

# Destilación por lotes reactiva. Caso de estudio: Producción de ácido láctico

Artículo de tesis II para aspirar al título de Magister en Ingeniería Química

Autor:

Ing. Jonathan Moreno Narváez

Asesor:

Ph. D. Jorge Mario Gómez Ramírez

Firma: \_\_\_\_\_  
25 de Junio del 2013

Universidad de los Andes  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química  
Bogotá D.C., Colombia

# Destilación por lotes reactiva. Caso de estudio: Producción de ácido láctico

Jonathan Moreno Narváez\*, Jorge Mario Gómez Ramírez\*

\*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Bogotá D.C, Colombia.

## Resumen

En este trabajo se realiza el estudio teórico de la dinámica de una columna de destilación por lotes reactiva. La configuración seleccionada es la convencional donde se alimenta la mezcla que se va a separar en el rehervidor y se extrae el producto final en el destilado. El estudio se ejemplariza con la producción de ácido láctico. Dadas las complicaciones en términos de convergencia, no linealidad, alta no convexidad y extensión del modelo álgebra diferencial de índice 2 seleccionado, se estudian una serie de casos simplificados con la finalidad de encontrar respuestas que permitan resolver el problema general propuesto. Los casos simplificados estudiados comprenden: una columna de destilación por lotes no reactiva, un evaporador por lotes, un reactor por lotes convencional y finalmente un reactor por lotes con una salida de vapor en equilibrio con el líquido reactante.

En primera instancia, se realiza la simulación de una columna de destilación por lotes no reactiva teniendo como mezcla de trabajo una serie de hidrocarburos, que permite simplificar los cálculos del equilibrio termodinámico y que además no introduce las complejidades propias de la cinética de reacción. Un modelo álgebra diferencial de índice 2 es utilizado para esta simulación. Los resultados son comparados con los obtenidos del software comercial *Aspen Batch Distillation*, encontrando mínimas diferencias, aceptables.

Para el estudio del modelo dinámico de la columna de destilación por lotes se reduce el modelo a un evaporador por lotes comparable a una sola etapa de separación. La simplificación presenta ventajas en la manipulación del número de variables y ecuaciones, lo que permite estudiar a profundidad las implicaciones de la utilización de modelos de índice superior y de la reducción del índice. Adicionalmente, con esta simulación se puede establecer las mejoras que presenta, en los resultados, la implementación de las restricciones de complementariedad.

Con el objetivo de obtener un caso base del rendimiento de la reacción en términos de conversión además de observar la magnitud de la cinética presentada; se estudia la dinámica de un reactor por lotes cuyas condiciones de operación seleccionadas fueran comparables con posteriores resultados.

Finalmente se considera un reactor por lotes con salida de un flujo de vapor que se encuentra en equilibrio con el líquido reactante. Esta simulación se realiza con el objetivo de observar cuál era la incidencia de la cinética en la obtención de los resultados tras la implementación del sistema de índice 2 y de índice 1, considerando y sin considerar restricciones de complementariedad.

Del análisis de los diferentes casos de estudio simplificados, se establecen varias conclusiones importantes que permitirán resolver el problema general objeto de este trabajo. Un primer hecho importante tiene que ver con la complicación adicional que se presenta para buscar convergencia de la solución del problema cuando se agotan los componentes. Por otro lado, se establece que cuando se presenta agotamiento, los cálculos de ciertas propiedades físicas dejan de tener sentido real. La propuesta para resolver estos dos problemas tiene que ver con la implementación de las restricciones de complementariedad en algunas ecuaciones matemáticas de los modelos. En todos los casos de estudio analizados este elemento mejoró significativamente la convergencia hacia la solución. Se encontró también que el índice del modelo juega un papel fundamental en la convergencia y calidad de la respuesta. Lo anterior sugiere que se deben usar modelos de índice uno, para encontrar buenos resultados.

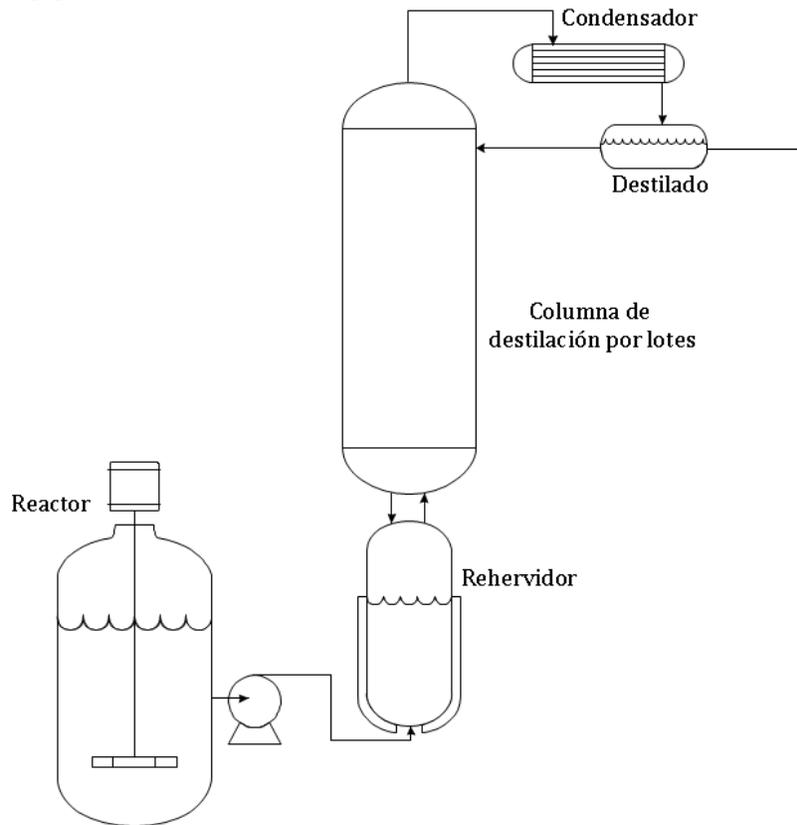
En la simulación de la columna de destilación por lotes reactiva, se cuenta con el modelo álgebra diferencial de índice 2. Para dicha simulación no se aplica la complementariedad ni la reducción del índice. Sin embargo, se espera que la inclusión de restricciones de complementariedad y la reducción del índice mejore la convergencia y la calidad de la solución. Para la reducción del índice se debe considerar las ecuaciones hidrodinámicas en conjunto con la derivación de ciertas ecuaciones algebraicas. Tras ser incluidas estas ecuaciones, se puede proceder a plantear las limitaciones hidráulicas del modelo, además de considerar más variables de diseño que deben ser tenidas en cuenta en la determinación del diseño y control óptimo de la columna.

**Palabras clave:** Destilación por lotes reactiva, simulación dinámica, optimización dinámica, sistemas álgebra diferenciales (DAE), reducción de índice, complementariedad.

## 1. Introducción

La destilación por lotes es la operación de separación más antigua e importante para industrias como la farmacéutica y en general para aquellas de producción de productos finos. Este tipo de columna de destilación presenta algunas ventajas con respecto a la destilación continua, como su flexibilidad y su viabilidad económica para la elaboración de productos de alta calidad a baja escala. La flexibilidad de sus arreglos permite hacer frente a fluctuaciones en demanda y calidad del producto fácilmente [1].

Los procesos de destilación reactiva combinan los beneficios de las operaciones de separación y reacción en un mismo equipo con una reducción considerable en los costos de capital y de operación [1]. Para esta operación combinada, la configuración convencional (aquella en donde la alimentación se realiza en el rehervidor y el producto es retirado en el destilado) es particularmente adecuada cuando el producto de interés de la reacción tiene un punto de ebullición más elevado comparado con los otros componentes involucrados en la operación [1]. La alta volatilidad de los productos restantes, aumenta la concentración de líquido del componente de interés en donde se presenta un aumento de la temperatura, y de la velocidad de reacción, en el caso de las reacciones irreversibles. Con las reacciones reversibles, se tiene la eliminación de los productos para favorecer la reacción en el sentido en que conviene [1].



*Ilustración 1. Configuración de un sistema Reactor-Separador por lotes*

En la ilustración 1 se observa la configuración del sistema reactor separador por lotes. En donde se evidencia la independencia de estas dos unidades. En la ilustración 2, se presenta la configuración de la columna de destilación por lotes reactiva, en la cual se tiene la reacción en toda la sección de rectificación de la columna incluyendo el rehervidor.

Un caso importante de estudio es la producción de ácido láctico, el cual ha sido ampliamente usado como materia prima para la producción de polímeros biodegradables, en la industria alimentaria, química y farmacéutica. El mercado global del ácido láctico se proyectó para el año 2013 en casi 260 mil toneladas métricas [2].

Para la producción por lotes del ácido láctico, el proceso tradicional incluye los siguientes pasos:

1. Esterificación del ácido láctico impuro con metanol en un reactor por lotes para obtener el éster metil lactato.
2. Separación del éster por medio de una columna de destilación por lotes.
3. Hidrólisis del éster con agua en un reactor por lotes para producir ácido láctico.
4. Separación del ácido láctico (en alta pureza) en una columna de destilación por lotes.

Lo anterior permite suponer que la columna de destilación por lotes reactiva permite combinar los beneficios de la reacción y la separación en un solo equipo mejorando la conversión y la productividad del proceso [2]. En la ilustración 2, se muestra esquemáticamente cómo funciona la columna para el caso de la producción de ácido láctico en donde se tienen dos reacciones (esterificación e hidrólisis) y en donde se extrae el ácido láctico (producto principal) como la cantidad de la mezcla de trabajo remanente en el rehervidor luego de la operación de la columna. La producción de ácido láctico usando columnas de destilación por lotes reactivas convencionales ha sido estudiada en los últimos años por varios autores, como lo reporta Edreder et al [3].

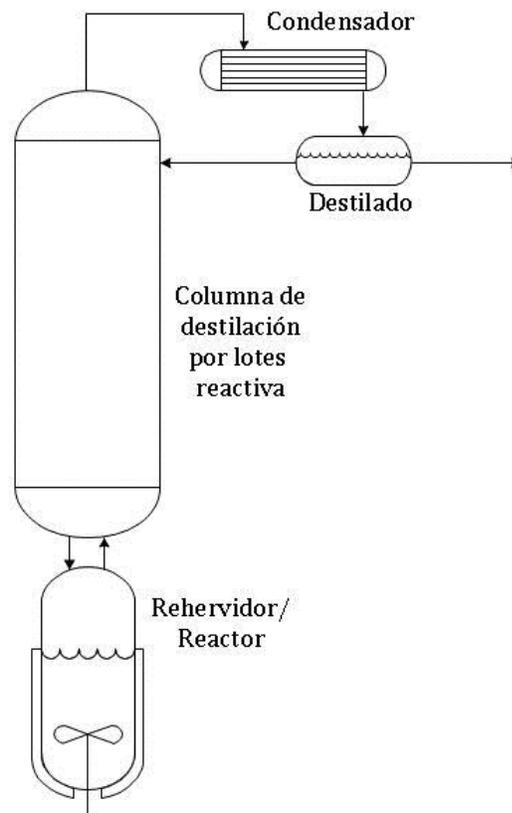
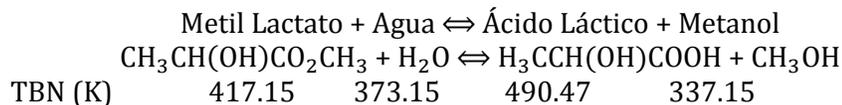


Ilustración 2. Configuración de la columna de destilación por lotes reactiva

La reacción de producción de ácido láctico mediante la reacción de hidrólisis de metil lactato y agua es:



Sin embargo, se presenta una esterificación del ácido láctico y el metanol (dirección no deseada). Dada la importancia de las columnas de destilación por lotes reactivas y su aplicación para la producción de ácido láctico, el objetivo general del trabajo es determinar una metodología para el diseño y operación óptima de una columna de destilación reactiva por lotes y ejemplarizarla con el caso de estudio: producción de ácido láctico.

