperatura se colocan lazos de control de composición con el reciclo del reactivo en exceso abierto. Después se realizan las perturbaciones de flujo y de composición de los reactivos y se registran los cambios de temperatura de las etapas a controlar.

Enseguida se colocan los controladores de presión, nivel y flujo en la simulación con el reciclo cerrado, después se agregan los controladores de temperatura en las etapas que

arrojaron los criterios de selección. En cuanto a los lazos de control de temperatura, se supuso un tiempo muerto de 1 min. Los controladores de temperatura se ajustaron mediante pruebas de retroalimentación basadas en la metodología de Tyreus-Luyben [28].

CAPÍTULO 4

4. Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados de los diferentes diseños obtenidos. Primeramente, se mostrarán los resultados del análisis de sensibilidad realizado al diseño base para cambiar la producción de DEC a EMC. Después, se muestran los resultados del diseño preliminar de dos columnas capaz de producir ambos compuestos pero previo a la optimización. Además, se muestran los resultados del diseño preliminar de RDWC capaz de producir ambos productos de interés. También, se presentan los resultados de ambos diseños optimizados (RC+DC y RDWC) para ser comparados. Finalmente, se muestran resultados del control de los diseños.

4.1 Resultados del análisis de sensibilidad

El primer análisis de sensibilidad que se realizó fue el que tomó en cuenta el efecto del flujo de alimentación de DMC sobre la producción de los componentes deseados. Para llevar a cabo el análisis se mantiene el flujo de EtOH constante con un flujo de 5.5 kmol/h. En ese caso el DMC será el reactivo en exceso debido a que si fuese lo contrario se propiciaría la producción de DEC al tener EtOH en exceso y lo que se desea es cambiar la producción a EMC. El análisis inicia con un flujo equimolar de los reactivos como se observa en la Figura 1.1Figura 4.1a. En el intervalo de 5.5 a 12 kmol/h de flujo la fracción mol de EMC es casi cero y a partir de ese punto incrementa la pureza. Se determinó que, la pureza máxima se obtiene con un flujo de 30.5 kmol/h de DMC. A partir de este flujo la pureza de EMC vuelve a disminuir debido a que parte del DMC en exceso se empieza

a salir por la corriente de los fondos, ya que el DMC y EMC tienen puntos de ebullición cercanos de acuerdo con la Tabla 3.2.

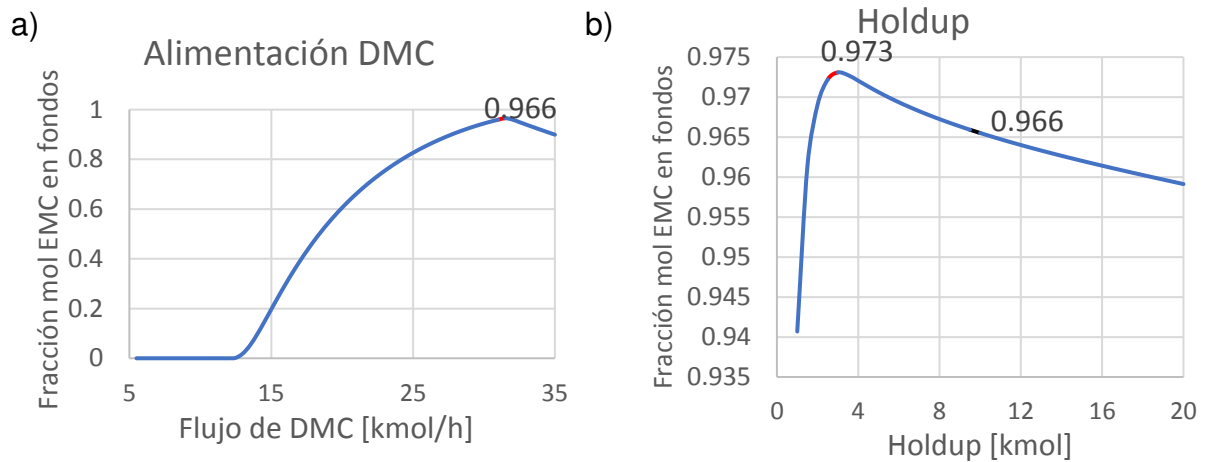


Figura 4.1 a) Análisis de sensibilidad para el flujo de alimentación del DMC y b) análisis para el holdup.

El segundo análisis considerado fue el efecto del flujo de retención o holdup sobre la producción de DEC y EMC. La modificación de esta variable implica cambiar la cantidad de catalizador, lo que conduce a un impacto directo sobre la cinética de las reacciones. En la Figura 4.1b se observa que para un holdup de tres kmol se obtiene la pureza mayor de EMC en los fondos. Si se incrementa el Holdup a valores superiores a tres la pureza disminuye notoriamente. Este efecto se debe a que la cantidad de catalizador es inversamente proporcional a la constante de velocidad, provocando conversiones menores de los reactivos.

La tercera variable que se analizó fue la presión en el domo de la columna. Como se muestra en la Figura 4.2, el incremento en la presión a valores superiores a una atmósfera de presión provoca una disminución de la pureza del EMC. Por lo tanto, se decidió fijar una atmósfera de presión en el domo de la columna reactiva.

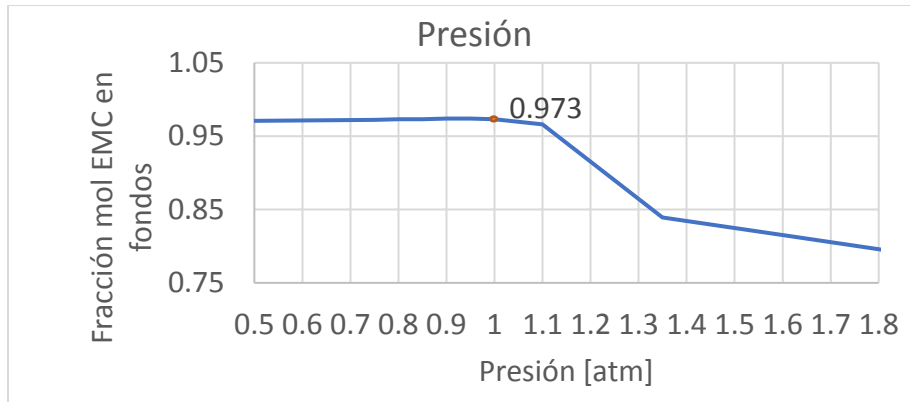


Figura 4.2 Análisis de sensibilidad de la Presión en el domo de la columna reactiva.

La Figura 4.3 presenta un análisis de superficie de respuesta para estudiar el efecto de las etapas de alimentación de reactivos y de las etapas de alimentación a lo largo de la zona reactiva que van desde la etapa tres hasta la etapa 32. Para la etapa de alimentación de EtOH los resultados son muy notorios ya que la etapa 6 muestra una fracción mol mayor con cualquiera de las combinaciones de la etapa de alimentación de DMC exceptuando las primeras 5 etapas (3-7). Sin embargo, se puede observar que si se alimenta al EtOH en la etapa cinco se obtienen purezas más altas alimentando al DMC en la etapa 3 o 4. Hasta ahora los análisis se han enfocado en la obtención de EMC, pero es importante recordar que se desea obtener los dos productos. Por lo cual hay que tener en cuenta si estos cambios en la etapa de alimentación de los reactivos no afectan a la producción de DEC. Por lo anterior se decidió elegir la etapa 6 para alimentar el EtOH y la etapa 14 para alimentar al DMC. Se decidió elegir la etapa 14 para alimentar el DMC porque si se alimentaba en etapas superiores era imposible alcanzar la pureza deseada del DEC.

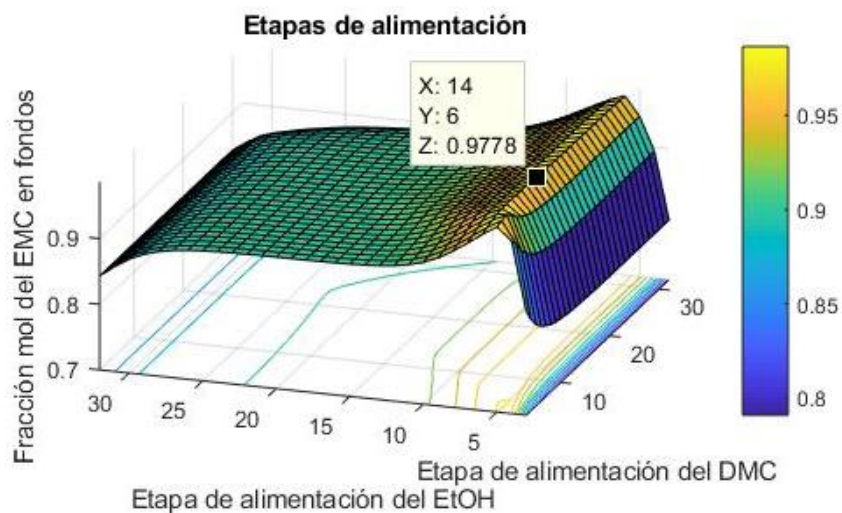


Figura 4.3 Análisis de las etapas de alimentación de los reactivos.

El último análisis de sensibilidad que se realizó fue para la relación de reflujo y relación de boilup. En la Figura 4.4 se muestran los resultados del análisis. En este caso se consideraron los valores de 6 y 45.33 para la RR y BR, respectivamente, como los más convenientes ya que estos valores permiten tener una pureza superior a 0.98 fracción mol, la cual es la pureza deseada para este producto. La forma en que se seleccionaron estos valores fue la combinación de estas dos variables con la menor relación de boilup capaz de lograr una pureza superior de 0.98 de EMC en los fondos de la columna, ya que BR grandes es igual a cargas térmicas grandes y por lo tanto costos energéticos mayores.

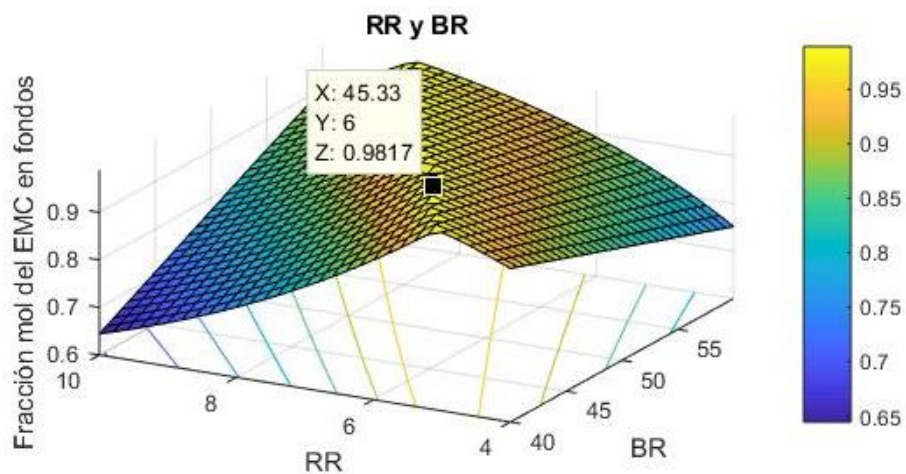


Figura 4.4 Análisis de sensibilidad de la RR y la BR.