Inicialmente, se simula la columna de destilación por lotes no reactiva para una serie de hidrocarburos en donde se simplifican los cálculos del equilibrio termodinámico. La simulación se confronta con los resultados obtenidos de un software comercial. Luego se simula el primero de una serie de casos de estudio simplificados, un evaporador

por lotes, en donde se estudia la estructura del modelo algebrao diferencial de índice 2 y de índice 1, además los efectos de la implementación de las restricciones de complementariedad como herramienta para mejorar la convergencia.

Además de los dos ejemplos anteriores, se realiza una simulación de un reactor por lotes para determinar los órdenes de magnitud de la cinética, lo que permitirá analizar los futuros resultados del caso general de estudio. Posteriormente, se realiza la simulación de un reactor por lotes con una salida de vapor que se encuentra en equilibrio con el líquido remanente en el reactor. En este último ejemplo se analiza la importancia de la reducción del índice del modelo algebrao diferencial y el uso de la complementariedad.

Con respecto al caso general, la destilación por lotes reactiva, se plantea el problema de optimización, con la respectiva función objetivo, las variables de optimización y las restricciones, tanto de igualdad (modelo algebrao diferencial) como de desigualdad (restricciones de pureza), buscando la maximización de la conversión de metanol. Este planteamiento incorpora las ecuaciones hidrodinámicas que definen las limitaciones hidráulicas del equipo. Para la resolución del modelo se simplifican las restricciones hidráulicas, debido a la complejidad en el número de correlaciones no lineales, adicionalmente es importante mencionar que si bien la resolución del problema de optimización, no introduce la selección de la variable de diseño, la programación del modelo permite cambiar estos valores. La solución del problema tal como se plantea permite cumplir con el objetivo de servir para el diseño y análisis de controlabilidad de columnas de destilación por lotes reactivas.

La estructura del artículo comprende 8 secciones. La sección 1 contempla la introducción. En la sección 2 se presenta un resumen de las investigaciones más relevantes en la simulación y optimización de columnas de destilación por lotes reactivas. La sección 3 describe los sistemas de ecuaciones algebrao diferenciales de los casos de estudio. Posteriormente, la sección 4 presenta la estrategia de solución con la cual se obtuvo los resultados de los casos. La sección 5 se centra en los resultados y su análisis. Por último, las secciones 6 y 7 respectivamente, concluyen y proponen unas perspectivas del trabajo. Para facilitar la comprensión del trabajo, se anexan apéndices con información complementaria, como la definición de sistemas algebrao diferenciales (Apéndice A), el planteamiento del problema de optimización (Apéndice B), las restricciones de complementariedad (Apéndice C), el modelo del reactor por lotes con salida de vapor y reducción de índice (Apéndice D), las ecuaciones hidrodinámicas y limitaciones hidráulicas (Apéndice E), las ecuaciones para el cálculo de las propiedades (Apéndice F), las especificaciones del computador en donde se llevaron a cabo las simulaciones (Apéndice G), la nomenclatura (Apéndice H) y los trabajos más relevante en simulación y optimización de columnas de destilación por lotes (Apéndice I).

## 2. Estado del arte

Por la estructura matemática de la destilación por lotes reactiva, la base de esta investigación es la destilación por lotes. Sobre este tema, los artículos más relevantes en simulación han llegado a resolver sistemas complejos de columnas extractivas, azeotrópicas y reactivas [4][5][6]. En la mayoría de estos casos se tienen modelos de equilibrio y, tan sólo Kreul et al. [6] maneja un modelo de no equilibrio. Los métodos de resolución varían de acuerdo al caso de estudio, se tiene por ejemplo modelos de estados cuasi estacionarios [4], diferenciación hacia atrás [5], métodos de resolución directa [7] y métodos simultáneos (diferencias finitas) [6]. Para los métodos de resolución secuencial se ha llegado hasta la simulación del tiempo de operación completo, incluyendo momentos en los cuales ciertos componentes abandonan la mezcla. Esta característica también es superada para un método de resolución simultánea, implementada en un ambiente de modelamiento dinámico/discreto [8]. Es importante mencionar el manejo del índice del sistema algebrao diferencial que se han trabajado en varias de las investigaciones mencionadas [7][9][8][10][11][12][13]. En especial Demicoli et al. [9] y Allgot et al. [8] discuten sobre la hidrodinámica de la columna y en particular de la importancia de considerar la caída de presión en ella para tener un sistema algebrao diferencial de índice 1. En el Apéndice H se encuentra una tabla que detalla los avances mencionados anteriormente.

Sobre la optimización de la destilación por lotes reactiva se tienen diferentes criterios de optimización: determinación del diseño y control óptimo [14], maximización de los beneficios bajo restricciones de temperatura del reactor y pureza [15], maximización de la conversión bajo restricción de pureza [11][16][17], maximización del flujo de destilado bajo restricciones de pureza y tiempo de operación [12], minimización del tiempo de operación

bajo restricción de pureza [18], y minimización de la energía consumida y del tiempo de operación bajo restricción de pureza y cantidad de destilado [2].

Los métodos de resolución para sistemas de destilación por lotes no reactivos son resueltos por diversos enfoques, algunos de ellos son: método de gradiente conjugado modificado [14], parametrización del vector control e implementación del algoritmo SQP (*Successive Quadratic Programming*) [15], formulación de disyunciones [19], optimización binivel con aproximación externa y penalización aumentada [20], algoritmo genético [21], integración del sistema algebrao diferencial y aplicando SQP [11][16], lógica difusa [18] e implementación en gPROMS [22][3][23][24][17][2].

Cabe mencionar que en los trabajos de optimización de columnas de destilación por lotes reactivas, aún se presentan problemas para obtener respuestas rápidas y convergencia, debido a las características intrínsecas en el modelo dinámico como la no convexidad, la no linealidad, la estabilidad numérica y el mal condicionamiento del sistema algebrao diferencial; lo que lleva a eventuales apariciones de errores en la evaluación de las ecuaciones. Este trabajo presenta elementos adicionales con respecto a lo publicado hasta el momento buscando atacar los problemas mencionados anteriormente, con las siguientes herramientas: reducción del índice (Apéndice A) y restricciones de complementariedad (Apéndice C).

### 3. Modelos y casos de estudio

Para el estudio de la destilación por lotes reactiva, se considera una serie de casos de estudio simplificados que permiten analizar características del caso principal de manera aislada. En este orden de ideas, se tiene una columna de destilación por lotes no reactiva, que difiere del modelo de la columna reactiva, en el término cinético de reacción en los balances de materia y en la suposición de idealidad de la fase líquida. El objetivo de contrastar el modelo y algoritmo de solución presentados en este trabajo y los resultados propuestos por un software comercial: *Aspen Batch Distillation*. Luego se considera un evaporador por lotes que tiene una salida de vapor en equilibrio con el líquido. Posteriormente se tiene un reactor por lotes convencional utilizado para observar el comportamiento de la cinética de la reacción de producción de ácido láctico. A continuación se tiene un reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio, que difiere del evaporador por la inclusión del término reactivo. Finalmente se tiene el modelo de la columna de destilación por lotes reactiva.

#### 3.1. Evaporador por lotes

Este caso de estudio es la simplificación de una columna de destilación por lotes en donde se considera únicamente el rehervidor. El modelo se presenta en el apéndice C y comprende las ecuaciones (64)-(70) y tienen un índice 2. El término reactivo presente en las ecuaciones (69) y (70) es cero ( $r = 0$ ). Allí mismo se presenta la reducción del modelo de índice 2 a índice 1. El análisis de este caso de estudio permite identificar cómo las características estructurales del modelo algebrao diferencial influye en la respuesta obtenida después de las simulaciones.

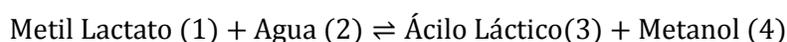
#### 3.2. Reactor por lotes convencional

El modelo del reactor por lotes convencional utilizado para analizar el comportamiento de la cinética de la reacción de producción de ácido láctico sólo tiene en cuenta la ecuación de diseño del reactor (Ec. 1), en donde se tiene como parámetro la temperatura de operación (operación isotérmica) y el volumen del reactor.

$$\frac{dN_i}{dt} = -r_i \bar{V} \quad \forall i \in C \quad (1)$$

Donde  $N_i$  es el número de moles que permanecen en el reactor del componente  $i$ .  $r_i$  es la velocidad de reacción del componente  $i$ .  $\bar{V}$  es el volumen del reactor.

Los valores de la cinética fueron extraídos de las siguientes fuentes: Mujtaba et al. [2] Edreder et al. [3]. En donde se asume que la hidrólisis de metil lactato y la esterificación del ácido láctico se representan mediante un modelo cuasi-homogéneo.



Los puntos de ebullición normales son los siguientes [3]:

$$-\frac{r}{\rho_C \hat{V}} = \left[ \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{min}} \right] = 1.65e5 \exp\left(-\frac{50910}{RT}\right) a_1 a_2 - 1.16e6 \exp\left(-\frac{48520}{RT}\right) a_3 a_4 \quad (2)$$

$$r_i = v_i r \quad (3)$$

Donde  $r$  es la velocidad de reacción en  $[kmol \text{ i/hr} \cdot kmol \text{ retención}]$ ,  $\rho_C$  es la densidad del catalizador  $[g/m^3]$ , y  $\hat{V}$  es el volumen específico  $[m^3/mol]$ ,  $a_i$  es la actividad ( $a_i = x_i \gamma_i$ ),  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad calculado mediante el modelo UNIQUAC.

$$\rho_C = 770000 \left[ \frac{g}{m^3} \right]$$

### 3.3. Reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio

Este caso es la simplificación de la columna de destilación por lotes reactiva en donde se considera solamente el rehervidor. El modelo para este caso de estudio es presentado en el Apéndice D. Allí también se tiene la reducción del modelo algebraico diferencial de índice 2 al modelo índice 1. Este caso de estudio permite analizar cómo el término reactivo y el índice del modelo influyen en la convergencia y calidad de la respuesta del modelo algebraico diferencial.

### 3.4. Columna de destilación por lotes reactiva

La columna de destilación por lotes reactiva es el caso general de estudio. Para modelar dinámicamente este equipo, se proponen las siguientes simplificaciones:

- Presión de operación constante
- Retención de vapor despreciable en comparación con la retención de líquido
- Retención de líquido constante en los platos
- Retención de líquido en el condensador despreciable
- Comportamiento ideal de la fase vapor
- Corrientes de salida de las etapas en equilibrio
- El líquido y el vapor en el plato está perfectamente mezclados.
- La eficiencia de la etapa se supone como uno.