4.2 Resultados del diseño preliminar RC+DC.

Al diseño base modificado capaz de producir ambos compuestos se le llama diseño preliminar. Los resultados de este diseño se muestran a continuación.

En la Figura 4.5 se muestran las condiciones de operación y flujos para la producción de DEC en el diseño preliminar, también se muestran los resultados de la columna de recuperación del reactivo en exceso y el reciclaje de este componente.

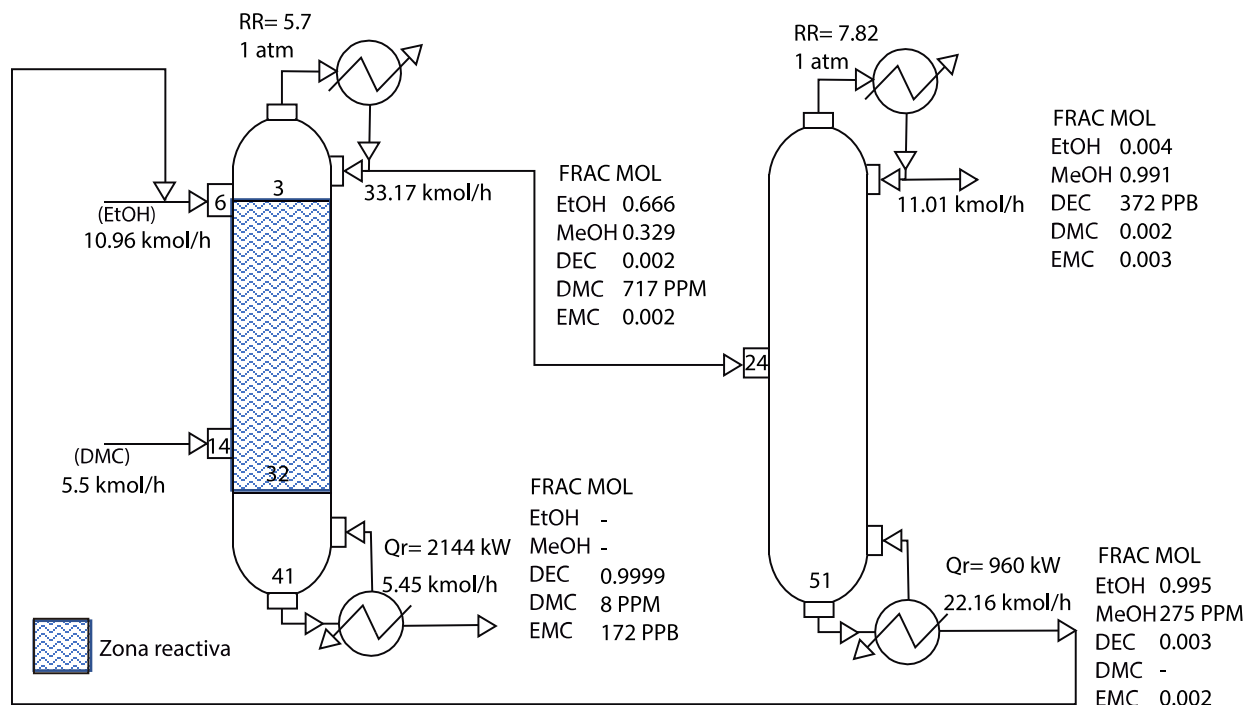


Figura 4.5 Producción de DEC en el diseño preliminar RC+DC.

Los resultados con las condiciones de operación y flujos para la producción de EMC se muestran en la Figura 4.6, en donde también se encuentran los flujos de la columna de recuperación y el reciclo del reactivo en exceso. Específicamente, en el destilado de la columna de recuperación se encuentra presente el azeótropo binario que se forma con MeOH y DMC. Por lo tanto, para separar este azeótropo es necesario una tecnología como la destilación extractiva, en la cual se agrega un compuesto extra a la mezcla. Dicho componente es conocido comúnmente como disolvente el modifica cambia el equilibrio vapor-líquido.

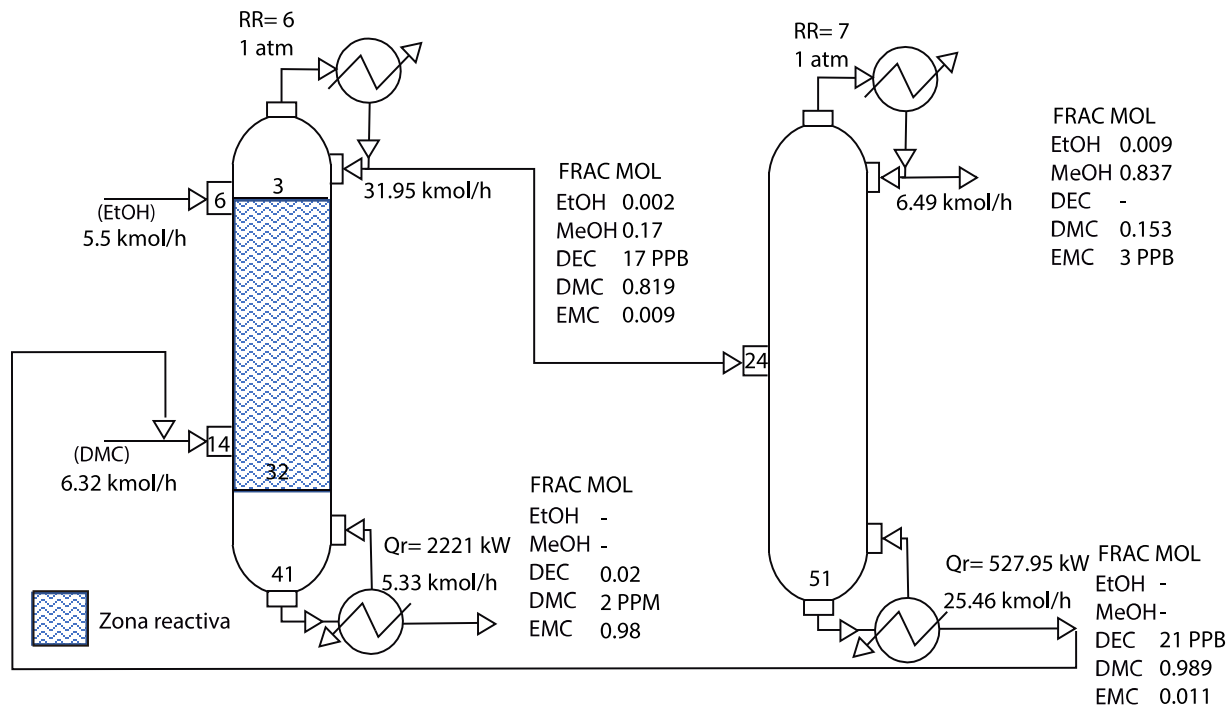


Figura 4.6 Producción de EMC en el diseño preliminar RC+DC.

Si se compara la producción de DEC respecto a la producción de EMC se puede observar que la RC requiere una carga térmica mayor en el reboiler para la producción de EMC que en la producción de DEC. No es posible atribuir este efecto a una sola variable para las RC, ya que son sistemas complejos de destilación. Sin embargo, el mayor impacto sobre la carga térmica se puede atribuir a los puntos de ebullición de los compuestos mayoritarios en cada uno de los casos, i.e., el EMC y el DMC (presentes en mayor cantidad en la producción de EMC), son compuestos con puntos de ebullición cercanos, a diferencia del EtOH y el DEC presentes en la producción de DEC. Por lo tanto, se requerirá mayor energía para la separación de estos o en su defecto más etapas de separación.

4.3 Diseño de un sistema de destilación extractiva

A continuación, se presenta un diseño de columna extractiva para la separación del azeótropo que sale del destilado de la columna de separación para el caso en el que se produce EMC.

El disolvente utilizado en este caso de estudio es el fenol, el cual ha sido utilizado en estudios previos para esta mezcla [29]–[31]. Los resultados del diseño de la columna extractiva y de recuperación se encuentran en la Figura 4.7.

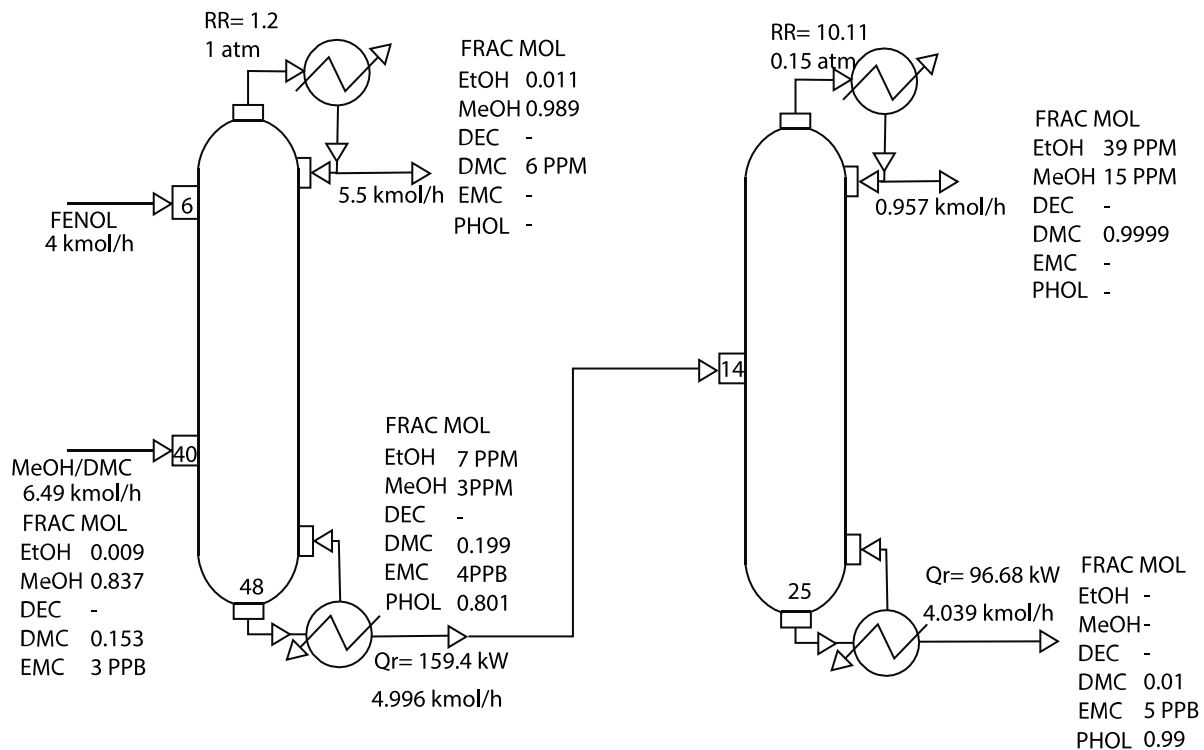


Figura 4.7 Diseño de columna extractiva y de recuperación para separar el MeOH y DMC.