El modelo dinámico está conformado por un conjunto de ecuaciones diferenciales y algebraicas. El índice del modelo presentado a continuación es 2, debido a que en las ecuaciones algebraicas tanto el flujo de líquido como el de vapor de cada una de las etapas, no se encuentra en ninguna de las ecuaciones algebraicas [25]. Las ecuaciones diferenciales tienen restringidas las trayectorias que pueden tomar, de acuerdo al comportamiento de las ecuaciones algebraicas.

Sea  $NC$  el número de componentes y  $NT$  el número de etapas de equilibrio. El número de ecuaciones diferenciales es  $NC + 2 + (NC + 1) * NT$ , y el número de ecuaciones algebraicas es  $3NC + 5 + NT * (NC + 2)$ . En otras palabras, para la columna de destilación por lotes con 10 etapas, se tienen 56 ecuaciones diferenciales y 77 ecuaciones algebraicas. La consideración de ecuaciones hidrodinámicas, las cuales permiten determinar el flujo de líquido que abandona el plato, y no despreciar la retención en la fase vapor, y la consideración de la caída de presión, que permite obtener una ecuación diferencial para el flujo de vapor, hacen que el problema se convierta en un sistema de índice 1. Sin embargo, dada la complejidad adicional que acarrea la inclusión del cálculo de ciertas propiedades, se siguió trabajando con el modelo índice 2.

#### Especificaciones

A continuación se tienen las especificaciones del modelo algebraico diferencial de índice 2 que cierran los grados de libertad.

- Potencia del rehervidor ( $Q_B$  [GJ/hr])
- Mezcla alimentada al inicio ( $M_{B,0}$  [kmol])
- Composiciones iniciales de la mezcla alimentada ( $x_{i,0}$ )
- Presión de operación constante ( $P$  [bar])
- Número de etapas de equilibrio ( $NT$ )
- Relación de reflujo ( $R = L/D$ )

### Modelo matemático dinámico

$NC$  es el número de componentes,  $i$  es el índice que hace referencia a este conjunto ( $i \in C = \{1, \dots, NC\}$ ).  $NT$  es el número de etapas de equilibrio incluyendo el rehervidor y el condensador, y  $j$  es el índice del conjunto de las etapas ( $j \in ETAPAS = \{1, \dots, NT\}$ ). Sin embargo, por practicidad, se puede generar tres subconjuntos del conjunto de etapas de equilibrio,  $B \subset ETAPAS$  y  $B = \{j|j = 1\}$ .  $CO \subset ETAPAS$  y  $CO = \{j|j = NT\}$ .  $PLATOS \subset ETAPAS$  y contiene los siguientes elementos:  $PLATOS = \{j|j \neq 1 \& j \neq NT\}$ .

### Ecuaciones en el rehervidor

El número de ecuaciones diferenciales asociadas al rehervidor son  $NC + 2$ : Balance molar global,  $NC$  balances de materia parciales, y un balance de energía. Las ecuaciones algebraicas son: la sumatoria de fracciones de líquido y de vapor,  $NC$  relaciones de equilibrio y la ecuación de variación de la retención en el rehervidor.

Las variables que se tienen en el rehervidor son: la retención de líquido en el rehervidor  $M_B$ , el flujo de vapor que abandona el rehervidor  $V_B$ ,  $NC$  composiciones de líquido ( $x_{i,B}$ ),  $NC$  composiciones de vapor ( $y_{i,B}$ ) y la entalpía de líquido. Las variables diferenciales son las composiciones de líquido, la retención de líquido y la entalpía de líquido.

$$\frac{dM_B}{dt} = L_{B+1} - V_B + \Delta n_B M_B \quad (4)$$

$$\frac{dx_{i,B}}{dt} = \frac{1}{M_B} (L_{B+1}(x_{i,B+1} - x_{i,B}) - V_B(y_{i,B} - x_{i,B}) + r_{i,B}M_B - \Delta n_B M_B x_{i,B}) \quad (5)$$

$$\frac{dh_B^l}{dt} = \frac{1}{M_B} (L_{B+1}(h_{B+1}^l - h_B^l) - V_B(h_B^v - h_B^l) + Q_B - \Delta n_B M_B h_B^l) \quad (6)$$

$$\sum_{i \in C} y_{i,B} - \sum_{i \in C} x_{i,B} = 0 \quad (7)$$

$$M_B = M_B^0 - \sum_{j \in ETAPAS} M_j - \int_0^t D(\tau) d\tau \quad (8)$$

$$y_{i,B} = k_{i,B} x_{i,B} \quad \forall i \in C \quad (9)$$

$$r_{i,B} = v_i r_B \quad (10)$$

$$\Delta n_B = \sum_{i \in C} v_i r_B \quad (11)$$

En donde  $v_i$  es el coeficiente estequiométrico del componente  $i$  dentro de la reacción.

### Ecuaciones de las etapas

El número de ecuaciones diferenciales por etapa son  $NC + 1$ :  $NC$  balances de materia parciales y un balance de energía. Las ecuaciones algebraicas son: el balance global, la sumatoria de fracciones de líquido y de vapor y  $NC$  relaciones de equilibrio.

Las variables que se tienen por etapa son: el flujo de vapor y de líquido que abandonan el plato ( $V, L$ ),  $NC$  composiciones de líquido ( $x_{i,B}$ ),  $NC$  composiciones de vapor ( $y_{i,B}$ ) y la entalpía de líquido. Las variables diferenciales son las composiciones de líquido y la entalpía de líquido.

$$0 = L_{j+1} + V_{j-1} - L_j - V_j + \Delta n_j M_j \quad (12)$$

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = \frac{1}{M_j} (L_{j+1}(x_{i,j+1} - x_{i,j}) + V_{j-1}(y_{i,j-1} - x_{i,j}) - V_j(y_{i,j} - x_{i,B}) + r_{i,j}M_j - \Delta n_j M_j x_{i,j}) \quad (13)$$

$$\frac{dh_j^l}{dt} = \frac{1}{M_j} (L_{j+1}(h_{j+1}^l - h_j^l) + V_{j-1}(h_{j-1}^v - h_j^l) - V_j(h_j^v - h_j^l) + Q_B - \Delta n_j M_j h_j^l) \quad (14)$$

$$\sum_{i \in C} y_{i,j} - \sum_{i \in C} x_{i,j} = 0 \quad (15)$$

$$y_{i,j} = k_{i,j} x_{i,j} \quad \forall i \in C \quad (16)$$

$$r_{i,j} = v_i r_j \quad (17)$$

$$\Delta n_j = \sum_{i \in C} v_i r_j \quad (18)$$

### Ecuaciones del condensador

En el condensador no se tiene en este modelo ninguna ecuación diferencial. Las ecuaciones algebraicas son: el balance global,  $NC$  balances parciales, la sumatoria de fracciones de líquido y de vapor,  $NC$  relaciones de equilibrio y el balance de energía.

Las variables que se tienen por etapa son: el flujo de líquido que abandonan el condensador ( $L$ ),  $NC$  composiciones de líquido ( $x_{i,NC}$ ),  $NC$  composiciones de vapor ( $y_{i,NC}$ ) y la entalpía de líquido. Las variables diferenciales son las composiciones de líquido y la entalpía de líquido.

$$0 = V_{CO-1} - L_{CO} \quad (19)$$

$$0 = V_{CO-1} y_{i,CO-1} - L_{CO} x_{i,CO} \quad (20)$$

$$0 = V_{CO-1} h_{CO-1}^v - L_{CO} h_{CO}^l - Q_{CO} \quad (21)$$

$$\sum_{i \in C} y_{i,CO} - \sum_{i \in C} x_{i,CO} = 0 \quad (22)$$

$$y_{i,CO} = k_{i,CO} x_{i,CO} \quad \forall i \in C \quad (23)$$

$$r_{i,CO} = v_i r_{CO} \quad (24)$$

$$\Delta n_{CO} = \sum_{i \in C} v_i r_{CO} \quad (25)$$

#### 4. Estrategia de solución

Para modelar y simular cada uno de los casos de estudio se utiliza el ambiente de modelamiento GAMS (*General Algebraic Modelling System*). Dada la alta no linealidad de los modelos dinámicos, la inicialización tiene un papel fundamental en la convergencia de la simulación. Para manejar este factor, se realizaron simulaciones secuenciales en donde se aumentaba el tiempo de simulación y el número de diferencias finitas utilizadas. Cada simulación usa los resultados de la secuencia anterior. La primera inicialización usa los valores de simulaciones en estado estacionario al igual que en cada una de las simulaciones realizadas.

La simulación usa el método de la discretización completa, en donde todas las variables continuas son discretizadas para obtener un conjunto de ecuaciones algebraicas que sean de fácil resolución. El conjunto de ecuaciones emplea un algoritmo de Programación No Lineal (NLP) a gran escala para su resolución. Para realizar la mencionada discretización se seleccionó el método de diferencias finitas con colocación ortogonal basado en el trabajo de Hendro et al. [26]. Este método es recomendado por la estabilidad y la precisión de los resultados, además de su reputada eficiencia computacional.

Como un paso inicial, y con el fin de observar el comportamiento del modelo de destilación por lotes sin reacción, se realiza la comparación de los perfiles obtenidos de la columna de destilación por lotes para una mezcla de hidrocarburos no reactiva con los perfiles resultantes tras la simulación en *Aspen Batch Distillation*. El orden de las simulaciones contempla, posteriormente, la simulación del evaporador por lotes con el modelo de índice 2 e índice 1, con y sin restricciones de complementariedad. Posteriormente se simula el reactor por lotes convencional para establecer un valor con el cual comparar el comportamiento de la reacción en siguientes simulaciones. Una vez, observado el comportamiento de la cinética, se simula el reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio con los modelos de índice 2 e índice 1, con y sin restricciones de complementariedad. Finalmente se simula la columna de destilación por lotes reactiva de índice 2 para el caso de estudio de la producción de ácido láctico para dos casos, cuando la potencia es de 1 GJ/hr y cuando es un orden de magnitud menor (0.1 GJ/hr). Es importante mencionar que este último modelo con su respectiva simulación es flexible, con respecto al tiempo de operación, y a flujos de alimentación, de forma que sea usable en los estudios de controlabilidad y diseño de columnas.