El diseño de la columna extractiva no se contempló dentro de los objetivos de la presente tesis. Sin embargo, este diseño resultó al analizar la posibilidad de separar la corriente en la que se encuentra el azeótropo y obtener MeOH y DMC con una alta pureza. En la

Figura 4.7 se muestra que si es posible. Además, este diseño puede ser mejorado con algún análisis de sensibilidad de las variables de diseño o una optimización de este.

4.4 Resultados del diseño preliminar RDWC.

Como se mencionó en la metodología, a partir del diseño preliminar RC+DC se obtiene el diseño preliminar RDWC. Los resultados para este diseño se muestran a continuación. Los resultados del diseño estructural para la columna reactiva con pared divisoria se encuentran en la Figura 4.8, mientras que los resultados operacionales como relación de reflujo y relaciones de boilup en la Tabla 4.1. Además, se muestran las purezas y selectividades de ambos productos. Es importante mencionar que se alcanzan selectividades y purezas superiores a las reportadas por Keller et al. [7], las selectividades en ese trabajo fueron de 95 % para cada compuesto.

Tabla 4.1 Resultados para la producción de DEC y EMC en el diseño preliminar RDWC.

VARIABLES	PRODUCCIÓN	
	DEC	EMC
Alimentación DMC [kmol/h]	5.5	31.5
Alimentación EtOH [kmol/h]	33	5.5
Relación de reflujo	17.81	13
Líquido que retorna a PRE-RC (L _r) [kmol/h]	68.37	191.73
Relación de boilup 1	18.73	32.46
Relación de boilup 2	4.041	0.194
Conversión DMC	99.67%	16.86%
Conversión EtOH	33.18%	94.87%
Selectividad EMC	0.56%	96.18%
Selectividad DEC	99.44%	3.8%
Pureza en fondos [Fracción mol]	0.995	0.982

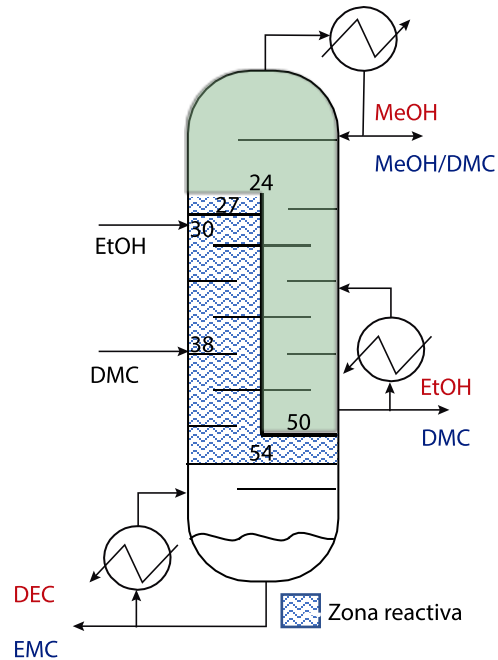


Figura 4.8 Estructura de la RDWC.

La estructura de la RDWC considera una sola pared al centro de la coraza, con una división del líquido en la parte superior de la pared hacia ambos lados de la columna. En la parte inferior de la pared del lado donde no se encuentra la zona reactiva cuenta con una base para que el vapor que proviene del rehervidor 1 se mantenga solo del lado de la zona reactiva. Así, cada lado de la pared tiene su propio rehervidor.

En las secciones 4.4 y 4.5 se mostrarán los resultados de los diseños preliminares optimizados.

4.5 Resultados del diseño RC+DC óptimo

A continuación, se presenta el diseño óptimo del sistema de dos columnas. El diseño óptimo RC+DC tiene 55 etapas en la columna reactiva, la etapa 1 es el condensador y la etapa 55 es el rehervidor. La RC tiene 45 etapas reactivas, las cuales comienzan en

la etapa 5 y terminan en la 50. En la zona reactiva es donde se alimentan los reactivos, las etapas de alimentación de los reactivos son diferentes para obtener DEC o EMC como se puede apreciar en las Figura 4.9 Figura 4.10.

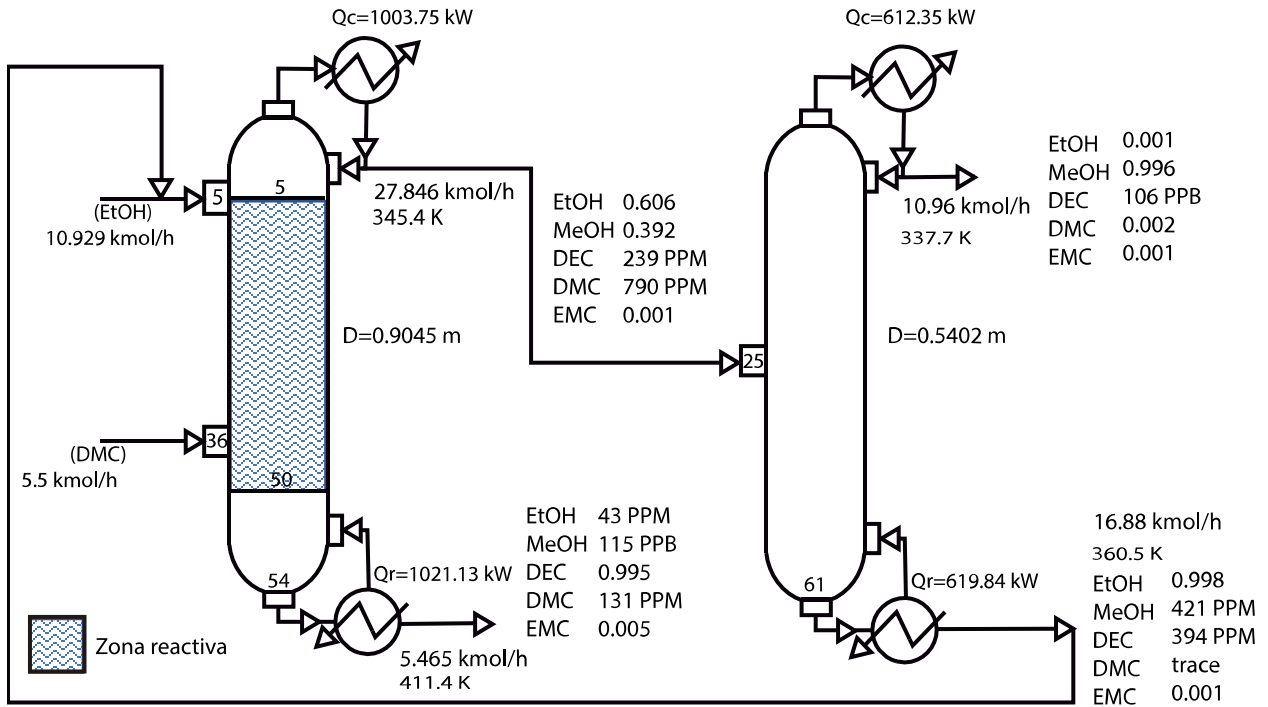


Figura 4.9 Diseño óptimo (RC+DC) cuando se produce DEC.

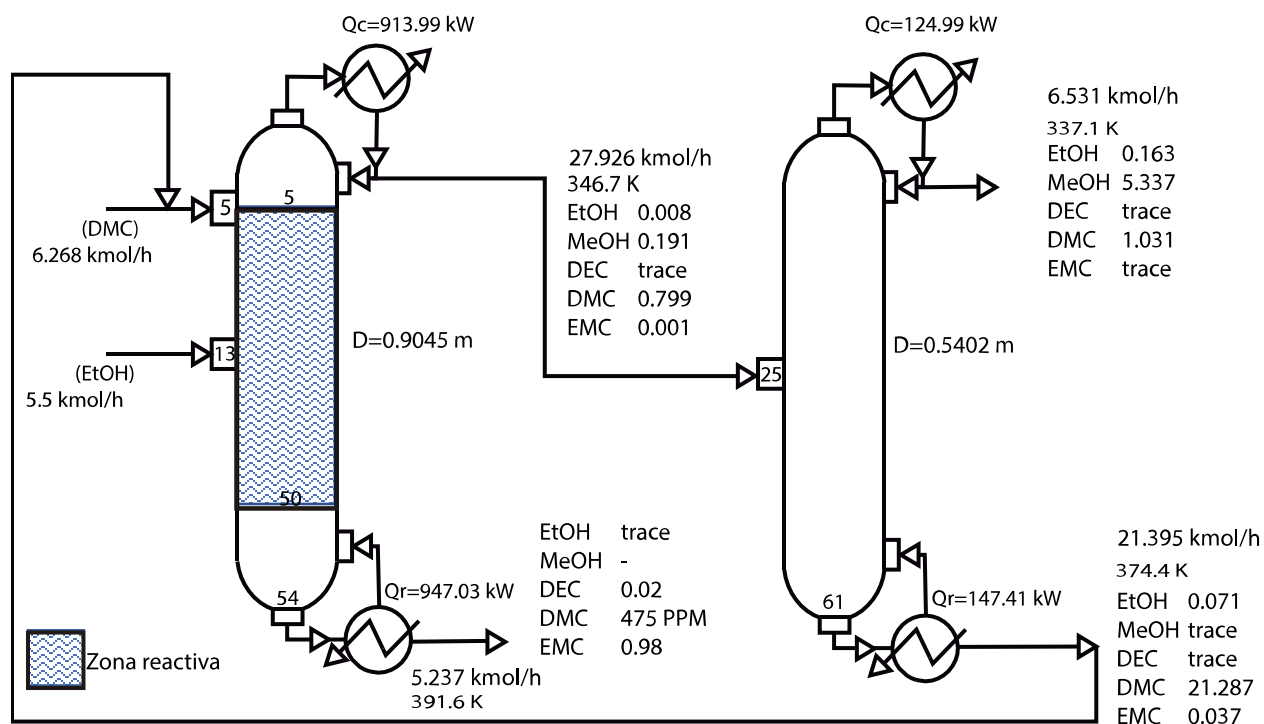


Figura 4.10 Diseño óptimo (RC+DC) cuando se produce EMC.

La columna de separación tiene 62 etapas y la etapa de alimentación es la 25. El diámetro de la columna reactiva es de 0.9 metros mientras que el de la columna de separación es de 0.54 m. Estos diámetros son los requeridos para el caso en que se produce DEC porque son mayores que los requeridos en el caso en que se produce EMC.

Las Figura 4.9 y Figura 4.10 también muestran que las cargas térmicas para producir DEC son más altas que las requeridas para producir EMC, teniendo un impacto directo en los costos operacionales.

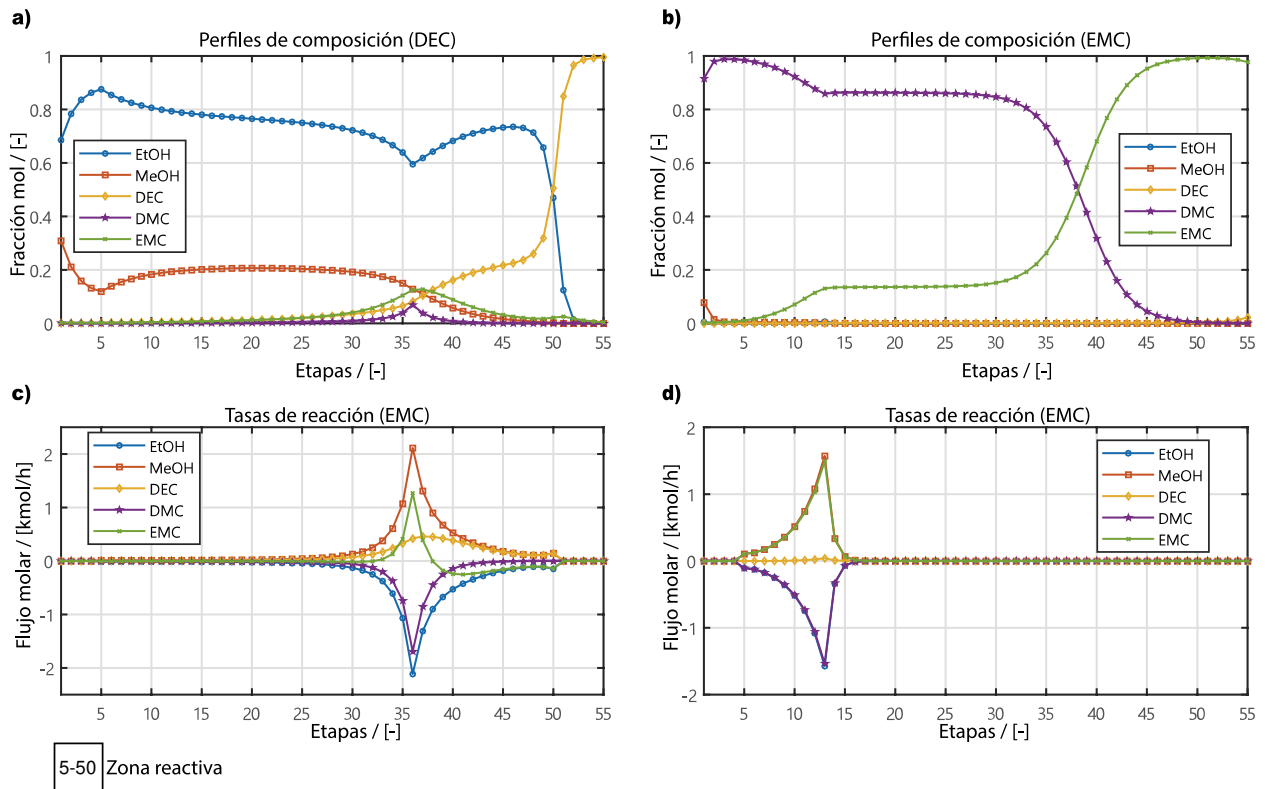


Figura 4.11 Perfiles de composición y tasas de reacción de la RC del diseño óptimo RC+DC.

Como se puede observar en la Figura 4.11 (c y d), la mayor conversión de reactivos a productos se encuentra en la etapa donde se alimenta el reactivo limitante, es decir, la etapa 36 para el caso donde se produce DEC, y la etapa 13 para el caso donde se produce EMC. Si se observa la gráfica de la tasa de reacción para producir DEC (Figura 4.11c), parece que las primeras etapas de la zona reactiva (5-20) no están llevando a cabo ninguna purificación. Sin embargo, estas etapas son importantes para la conversión de producto EMC (Figura 4.11d), debido a que el EMC se produce en estas etapas. Este hecho también se observa en los perfiles de composición líquida.

En los perfiles de composición líquida de la columna reactiva (Figura 4.11a y b) se observa que en la etapa 55 se alcanza una alta pureza de los productos DEC y EMC. En los mismos perfiles (Figura 4.11a) en la etapa 1 de la RC se observan una mezcla

compuesta por etanol y metanol que será separada en la columna posterior. Por otro lado, en la Figura 4.11b se observa que en el domo de la RC (etapa 1) tiene una composición de 0.9 fracción molar de DMC y el 0.1 restante está compuesto en su mayoría por metanol.

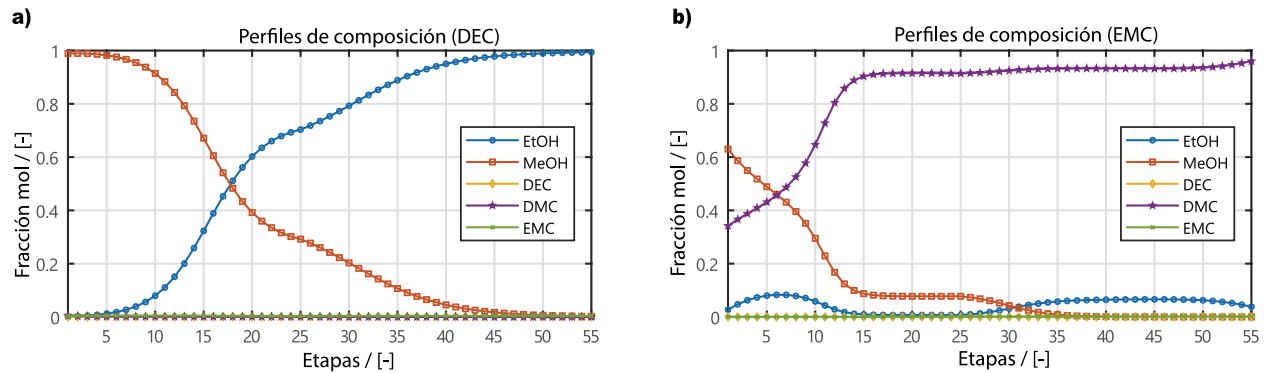


Figura 4.12 Perfiles de composición de la DC del diseño óptimo RC+DC.

El destilado de la columna reactiva se alimenta a la columna de separación y los perfiles de esta columna se muestran en la Figura 4.12. Estos perfiles muestran cómo se purifican el metanol y el etanol (Figura 4.12a) en la etapa 1 y 55, respectivamente, en el caso en que el producto es el DEC. En la Figura 4.12b se observa el perfil para el caso donde el EMC es el producto, en este gráfico en la parte inferior de la columna (etapa 55) se obtiene DMC con alta pureza y en la parte superior (etapa 1) una mezcla de MeOH y DMC cercana al azeótropo que forman estos dos compuestos.

Tabla 4.2 Resultados comparativos del diseño óptimo RC+DC.

	Wei (DEC)	DISEÑO ÓPTIMO RC+DC		
		DEC	0.5DEC/0.5EMC	EMC
TIC [USD/año]	\$ 297,100.00	\$ 234,350.00	\$ 234,350.00	\$ 234,350.00
% Diferencia	0%	21%	21%	21%
TOC [USD/año]	\$ 547,360.00	\$ 428,260.00	\$ 354,130.00	\$ 280,010.00
% Diferencia	0%	22%	35%	49%
TAC [USD/año]	\$ 844,460.00	\$ 662,610.00	\$ 588,480.00	\$ 514,360.00
% Diferencia	0%	22%	30%	39%

Para obtener el diseño óptimo se consideró una producción de 6 meses de DEC y 6 meses de EMC. Como se muestra en la Tabla 4.2, el TAC obtenido derivado de la optimización es de 588,480 USD/año. Con el mismo diseño óptimo se pueden producir durante todo el año DEC o EMC, según las condiciones del mercado y la demanda de los productos.

Como se mencionó anteriormente en esta sección, la principal diferencia al producir un compuesto u otro es la carga térmica requerida, teniendo una diferencia de 33% menor producir EMC que DEC todo el año. Por lo tanto, los cambios en TAC para producir cualquier producto se atribuyen al TOC, ya que, los productos se obtienen en las mismas columnas y los TIC son los mismos para los dos casos. Por ello, si se decide producir

EMC todo el año el TAC es de USD 514.360, en cambio si decide producir DEC todo el año el TAC es de \$ 662.610.

La Tabla 4.2 también muestra los porcentajes de ahorro en todos los costos con respecto al diseño base de los autores Wei et al. [4], obteniendo un ahorro en TIC del 21%. También, se obtienen ahorros del 22% para los TOC y TAC. Para los cálculos de costos reportados por Wei et al. [4] no se consideró el costo del catalizador. Por lo que la diferencia mencionada anteriormente podría ser mayor si se considera el costo de catalizador en el diseño de Wei et al. [4].

En la siguiente sección, se mostrarán los resultados del diseño óptimo de la RDWC.

4.6 Resultados del diseño RDWC óptimo.

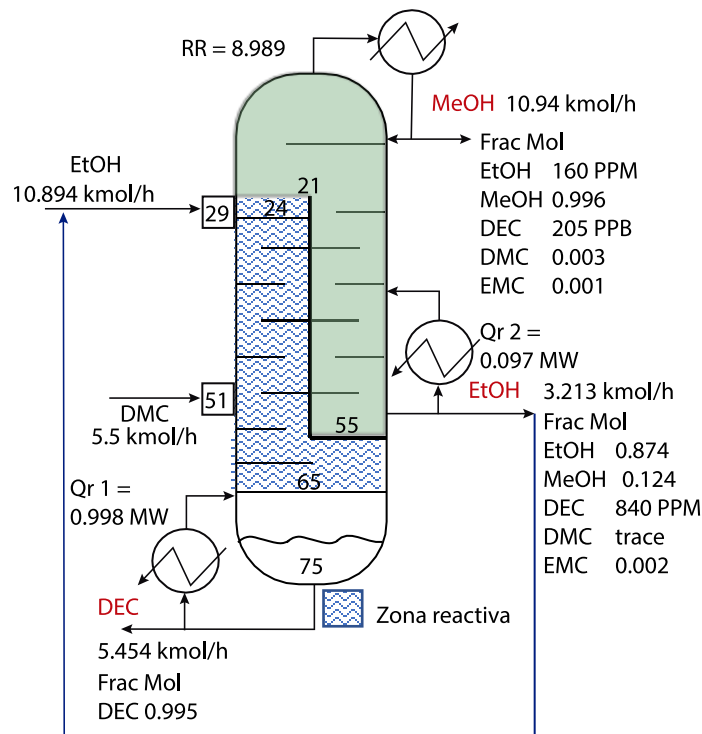


Figura 4.13 Diseño óptimo (RDWC) cuando se produce DEC.