##### *Discretización de los modelos*

Para todos los modelos, el sistema de ecuaciones álgebra diferenciales se discretizan mediante diferencias finitas con puntos de colocación de Gauss-Radau (3 puntos).

$$\begin{aligned}
 h_i f(z_{i,j}, u_{i,j}) &= \sum_{j \in K} \dot{l}_j(\tau_k) z_{i,j} \quad \forall i \in N \\
 z_{i+1,0} &= \sum_{j \in K} l_j(1) z_{N,j} \quad i \in \{1, \dots, N-1\} \\
 z_f &= \sum_{j \in K} l_j(1) z_{N,j} \\
 z_{1,0} &= z(t_0) \\
 g(z_{i,j}, u_{i,j}) &= 0
 \end{aligned} \tag{26}$$

Donde el índice  $i$  representa las diferencias finitas y el índice  $j$  representa los puntos de colocación.  $h_i$  es el paso entre diferencias finitas.  $f(\cdot)$  son las expresiones de las ecuaciones diferenciales.  $z_{i,j}$  y  $u_{i,j}$  son las variables de estado y de control para el punto de colocación  $j$  en la diferencia  $i$ , respectivamente.  $l_j(\tau_k)$  y  $\dot{l}_j(\tau_k)$  son el polinomio de Lagrange y la derivada del polinomio de Lagrange, evaluado en el valor de la variable independiente correspondiente al punto de colocación  $k$ . Finalmente  $g(\cdot)$  representa las ecuaciones algebraicas del problema.

La utilización de una aproximación simultánea y no secuencial para resolver la simulación, como ha sido ampliamente implementada en la literatura, tiene que ver con que se desea una formulación que permita realizar al final la optimización. Esta aproximación necesariamente sacrifica velocidad con la cual los algoritmos convergen.

Las simulaciones en las cuales se llegó a obtener respuesta para todo el tiempo de operación fueron realizadas formulando un problema de optimización en donde se buscaba minimizar la retención de líquido al final del tiempo de operación ( $M(t_f)$ ) o la maximización del tiempo final de operación ( $t_f$ ). Este último es el parámetro de optimización, que dada la no linealidad del problema, es función del número de diferencias finitas seleccionadas.

$$\min_{t_f} M(t_f) + \alpha \quad (27)$$

$$\max_{t_f} t_f - \alpha \quad (28)$$

Un punto delicado en determinadas situaciones tiene que ver cuando la temperatura de separación supera la temperatura crítica de algunas sustancias que ya han abandonado la unidad. Dado lo anterior, se prestó especial cuidado en los límites de algunas variables debido a que numéricamente se puede esperar un problema para calcular la entalpía de vaporización.

Ciertas restricciones que dificultan la convergencia, generalmente asociadas a la ecuación de reducción de índice (Ec. 27), se relajan, y la variable de relajación se incluye en la función objetivo. La variable positiva  $\alpha$  busca ser minimizada a un valor muy cercano a cero además de maximizar el tiempo final de simulación, es decir, el problema consiste en aumentar la factibilidad del problema maximizando el tiempo de simulación.

$$\left| \sum_{i \in \text{COMP}} \frac{dx_i}{dt} (k_i - 1) + x_i \frac{dk_i}{dt} \right| \leq \alpha \quad (29)$$

Donde  $x_i$  es la fracción de líquido del componente  $i$ .  $k_i$  es la correlación de equilibrio ( $k_i = y_i/x_i$ ).

Para resolver los problemas de simulación se utilizan dos algoritmos, IPOPT y CONOPT. El primero se utiliza para mejorar la inicialización que se tiene y el segundo se usa para finalmente encontrar una solución.

### *Implementación de la complementariedad*

Con el término complementariedad se hace referencia al uso de restricciones seleccionables o no, ortogonales entre ellas y, basadas en la estructura matemática del criterio de complementariedad de primer orden para la optimalidad. Su uso generalmente es para representar decisiones discretas [27]. La complementariedad es una relación entre variables donde una o ambas deben encontrarse en su límite. Una explicación más detallada se presenta en el apéndice B.

La implementación de la restricción de complementariedad se puede leer de la siguiente manera: mientras exista una cantidad de líquido remanente en el evaporador, el balance de energía se tiene que cumplir. Caso contrario, si se tiene que la retención de líquido es cero, por cuestiones de convergencia no necesariamente debe cumplirse el balance. La ecuación (Ec. 28) presenta la descripción matemática de las restricciones de complementariedad implementadas.

$$0 \leq \frac{dh^l}{dt} + \frac{V}{M} (h^v - h^l) - Q \perp M \geq 0 \quad (30)$$

Donde  $h^l$ ,  $h^v$  son la entalpía de líquido y del vapor en  $[GJ/kmol]$ , respectivamente.  $V$  es el flujo de vapor en  $[kmol/hr]$ .  $M$  es la retención de líquido del reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio  $[kmol]$ .  $Q$  es la potencia suministrada al reactor en  $GJ/hr$ .

Para los casos donde se usó la complementariedad, el algoritmo de solución usado fue NLPEC y como subalgoritmo para el problema no lineal se recurrió al algoritmo IPOPT. El problema de simulación se resuelve como un problema de optimización donde la función objetivo es minimizar los valores residuales de las ecuaciones del sistema.

$$f(x) = g^T M$$

(31)

Donde  $g$  es la ecuación del balance de energía en forma residual y  $M$  es la retención de líquido del reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio en [kmol].

## 5. Resultados y análisis de resultados

### 5.1. Columna de destilación por lotes no reactiva

La simulación de la columna de destilación por lotes no reactiva para una serie de hidrocarburos se realizó con el objetivo de verificar de manera rápida el modelo dinámico y el algoritmo de resolución seleccionado al comparar los resultados con los obtenidos en un software comercial: *Aspen Batch Distillation*. En la tabla 1 se presenta los parámetros de la simulación.

Tabla 1. Especificaciones de la columna de destilación por lotes no reactiva

Mezcla de trabajo	Propano - Butano - Pentano - Hexano
Cantidad alimentada	10 kmol
Composición molar de la mezcla	[0.25,0.25,0.25,0.25]
Presión atmosférica de operación de la columna	1 atm
Número de platos de la columna	3 platos
Potencia del rehervidor	1 GJ/hr
Relación de reflujo	1

En la ilustración 3 se observa los perfiles de las fracciones en el destilado obtenidos de *Aspen Batch Distillation* y GAMS. Las diferencias entre un perfil y otro no son significativas en cuanto a su comportamiento. Sin embargo, se evidencian diferencias notorias en los valores numéricos de los perfiles atribuibles a la propagación del error de los valores de inicialización tras la inicialización.

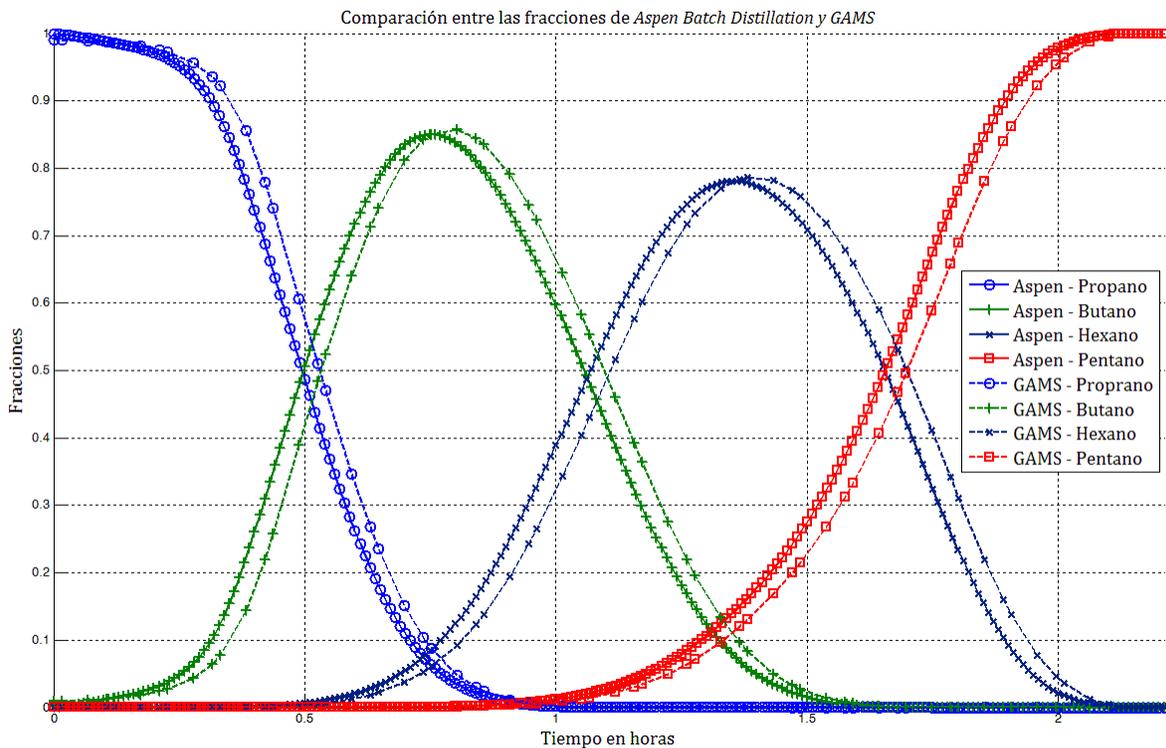


Ilustración 3. Fracciones del destilado obtenidos en *Aspen Batch Distillation* y GAMS

## 5.2. Evaporador por lotes

La simulación del evaporador por lotes se realizó para evaluar la incidencia del índice del modelo seleccionado en la convergencia y en la calidad de la solución. Además se realizó un primer análisis sobre la implementación de las restricciones de complementariedad.

Tabla 2. Especificaciones del evaporador por lotes

Mezcla de trabajo	Metil Lactato - Agua - Ácido Láctico - Metanol
Cantidad alimentada	10 kmol
Composición molar de la mezcla	[0.25,0.25,0.25,0.25]
Presión atmosférica de operación del evaporador	1 atm
Potencia suministrada	1 GJ/hr

En la ilustración 4 se tienen los resultados de la implementación del modelo algebrao diferencial de índice 1 para el evaporador por lotes, considerando y sin considerar restricciones de complementariedad. En la gráfica se muestra que al aplicar restricciones de complementariedad se logra llegar a simular un tiempo de operación mayor al tiempo obtenido del modelo sin estas restricciones. Lo anterior permite visualizar la ventaja de implementar las restricciones de complementariedad entre el balance de energía y la retención de líquido en el evaporador. Cabe mencionar que la convergencia se vuelve más complicada después de las 2.3 horas debido a que ya no se encuentra el metanol en el líquido, pero sólo hasta las casi 3 horas abandona por completo la unidad. Además la convergencia se ve desfavorecida por las fracciones que buscan todas estabilizarse en cero y permanecen allí.

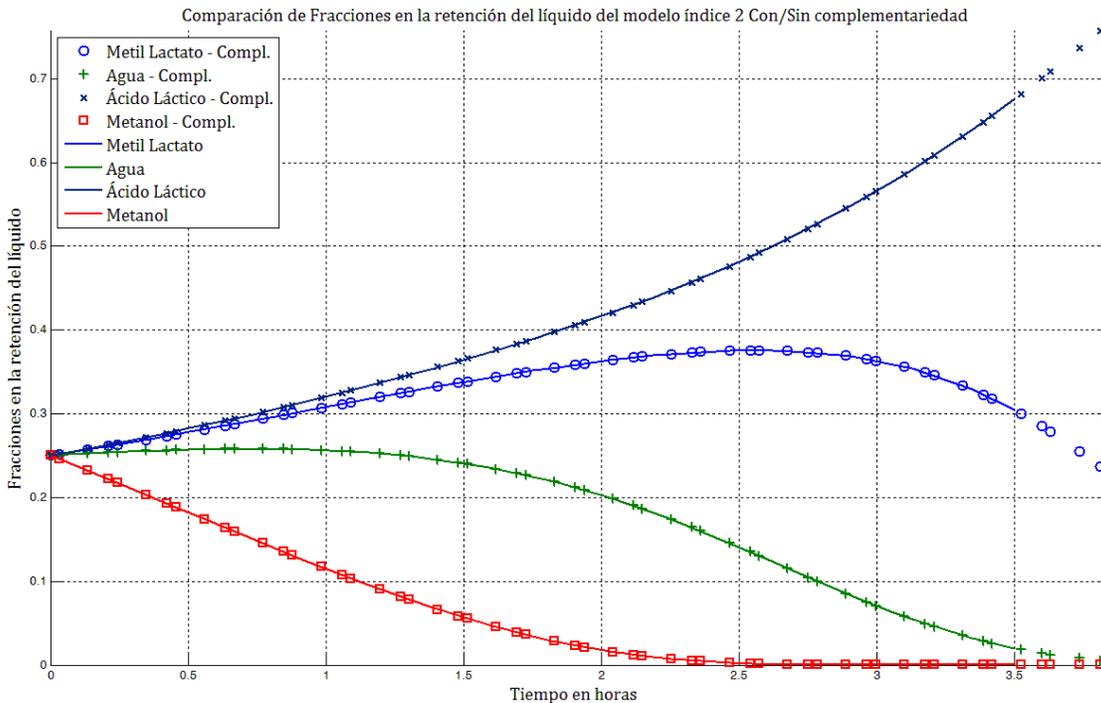
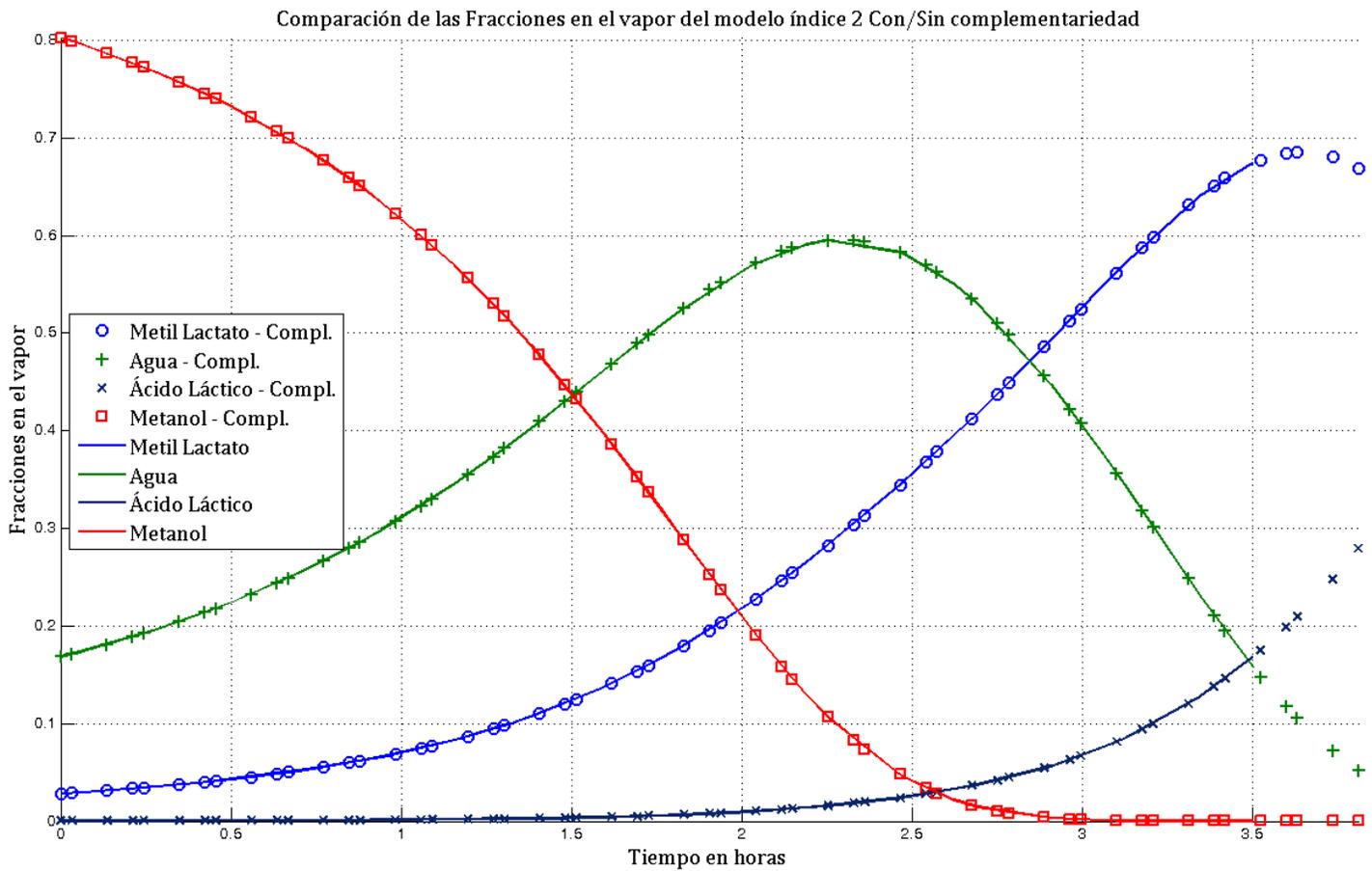


Ilustración 4. Comparación de las fracciones de líquido del modelo de índice 2 con y sin restricciones de complementariedad



*Ilustración 5. Comparación de las fracciones en el vapor del modelo índice 2 con y sin restricciones de complementariedad*

En la ilustración 5 se tiene la comparación de las fracciones de vapor, para el mismo modelo de índice 2, en donde se ilustra la ventaja de la complementariedad para simular un tiempo de operación mayor. Lo importante es que la implementación de la complementariedad permite simular un tiempo de operación mayor en el cual se presenta un comportamiento no lineal y un máximo en la fracción del metil lactato que antecede el final de la operación, por ser el penúltimo componente en ser retirado de la operación. Básicamente el cambio de inflexión de la fracción de metil lactato es la causante de los problemas de convergencia porque como se observa en las siguientes ilustraciones, el perfil de temperatura y el flujo de vapor, estos no presentan cambios considerables en su comportamiento en el último tramo observado.

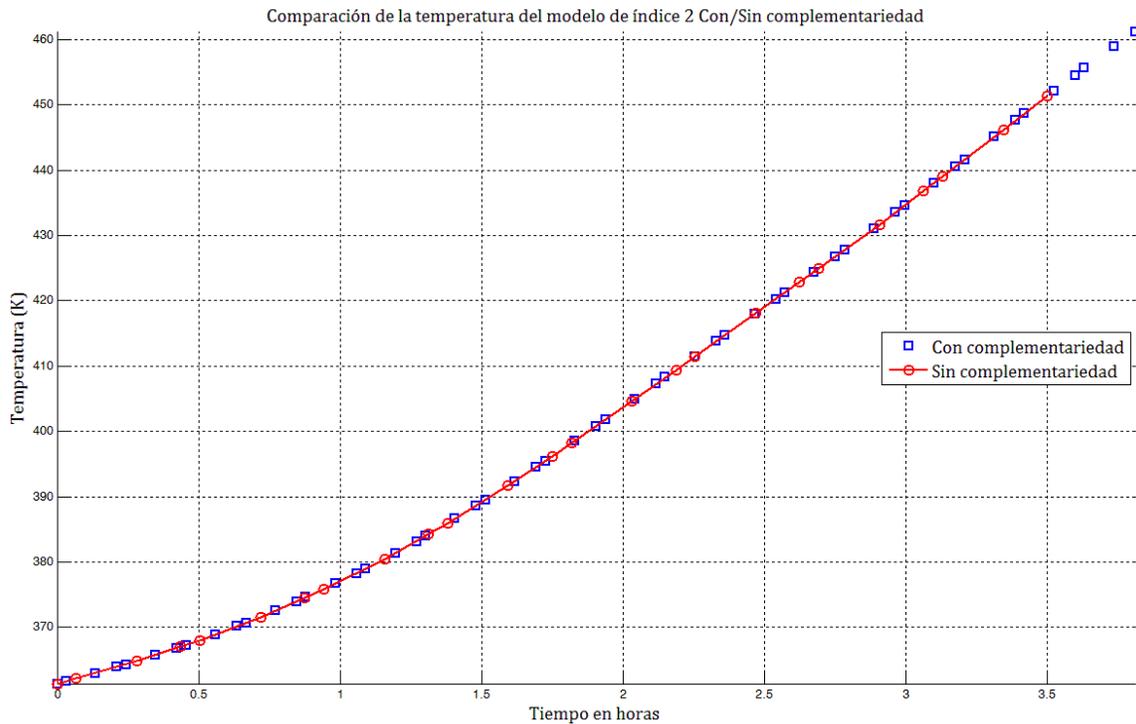


Ilustración 6. Comparación del perfil de temperatura del modelo de índice 2 implementando y sin implementar las restricciones de complementariedad

En la ilustración 7 se tiene el flujo de vapor del modelo de índice 2 implementando y sin implementar las restricciones de complementariedad. Al igual que en el perfil de las fracciones en el líquido, se observa un leve cambio en la curvatura de la gráfica en el intervalo que muestra los resultados tras incluir la complementariedad. Después de las 2 horas de operación, se tiene una fluctuación del flujo de vapor alrededor de 1.68 kmol/hr, relacionado con los cambios en la composición del vapor.