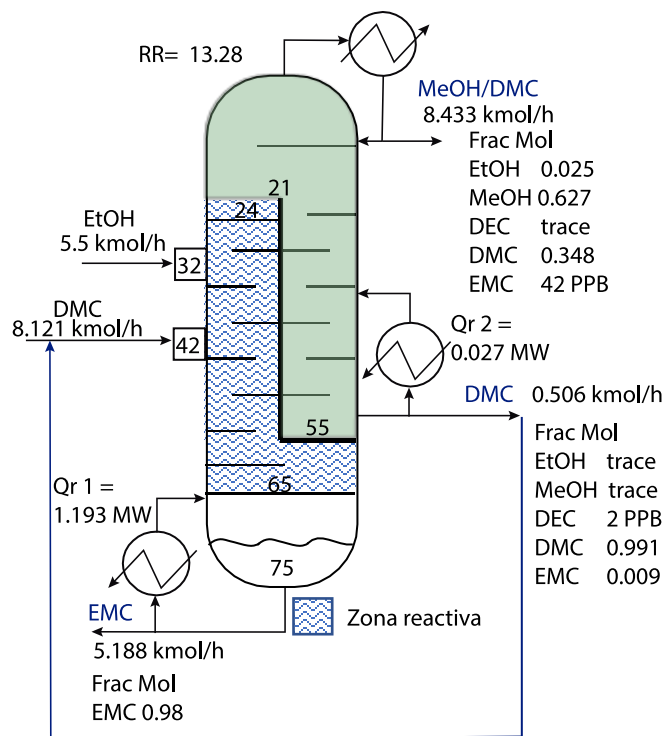


Figura 4.14 Diseño óptimo (RDWC) cuando se produce EMC.

El diseño óptimo de RDWC tiene 76 etapas en la columna reactiva, la etapa 1 es el condensador y la etapa 76 es el rehervidor 1. La pared divisoria inicia en la etapa 21 y termina en la 55. La zona reactiva inicia en la etapa 25 del lado izquierdo de la pared y termina en la etapa 65.

Los reactivos se alimentan en la zona reactiva. Las etapas de alimentación de los reactivos también son diferentes en este diseño para obtener DEC o EMC, como se puede apreciar en las Figura 4.13 y Figura 4.14. Para la producción de DEC, el etanol se alimenta en la etapa 29 mientras que, para producir EMC, en la 32. Por otra parte, el DMC es alimentado en la etapa 51 cuando se desea producir DEC y en la 42 cuando se desea producir EMC.

El diseño óptimo cuando se produce DEC requiere una carga térmica menor en el rehervidor 1 que cuando se produce EMC. Mientras que, en el rehervidor 2 sucede lo

opuesto, cuando se produce EMC Se requiere una carga menor que cuando se produce DEC. Respecto a las relaciones de reflujos, se tiene una relación de reflujo mayor cuando se desea producir EMC.

Si se analizan los perfiles de composición mostrados en la Figura 4.15a y b, en la primera Figura 4.15a, la cual incluye los perfiles de composición cuando se produce DEC en la etapa de interconexión la cual es la 21, se observa que, el EtOH se encuentra en esta etapa con una pureza superior a 0.7 fracción mol y esta van en aumento conforme se va aumentando en las etapas de la columna hasta llegar a una pureza superior a 0.87 fracción mol, esta pureza es suficiente para recircular esta corriente a la columna reactiva. Con lo anterior se observa que cada una de las etapas para este caso están llevando a cabo una tarea al ir aumentando la pureza de del EtOH. Sin embargo, para el caso en el que se desea producir EMC el MeOH en la etapa 21 la pureza de DMC es casi del 99 % mol por lo que en las etapas 21 hasta 55 se ve un perfil de DMC plano del lado no reactivo de la pared, esto también explica porque se requiere menor carga térmica en el rehervidor dos para este caso que para el caso en el que produce DEC.

Respecto a los perfiles de tasas de reacción mostrados en la Figura 4.15b, las líneas punteadas son para los perfiles donde se desea producir EMC, mientras que las continuas son para los perfiles cuando se desea producir DEC. Las tasas de reacción mayores para el caso donde se produce EMC se presentan en la etapa 32 donde se alimenta el reactivo limitante Este comportamiento también se presentó en el diseño RC+DC óptimo. Sin embargo, esta tendencia no fue igual en el caso donde se desea producir DEC, la tasa de reacción máxima se encuentra en la etapa 47, esta etapa se

encuentra entre ambas etapas de alimentación de los reactivos, por lo que, no es un comportamiento anormal de un sistema reactivo de destilación.

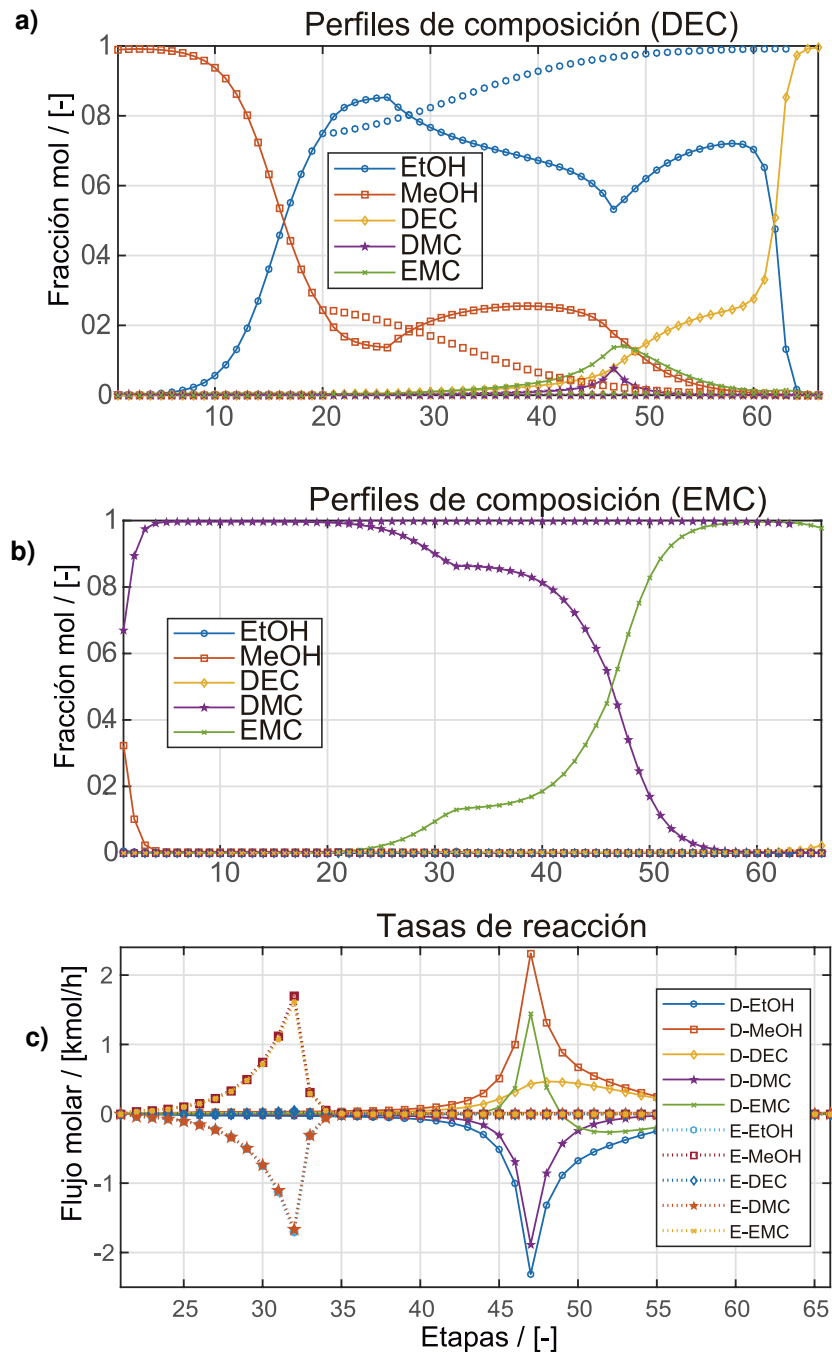


Figura 4.15 Perfiles de composición y tasas de reacción del diseño óptimo RDWC.

Tabla 4.3 Resultados comparativos de los diseños óptimos RC+DC y RDWC.

	Diseño óptimo RC+DC		Diseño óptimo RDWC	
	RC	DC	PRE-RC	MAIN-DC
Número de etapas	53	60	50	56
Interconexión	-		21	
Número total de etapas	113		69	
Diámetro [m]	0.904507662	0.5403294	1.2934	
Qr [MW] DEC	1.0211	0.6198	0.9989	0.0977
Qr [MW] EMC	0.947	0.1474	1.1935	0.0276
Costo de catalizador [USD/año]	11484		12889	
Costo de energía [USD/año]	354130		304140	
Costo de capital [USD]	703050		701470	
TAC [USD/año]	588480		529620	

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de ambos diseños óptimos, es decir, del diseño RC+DC y RDWC. Se reporta el número de etapas totales de ambos diseños, diámetros de las columnas, cargas térmicas, etc. Respecto al costo de capital se puede observar que la diferencia entre los diseños no es muy grande siendo de 0.22 %. La diferencia más notoria se presenta en el costo de energía la cual es de 16 %. Respecto al TAC, la diferencia entre los diseños es de 10 %. Todas las diferencias se calcularon respecto al diseño RC+DC, que es el diseño con costos mayores.

Un análisis comparativo adicional se muestra en la Figura 4.16. En donde se muestran ambos diseños produciendo todo el año EMC o todo el año DEC y también se muestra el caso en donde se produce cada uno de los productos la mitad del año. En la Figura 4.16 se puede observar que producir DEC o EMC en el diseño RDWC no tiene grandes diferencias comparado con el diseño RC+DC. También se observa que producir EMC tiene un costo menor en el diseño RC+DC que en el diseño RDWC.