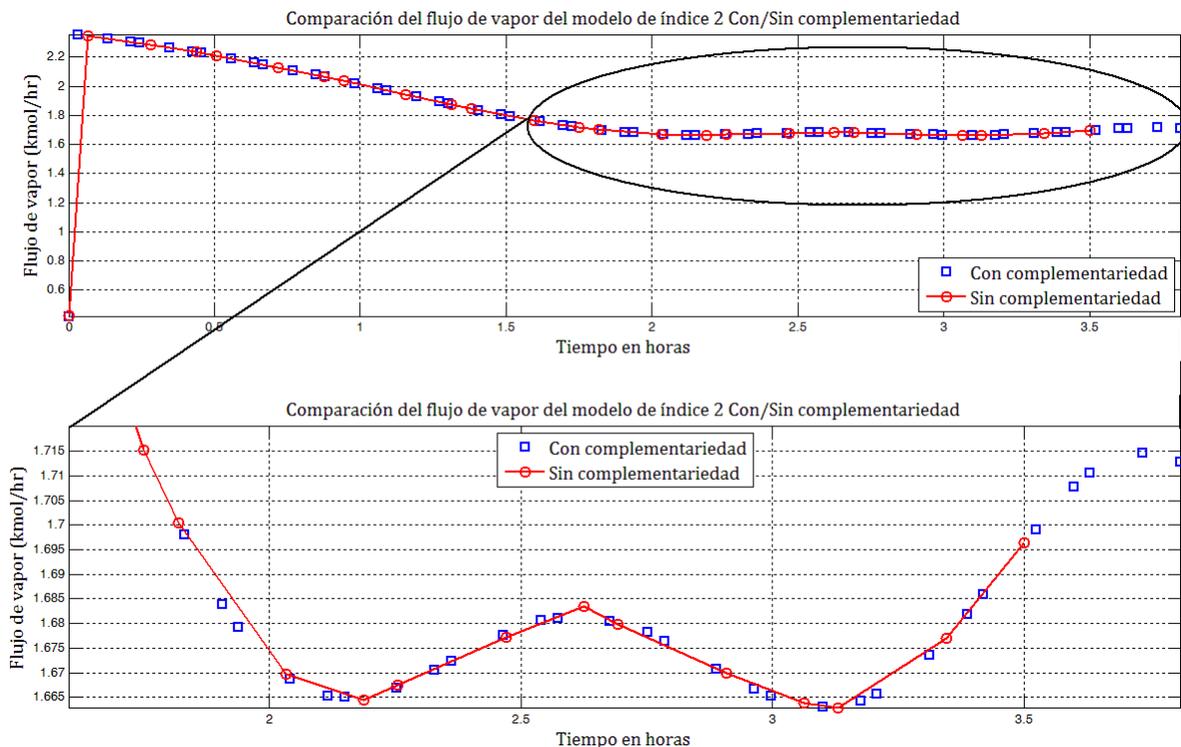


Ilustración 7. Comparación del flujo de vapor para el modelo de índice 2 con y sin complementariedad

En la ilustración 8 se observa la comparación de los perfiles de las fracciones de líquido del modelo algebra diferencia del índice 2 e índice 1. El comportamiento de las fracciones se da de acuerdo al orden de volatilidad de los componentes presentes en la mezcla de trabajo. La característica más relevante de esta gráfica es la importancia de poder lograr simular todo el tiempo de operación con un sistema algebra diferencial de índice 1. El hecho de poder simular la totalidad de la operación permite evitar problemas numéricos de estabilidad que luego en una posterior optimización serían totalmente inconvenientes. Es importante anotar que al utilizar el modelo de índice 2 se logró, tan solo, simular alrededor del 60% del tiempo de operación total estimado en 5.6 horas.

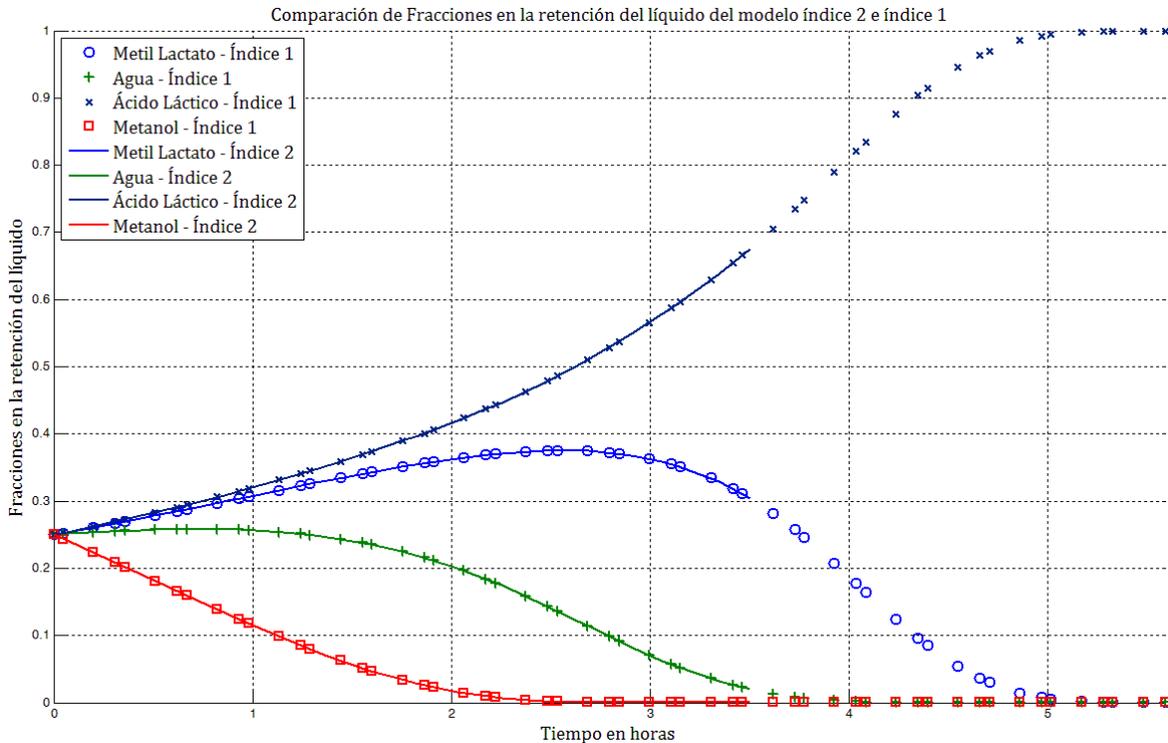


Ilustración 8. Comparación de las fracciones en el líquido para los modelos de índice 2 y 1

En la ilustración 9 se tiene la comparación de las fracciones de vapor del modelo de índice 2 y el modelo de índice 1. Una vez más, se observa que el modelo reducido de índice 1 permite visualizar el último tramo de la operación, el cual para nuestro caso es el más importante, dado que es la parte de extracción de metil lactato y ácido láctico (componente de interés). Se puede observar en esta ilustración que el modelo de índice 2 e índice 1 no presentan diferencias en los valores dentro de los tiempos de simulación de los dos modelos. Sin embargo, el sistema de índice 2 no logra simular el último tramo de la simulación en donde se tiene un punto de inflexión para la fracción de vapor del metil lactato, además de que las fracciones de vapor de dos componentes permanecen constantes en cero. Comparando la ilustración 8 y la 9 se tiene que el tiempo de residencia del equipo en cuanto al momento en que se agota en el líquido y el momento en que se agota en el vapor es de aproximadamente 30 minutos.

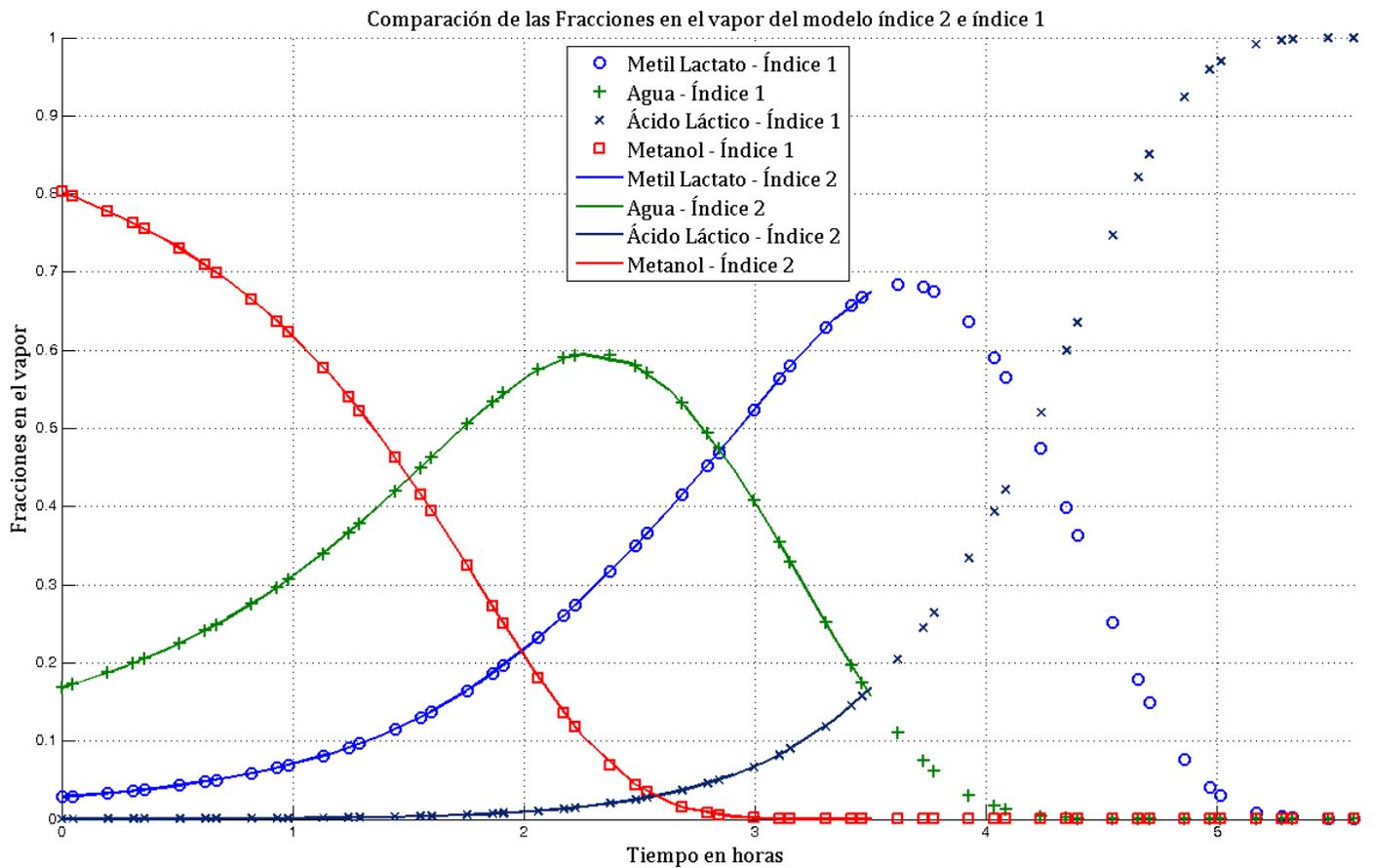


Ilustración 9. Comparación de las fracciones en el vapor del modelo índice 2 e índice 1

En la ilustración 10 se tiene la comparación del perfil de temperaturas para el modelo de índice 2 e índice 1. Allí se observa cómo la temperatura aumenta durante toda la operación, llegando a un valor constante igual a la temperatura de ebullición del ácido láctico.