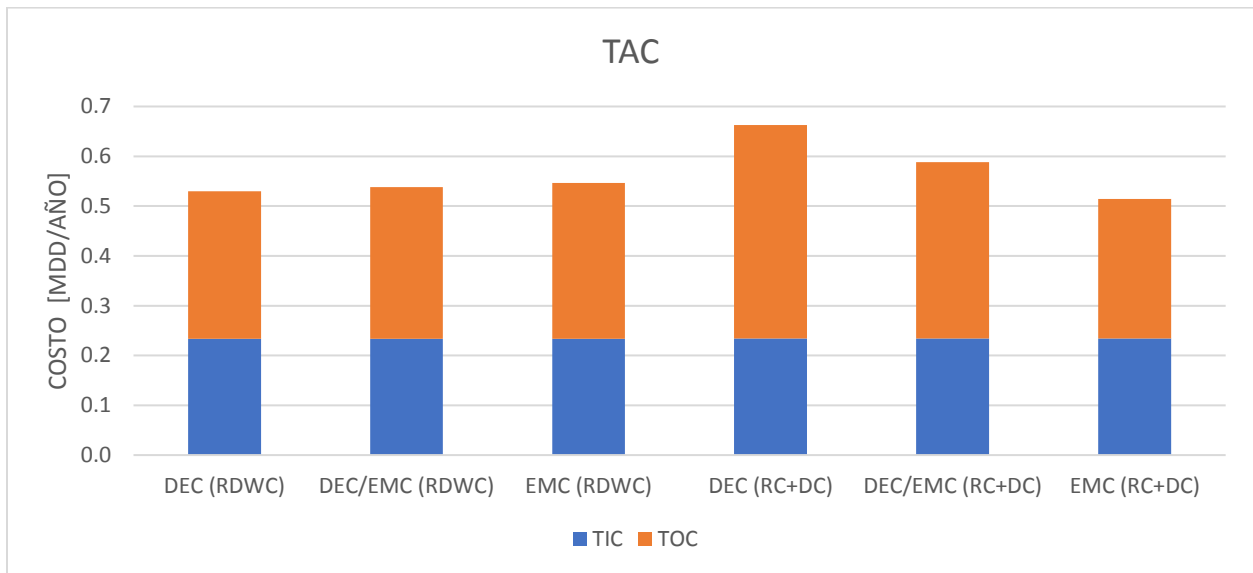


Figura 4.16 Resultados comparativos de los diseños óptimos RC+DC y RDWC al producir todo el año DEC o EMC.

4.7 Resultados de control.

Esta sección presenta los resultados de control para el sistema de dos columnas.

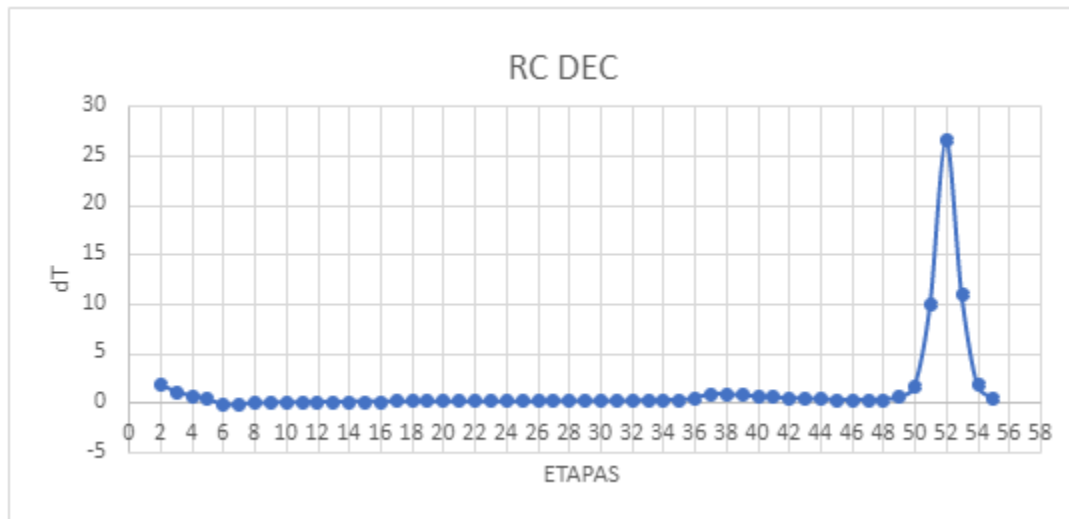


Figura 4.17 Criterio Slope para la producción de DEC.

El criterio Slope es calculado a partir de las temperaturas de las etapas, se hace una diferencia entre las temperaturas de una etapa y otra mostrando que etapas tienen una diferencia de temperatura mayor. Este criterio indica que la etapa más sensible y en la cual se controlará la temperatura es aquella que tenga la diferencia de temperatura mayor. Para el caso en el que se produce DEC esta etapa es la 51, en la Figura 17 se muestra la diferencia más grande en la etapa 52 pero estas se encuentran desfasadas una etapa.

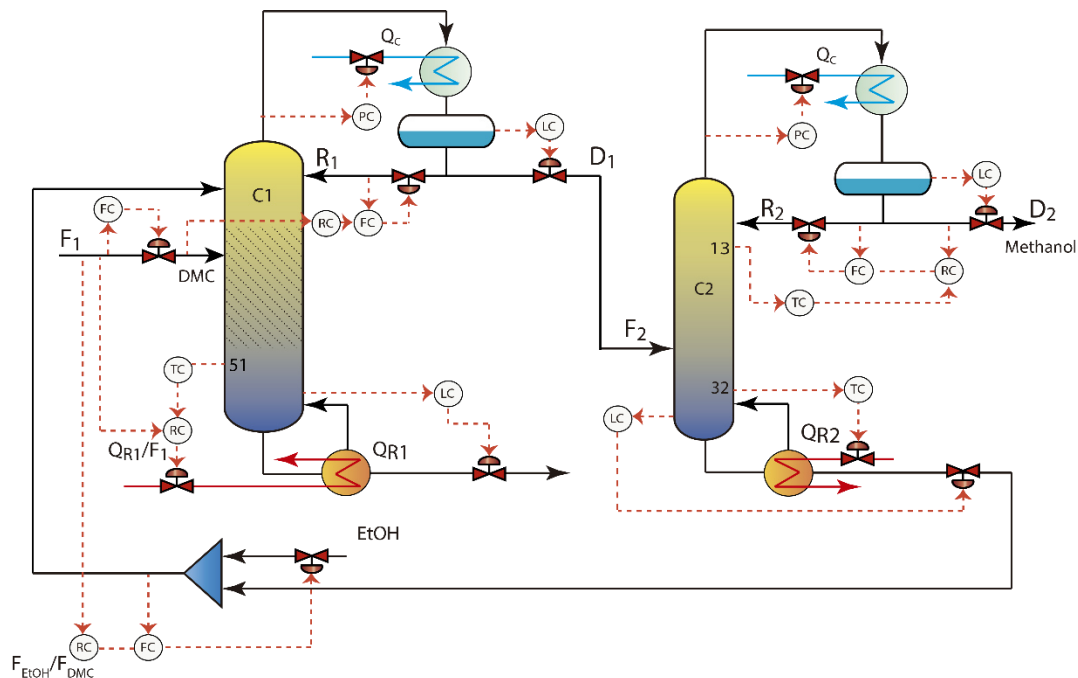


Figura 4.18 Estructura de control del diseño óptimo RC+DC para la producción de DEC. La Figura 4.18 muestra el esquema de control para el diseño óptimo RC+DC cuando se produce DEC.

La estrategia de control se detalla a continuación: El controlador de flujo de EtOH está conectado en cascada con la señal de flujo de DMC y la relación molar de los dos reactivos. El controlador de temperatura de la etapa 51 está conectado en cascada con la relación Q_{R1}/F_1 que relaciona la carga del reboiler y la alimentación de DMC. El flujo que retorna a la RC está en cascada con un controlador de relación, el cual relaciona esta variable con el flujo de alimentación de DMC. Los niveles en los tambores de reflujo se controlan manipulando los flujos de los destilados. Los niveles del líquido en la base en ambas columnas se mantienen manipulando el flujo de los fondos. En la columna de separación se controla la temperatura en la etapa 32 manipulando el calor o la carga en el rehervidor Q_{R2} , por último, el controlador de temperatura en la etapa 13 de la columna de separación está conectado en cascada con la relación de reflujo.

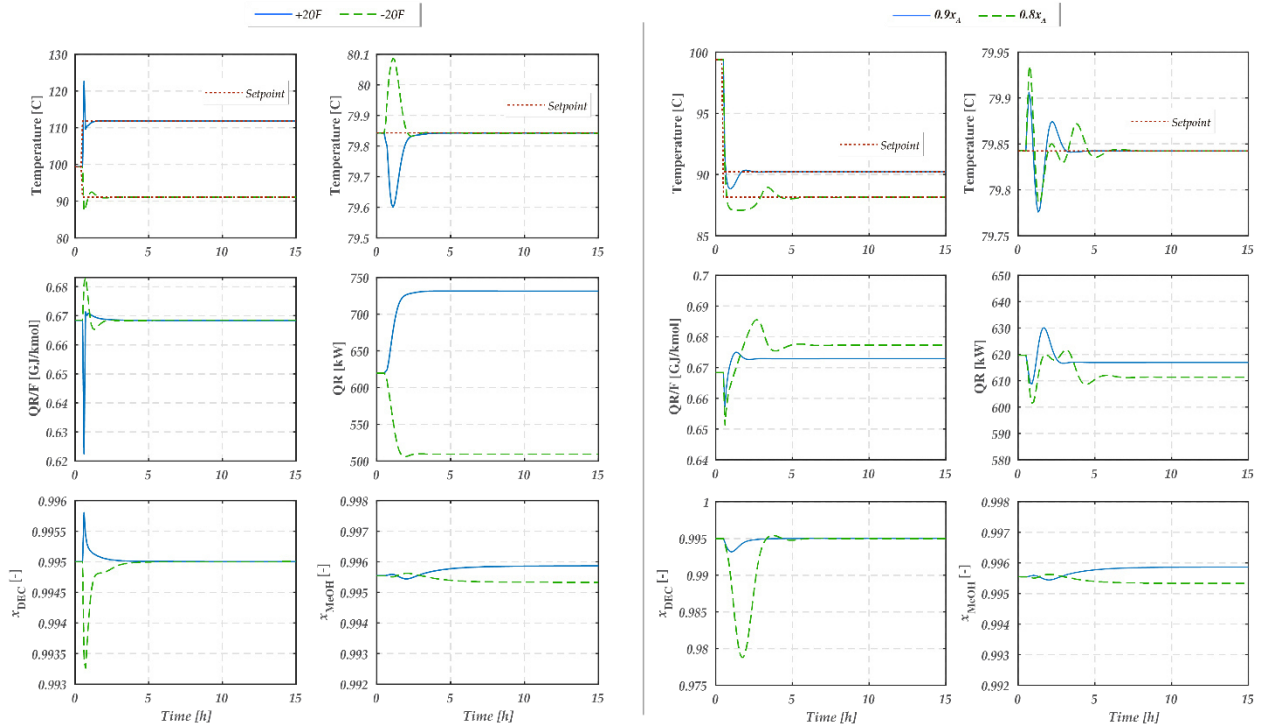


Figura 4.19 Disturbios de composición y de flujo para la producción de DEC.