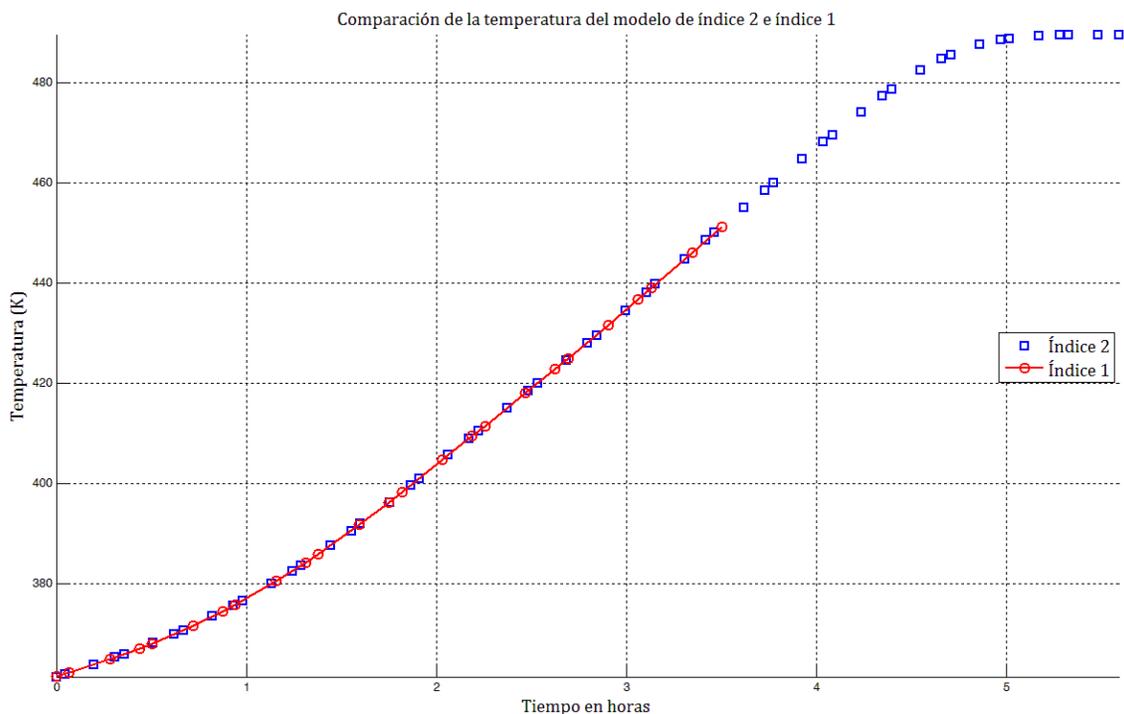


Ilustración 10. Comparación de perfil de temperaturas para el modelo de índice 2 e índice 1

En la ilustración 11 se compara el flujo de vapor del modelo de índice 2 y del modelo de índice 1. En ella se observa una serie de fluctuaciones en el flujo de vapor asociadas a las variaciones en las fracciones de vapor de cada uno de los componentes. Observando además, la ilustración 12 de la comparación de la retención de líquido del modelo de índice 2 e índice 1, se aprecia un mal condicionamiento de la solución en la medida en que las fluctuaciones del flujo de vapor (algunas veces considerable) no representa un cambio significativo en la pendiente de la gráfica de retención, que a grosso modo en todo el tiempo de operación decrece linealmente. El flujo de vapor al final de la operación permanece constante en el valor correspondiente a la potencia constante suministrada en el evaporador.

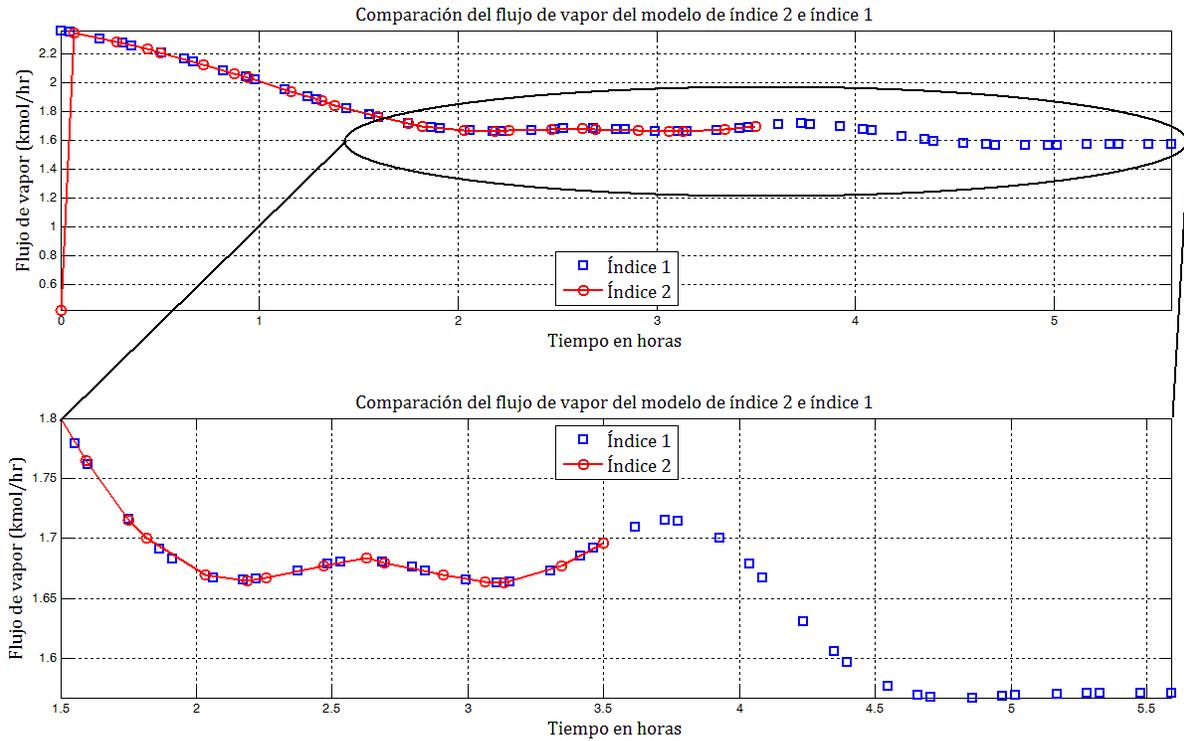


Ilustración 11. Comparación del flujo de vapor del modelo de índice 2 e índice 1

En la ilustración 11 se observa claramente cómo el primer valor del flujo de vapor para el modelo de índice 2 no es consistente con la solución. Lo anterior no condiciona de ninguna manera la forma en la cual el perfil tiene lugar, sin embargo, los errores de integración se acumulan a tal punto de no poder continuar integrando.

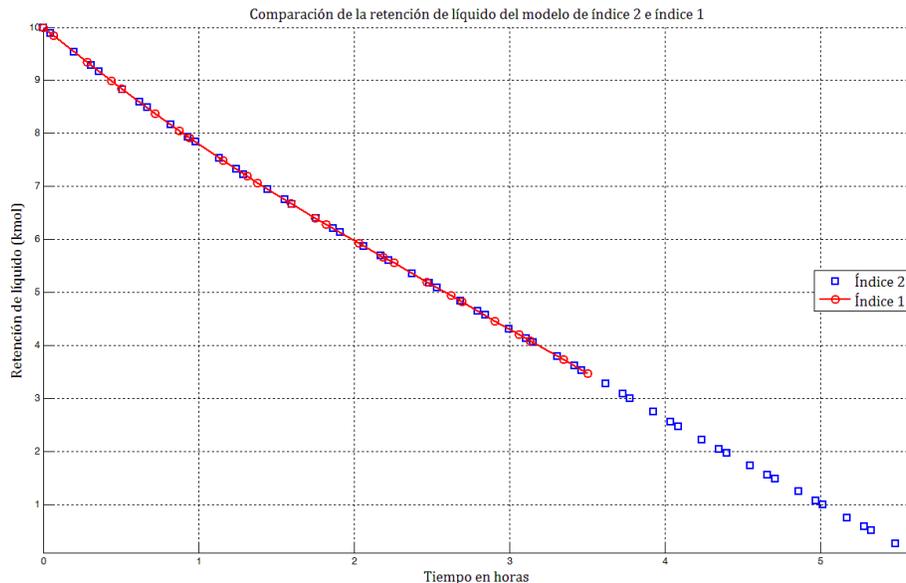


Ilustración 12. Comparación de la retención de líquido del modelo de índice 2 e índice 1

### 5.3. Reactor por lotes convencional

Para generar un valor comparable del rendimiento de la reacción y verificar los órdenes de magnitud de la cinética utilizada se hizo una simulación de un reactor por lotes con una temperatura de 374 K (temperatura promedio al inicio de la operación en el evaporador). El volumen del reactor fue de  $606 \text{ cm}^3$ , con una retención al inicio es  $100 \text{ kmol}$ . La alimentación es 50/50 Metil Lactato/Agua. Para el caso anterior se tiene como flujos finales  $39.8752 \text{ mol}$  de Metil Lactato y Agua, y  $10.1248 \text{ mol}$  de ácido láctico y metanol. De la ilustración se puede ver que se tiene una reacción en equilibrio, que a lo sumo permitirá llegar a una conversión en equilibrio del 20%.

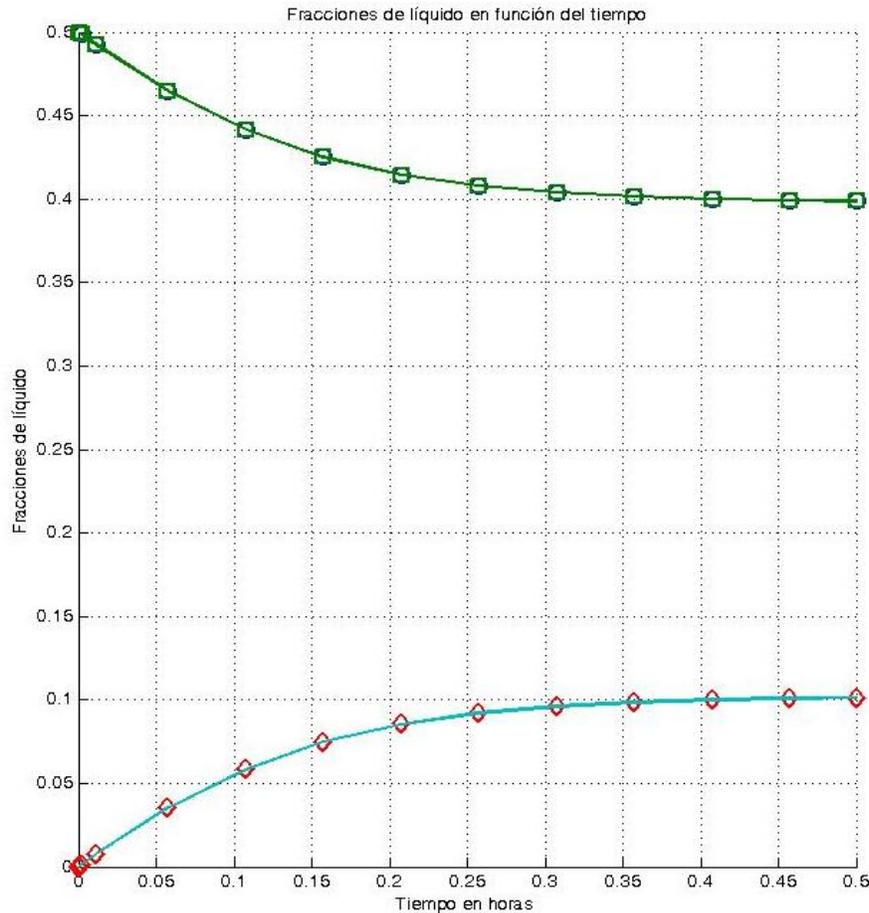


Ilustración 13. Perfil de fracciones en el líquido para un reactor por lotes

### 5.4. Reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio

La simulación del reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio se realiza con el objetivo de verificar cuál es el efecto del término reactivo en la convergencia y calidad de la solución en conjunto con la implementación de la reducción de índice y las restricciones de complementariedad. Los valores para el cálculo del equilibrio termodinámico, volúmenes de líquido y la velocidad de reacción se presentan en el apéndice E.