Los resultados de las perturbaciones de flujo y composición se muestran en la Figura 4.19. Además, se observa que las temperaturas controladas vuelven a sus valores nominales en aproximadamente 3 h ante perturbaciones de flujo. Las cargas térmicas encuentran un nuevo estado estable a partir de las 2.5 h. Las purzas de MeOH y DEC se estabilizan alrededor de las 5 h. Sin embargo, el MeOH se estabiliza con una pureza de 0.9953 para la perturbación de flujo negativo y 0.9959 para la perturbación positiva. Respecto a los cambios de composición, para la perturbación de 0.9 fracción mol de DMC, las temperaturas vuelven a sus valores nominales después de las 2.5 h y 3 h. Las cargas térmicas encuentran un nuevo estado estable a partir de las 3 h aproximadamente. Las purzas de MeOH y DEC se estabilizan alrededor de las 5 h. Sin embargo, el MeOH se estabiliza con una pureza de 0.9959 para la perturbación de composición de 0.9.

Para la perturbación de 0.8 fracción mol de DMC, las temperaturas vuelven a su valor después de 5 h y 6.5 h. Las cargas térmicas encuentran el nuevo estado estable a partir de las 7 h. Por otra parte, la pureza de DEC vuelve a su valor después de las 5 h mientras que la pureza de MeOH encuentra estado estable con una pureza de 0.9953.

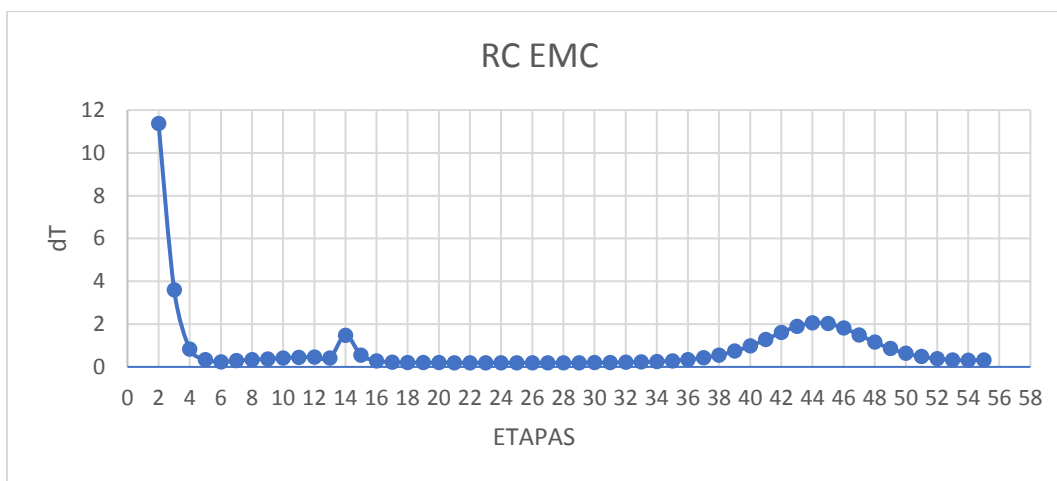


Figura 4.20 Criterio Slope para la producción de EMC.

En la Figura 4.20 se muestra la grafica obtenida a partir de las diferencias de temperaturas de las etapas de la columna cuando se produce EMC. Este análisis nos indica que las etapas que tienen una diferencia mayor son la 1, 13 y 43. Sin embargo la diferencia en la etapa a uno respecto a la dos es comprensible ya que esta es la diferencia del condensador respecto a la primera etapa de la columna, y la diferencia en la etapa 13 se debe a que ahí se alimenta uno de los reactivos, por o tanto la etapa 43 es candidata para aplicar el control de temperatura.

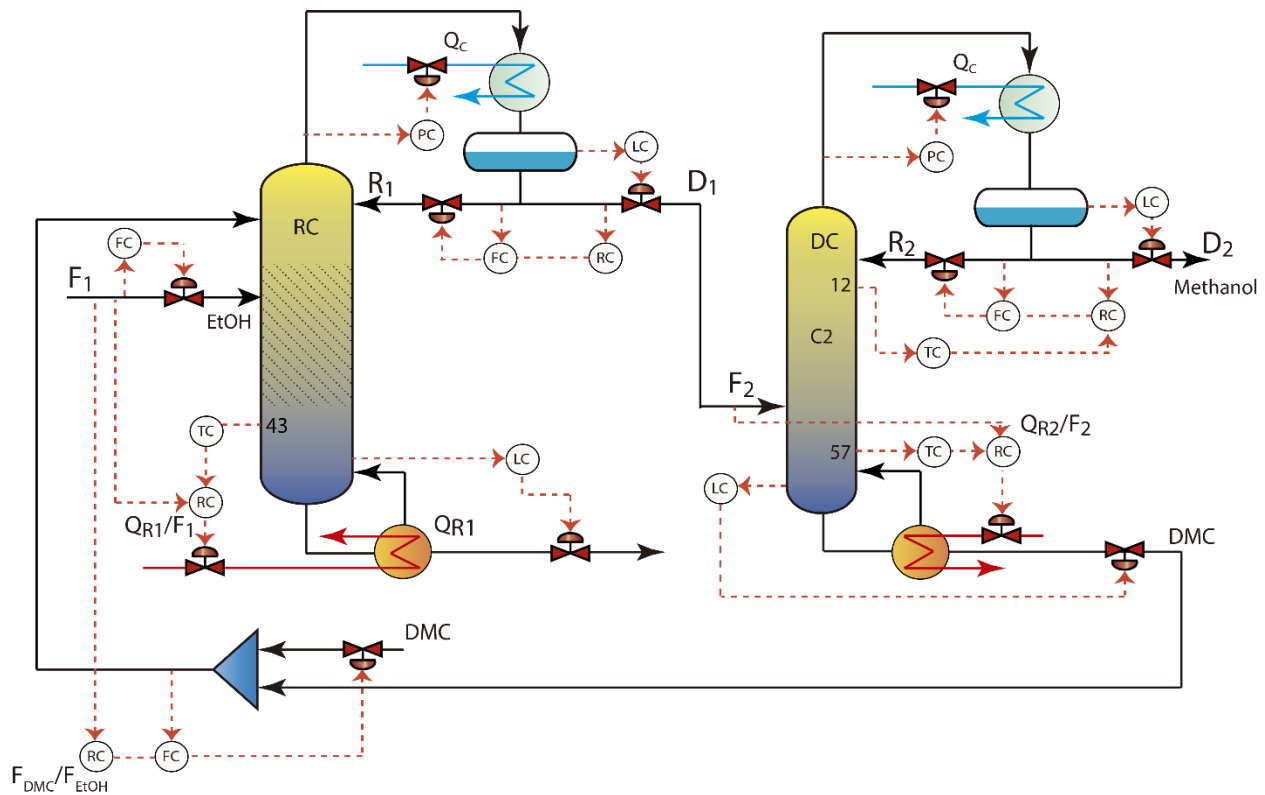


Figura 4.21 Estructura de control del diseño óptimo RC+DC para la producción de EMC.

La Figura 4.21 muestra el esquema de control para el diseño óptimo RC+DC cuando se produce DEC.

La estrategia de control es la siguiente: El controlador de flujo de DMC está conectado en cascada con la señal de flujo de EtOH y la relación molar de los dos reactivos. El controlador de temperatura de la etapa 43 está conectado en cascada con la relación carga del reboiler y la alimentación de EtOH (Q_{R1}/F_1). El flujo que retorna a la RC está en cascada con un controlador de relación, el cual relaciona esta variable con el flujo de alimentación de EtOH. Los niveles de líquido en los tambores de reflujo se controlan manipulando los flujos de los destilados. Los niveles del líquido en la base en ambas columnas se mantienen manipulando el flujo de la corriente de los fondos. De acuerdo con los criterios de selección de etapas en la columna de separación se controló la

temperatura en la etapa 57, este controlador de temperatura está conectado en cascada con un controlador de relación de la carga térmica de la columna de separación con la alimentación de esta. El controlador de temperatura en la etapa 12 de la columna de destilación está conectado en cascada con un controlador de relación del destilado y el reflujo.

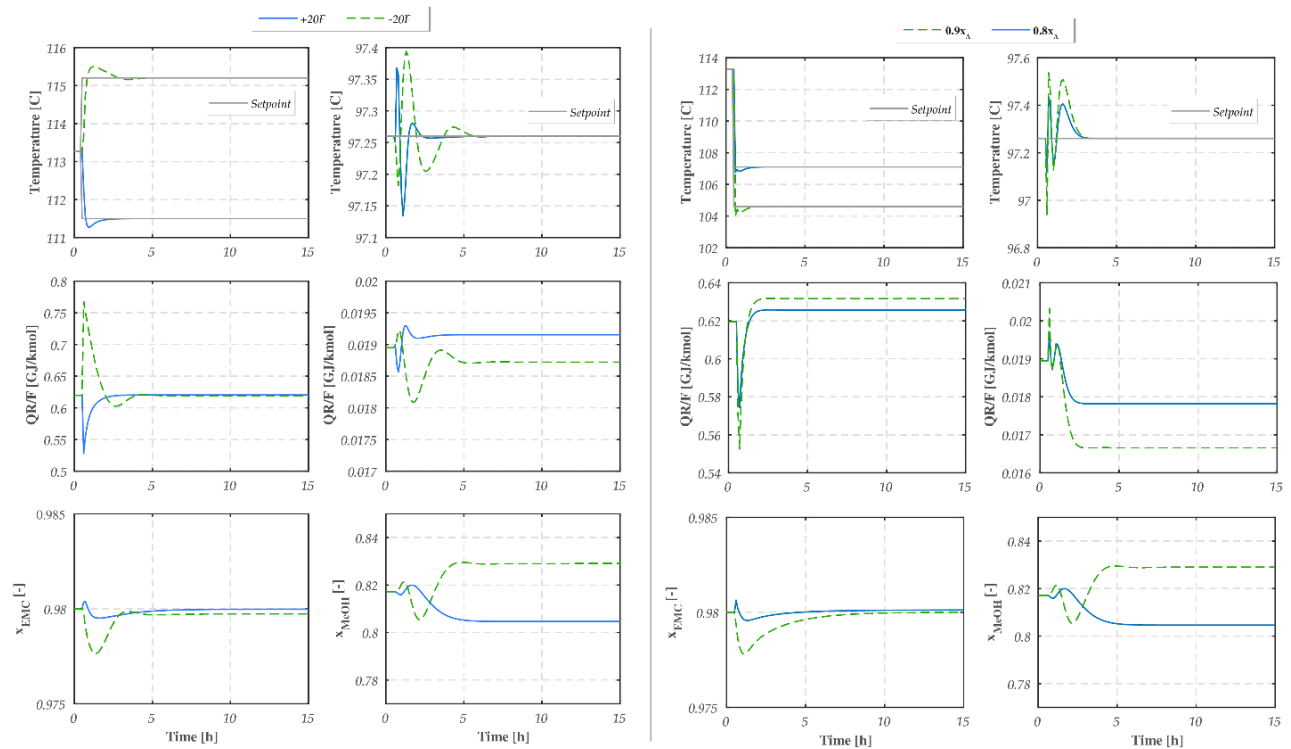


Figura 4.22 Disturbios de composición y de flujo para la producción de EMC.

Los resultados de las perturbaciones de flujo y composición para la producción de EMC se muestran en la Figura 4.22. En esta figura se puede observar que las temperaturas controladas vuelven a sus valores dentro de 3 h ante perturbaciones de flujo. Las cargas térmicas encuentran un nuevo estado estable a partir de las 5.5 h. Las purzas de MeOH y EMC se estabilizan alrededor de las 5 h. Sin embargo, el MeOH se estabiliza con un

nuevo estado estable, es decir, con una pureza de 0.828 para la perturbación de flujo negativo y 0.802 para la perturbación positiva.

Respecto a los cambios de composición, para ambas perturbaciones las temperaturas regresaron a su valor a las 2.5 h aproximadamente, mientras que las cargas térmicas alcanzaron su nuevo estado estable después de 2.5 h. Las purezas de MeOH y EMC se estabilizan alrededor de las 6 y 7.5 h, respectivamente. Sin embargo, el MeOH se estabiliza con una pureza de 0.828 para la perturbación de composición de 0.9 y una pureza de 0.802 para la perturbación de 0.8 fracción mol de EtOH.

CAPÍTULO 5

5. Conclusiones

A continuación, se presentan las conclusiones de este trabajo y posteriormente se plantean algunas recomendaciones para trabajos futuros.

Este trabajo presentó un estudio de diseño de sistemas de destilación multi-producto para la producción de DEC y EMC y un estudio de control para determinar los esquemas de control para los diseños óptimos obtenidos.

El estudio de diseño del sistema de dos columnas (RC+DC) conllevó un análisis de sensibilidad de diferentes variables operacionales de la columna de destilación reactiva.

Las variables identificadas para modificar la producción de DEC a EMC fueron los flujos de alimentación de los reactivos, las relaciones de reflujo, las relaciones de boilup y las etapas de alimentación de los reactivos. Además, dicho análisis permitió obtener un diseño preliminar factible capaz de producir ambos compuestos de interés en el mismo equipo. Este diseño preliminar (RC+DC) además de permitir la producción independiente de DEC y EMC, demostró contar con un ahorro en el TAC de 22 % al producir EMC todo el año con respecto a producir DEC. Lo anterior se atribuye a que producir EMC requiere un consumo energético menor.

A partir del diseño preliminar RC+DC fue posible obtener el diseño preliminar de RDWC utilizando la metodología descrita en la sección 3.4 del presente trabajo.

Para obtener los diseños óptimos se realizó un enlace entre Aspen plus y Matlab utilizando un algoritmo genético para la optimización del TAC. El diseño óptimo RC+DC reportado en este trabajo puede alcanzar purzas adecuadas para la comercialización

de los compuestos de interés. Además, tiene un ahorro del TAC de 22 % al producir DEC respecto al diseño de los autores Wei et al. [4], el cual fue diseñado para la producción de DEC. Al producir EMC en el diseño óptimo RC+DC se tiene un ahorro en el TAC de 22 % respecto a producir DEC en este mismo diseño.

El diseño de RDWC óptimo obtenido en este estudio es capaz de producir de forma independiente ambos productos de interés con las purezas deseadas para su comercialización. De acuerdo con los resultados el diseño óptimo de RDWC tiene un TAC 10 % menor que el diseño óptimo RC+DC. La diferencia se debe principalmente a los costos de energía.

Producir DEC en la RDWC óptima todo el año tiene un TAC 20 % menor que producirlo en el diseño óptimo RC+DC. Esta diferencia se debe principalmente al costo energético teniendo un ahorro de 30 % aproximadamente al producir DEC en la RDWC óptima. Sin embargo, la diferencia es opuesta en el caso en que se produce EMC. De acuerdo con los resultados producir EMC en el diseño óptimo RC+DC se tiene un ahorro energético de 10 % aproximadamente comparado a producirlo en el diseño óptimo RDWC.

Las estructuras de control propuestas para el diseño óptimo RC+DC mostraron ser efectivos para rechazar los disturbios de composición y flujo. Fue necesario realizar cambios de set-point de temperatura a la columna reactiva del diseño en ambas estructuras de control para lograr mantener las purezas de los productos ya que sin estos cambios las purezas no regresan a los valores deseados, debido a que encuentran un nuevo estado estable.

Los resultados económicos obtenidos indican que, el diseño óptimo RDWC es una mejor propuesta para la producción de los compuestos de interés. Sin embargo, es necesario

comparar la dinámica de los diseños para verificar la controlabilidad del diseño RDWC, así como también analizar las transiciones dinámicas de ambos diseños para decidir globalmente cuál de las tecnologías es factible implementar. .

5.1 Recomendaciones y Trabajo a Futuro

Proponer las estructuras de control del diseño óptimo RDWC.

Llevar a cabo las transiciones dinámicas con los diseños óptimos y compararlos con los diseños no óptimos.

Investigar sistemas de destilación extractiva para la separación de MeOH-DMC.

6. Referencias

- [1] B. C. Dunn *et al.*, "Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogeneous Catalyst," no. 8, pp. 177–181, 2002.
- [2] H. P. Luo and W. De Xiao, "A reactive distillation process for a cascade and azeotropic reaction system: Carbonylation of ethanol with dimethyl carbonate," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, no. 2, pp. 403–410, 2001.
- [3] L. Zheng, W. Cai, X. Zhang, and Y. Wang, "Design and control of reactive dividing-wall column for the synthesis of diethyl carbonate," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 111, pp. 127–140, 2017.
- [4] H. Y. Wei, A. Rokmah, R. Handogo, and I. L. Chien, "Design and control of reactive-distillation process for the production of diethyl carbonate via two consecutive trans-esterification reactions," *J. Process Control*, vol. 21, no. 8, pp. 1193–1207, 2011.
- [5] I. Müller and E. Y. Kenig, "Reactive and non-reactive distillation sequences : Energy saving by process integration Reactive and non-reactive distillation sequences : Energy saving by process integration Estimation of feasible column set-ups," no. May, 2014.
- [6] "National Center for Biotechnology Information," *PubChem Compound Summary for CID 522046, Ethyl methyl carbonate*, 2020. .
- [7] T. Keller, B. Dreisewerd, and A. Górak, "Reactive distillation for multiple-reaction systems: Optimisation study using an evolutionary algorithm," *Chem. Process Eng. - Inz. Chem. i Proces.*, vol. 34, no. 1, pp. 17–38, 2013.

- [8] R. A. Lewis, "Hawley's Condensed Chemical Dictionary," 2016.
- [9] K. Shukla and V. C. Srivastava, "Diethyl carbonate: Critical review of synthesis routes, catalysts used and engineering aspects," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 39, pp. 32624–32645, 2016.
- [10] W. L. Luyben and C.-C. Yu, *REACTIVE DISTILLATION DESIGN AND CONTROL*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [11] L. A. Ricardez-Sandoval, "Optimal design and control of dynamic systems under uncertainty: A probabilistic approach," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 43, pp. 91–107, 2012.
- [12] I. Müller and E. Y. Kenig, "Reactive distillation in a dividing wall column: Rate-based modeling and simulation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 11, pp. 3709–3719, 2007.
- [13] H. Lee, W. Jang, and J. W. Lee, "Multiple transesterifications in a reactive dividing wall column integrated with a heat pump," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 36, no. 6, pp. 954–964, 2019.
- [14] A. Yang, S. Sun, A. Eslamimanesh, S. Wei, and W. Shen, "Energy-saving investigation for diethyl carbonate synthesis through the reactive dividing wall column combining the vapor recompression heat pump or different pressure thermally coupled technique," *Energy*, vol. 172, pp. 320–332, 2019.
- [15] S. Terrazas-Moreno and A. Flores-Tlacuahuac, "Lagrangean Heuristic for the Scheduling and Control of Polymerization Reactors," *AIChE J.*, vol. 59, no. 4, pp. 215–228, 2007.
- [16] N. Medina-Herrera, S. Tututi-Avila, A. Jiménez-Gutiérrez, and J. G. Segovia-

- Hernández, “Optimal design of a multi-product reactive distillation system for silanes production,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 105, pp. 132–141, 2017.
- [17] I. Harjunkoski, R. Nyström, and A. Horch, “Integration of scheduling and control- Theory or practice?,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 33, no. 12, pp. 1909–1918, 2009.
- [18] Y. Nie and L. T. Biegler, “Integrated Scheduling and Dynamic Optimization of Batch Processes Using State Equipment Networks,” *AIChE J.*, vol. 59, no. 4, pp. 215–228, 2012.
- [19] N. Medina-Herrera, A. Jiménez-Gutiérrez, L. A. Ricardez-Sandoval, and S. Tututi-Avila, “An approach for dynamic transitions in multiproduct reactive distillation columns,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 153, no. February, p. 107967, 2020.
- [20] I. Zielinska-Nadolska, K. Warmuzinski, and J. Richter, “Zeolite and other heterogeneous catalysts for the transesterification reaction of dimethyl carbonate with ethanol,” *Catal. Today*, vol. 114, no. 2–3, pp. 226–230, 2006.
- [21] I. Müller and E. Y. Kenig, “Reactive and non-reactive distillation sequences : Energy saving by process integration Reactive and non-reactive distillation sequences : Energy saving by process integration Estimation of feasible column set-ups,” no. January 2008, 2014.
- [22] I. N. Oksal and D. B. Kaymak, “Dynamic controllability comparison of reactive distillation columns with single and double reactive sections for two-stage consecutive reactions,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 129, pp. 391–402, 2018.
- [23] D. A. Liñán and L. A. Ricardez-Sandoval, “Optimal design and dynamic transitions of multitask catalytic distillation columns: A Discrete-Steepest Descend

- Framework,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, no. June, p. 108655, 2021.
- [24] W. Luyben and L. -L. CHIEN, *DESIGN AND CONTROL OF DISTILLATION SYSTEMS FOR SEPARATING AZEOTROPES*. 2010.
- [25] W. L. Luyben, *Distillation Design and Control Using Aspen™ Simulation*. 2013.
- [26] W. L. Luyben, “Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 50, pp. 1–7, 2013.
- [27] W. L. Luyben, “Evaluation of criteria for selecting temperature control trays in distillation columns,” vol. 16, pp. 115–134, 2006.
- [28] B. D. Tyreus and W. L. Luyben, “Tuning PI Controllers for Integrator/Dead Time Processes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, no. 11, pp. 2625–2628, 1992.
- [29] K. Y. Hsu, Y. C. Hsiao, and I. L. Chien, “Design and control of dimethyl carbonate-methanol separation via extractive distillation in the dimethyl carbonate reactive-distillation process,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 2, pp. 735–749, 2010.
- [30] K. Schneider, “United States Patent (19) Hi-o,” no. 19, pp. 3–5, 1979.
- [31] H. Matsuda *et al.*, “Selection of entrainers for the separation of the binary azeotropic system methanol+dimethyl carbonate by extractive distillation,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 310, no. 1–2, pp. 166–181, 2011.