Tabla 3. Especificaciones del reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio

Mezcla de trabajo	Metil Lactato - Agua - Ácido Láctico - Metanol
Cantidad alimentada	10 kmol
Composición molar de la mezcla	[0.5,0.5,0,0]
Presión atmosférica de operación del reactor por lotes	1 atm
Potencia suministrada	1 GJ/hr

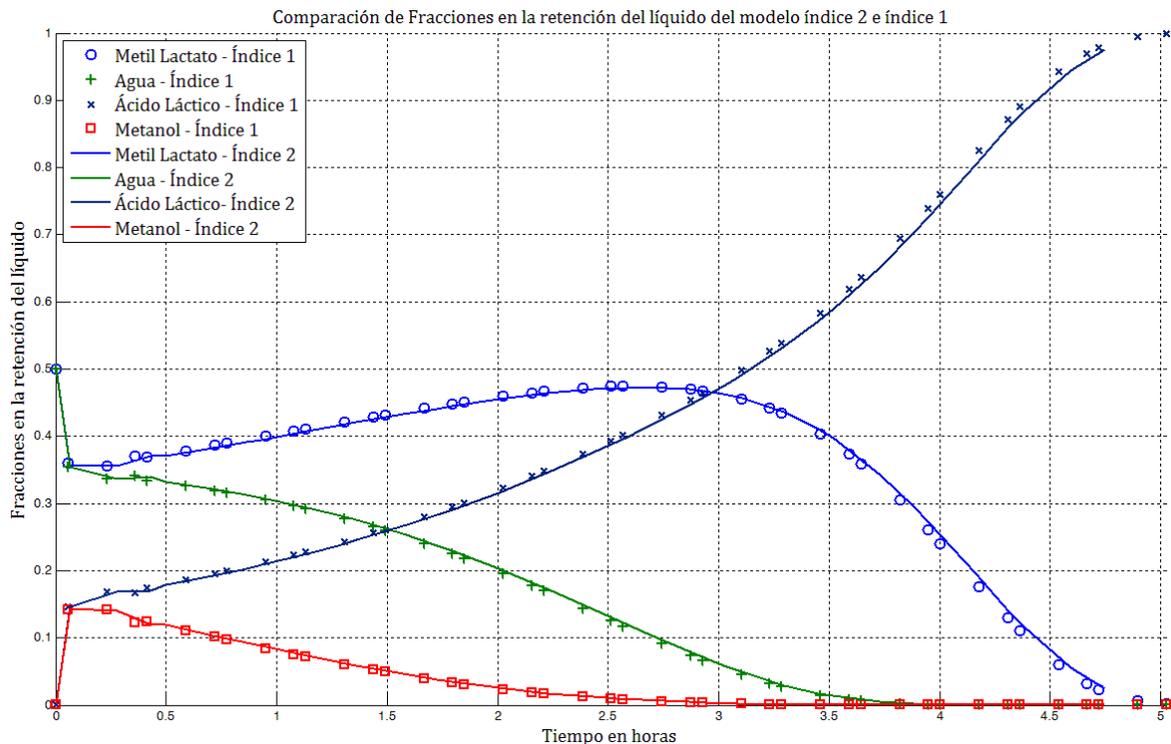


Ilustración 14. Comparación de las fracciones en la retención de líquido del modelo índice 2 e índice 1

En la ilustración 14 se compara las fracciones en la retención de líquido del modelo de índice 2 e índice 1. Se observa una leve diferencia entre los valores obtenidos por los dos modelos atribuidos al término reactivo del modelo. El hecho de disminuir de índice en este caso de estudio simplificado, permite simular tiempos de operación mayores, pero no en la duración esperada. Como se ha comentado anteriormente, simular la operación en su totalidad es de mucha importancia dado que el componente de interés es el último en ser separado.

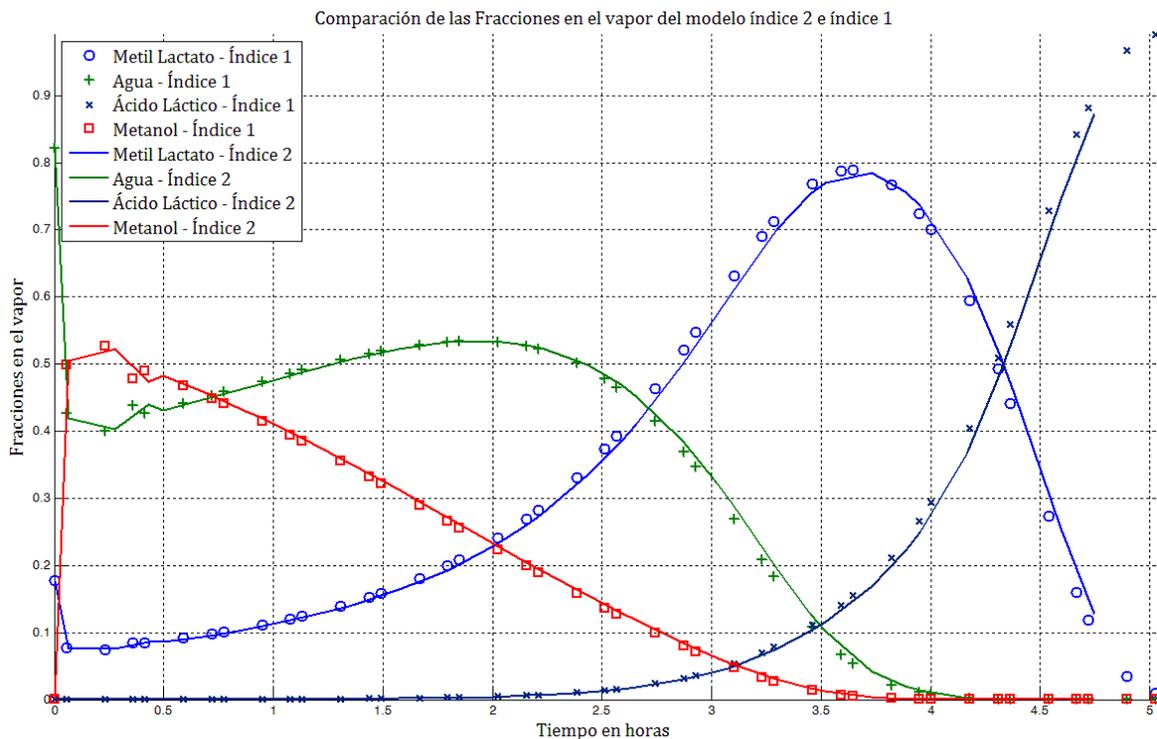


Ilustración 15. Comparación de las fracciones en el vapor del modelo de índice 2 e índice 1

En la ilustración 15 se compara las fracciones en el vapor del modelo de índice 2 e índice 1. Se observan pequeñas diferencias en los valores de las fracciones de los dos componentes más volátiles (Agua y metanol) en los primeros 30 minutos de la operación (zona reactiva). Luego de este momento, se presentan diferencias menos significativas. Cabe resaltar que la reducción del índice a 1, hace que la simulación pueda llegar al instante en el cual la fracción del ácido láctico (componente de interés y componente más pesado) llega a 1 y las demás a cero. Sin embargo, con el modelo reducido de índice 1 no es posible seguir integrando en el tiempo de operación hasta retirar toda la mezcla de trabajo.

En la ilustración 16 se compara el perfil de temperatura del modelo de índice 2 y el modelo de índice 1. Hay una pequeña diferencia entre los perfiles, visualizando además que con el modelo de índice 1 se logra simular un mayor tiempo de operación.

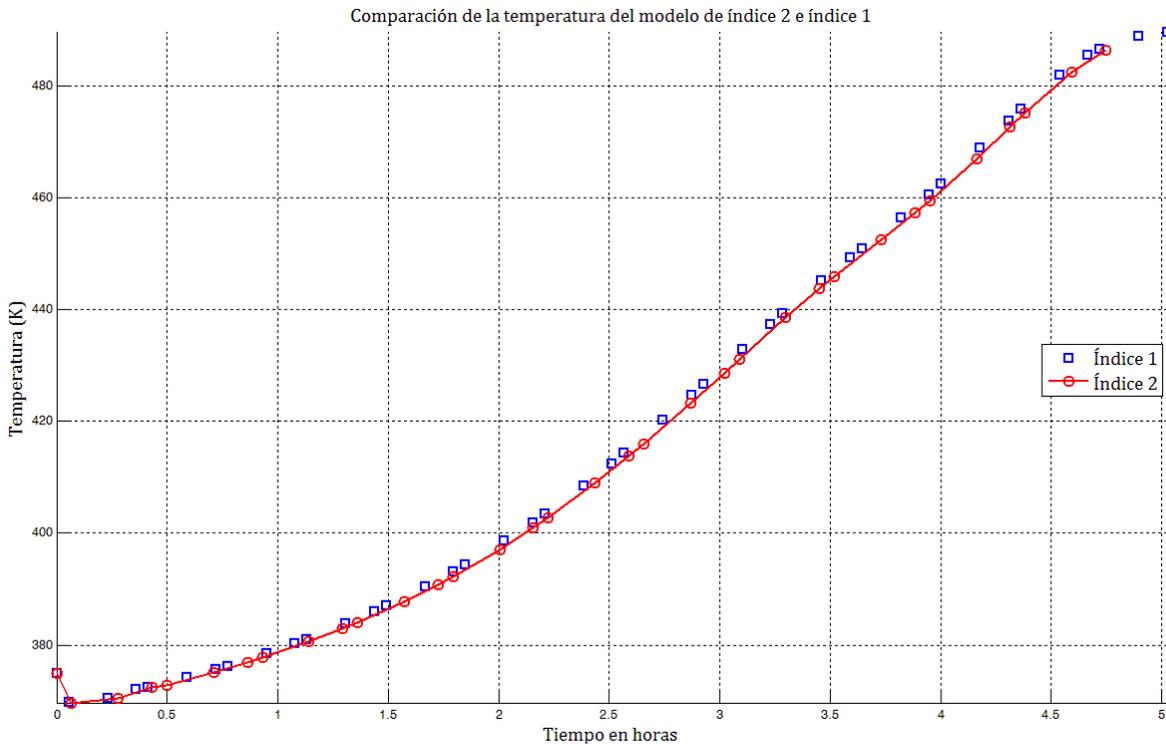


Ilustración 16. Comparación de la temperatura del modelo de índice 2 e índice 1

En la ilustración 17 se tiene la comparación de la velocidad de reacción para el modelo de índice 2 e índice 1. Aquí se observa que en la primera media hora se tienen grandes fluctuaciones en la velocidad de reacción. Luego de la primer hora de operación se tiene un aumento en la velocidad de reacción hasta un valor de 0.026 (1/hr) a las dos horas de operación, y luego de ese momento se tiene una disminución gradual del valor de la velocidad de reacción hasta estabilizarse en cero.

En los primeros 30 minutos, en la zona reactiva, los valores de la velocidad de reacción no son los mismos obtenidos con el modelo de índice 2 e índice 1. Lo anterior se atribuye a la no linealidad impuesta por el término reactivo incluido para este caso de estudio simplificado.

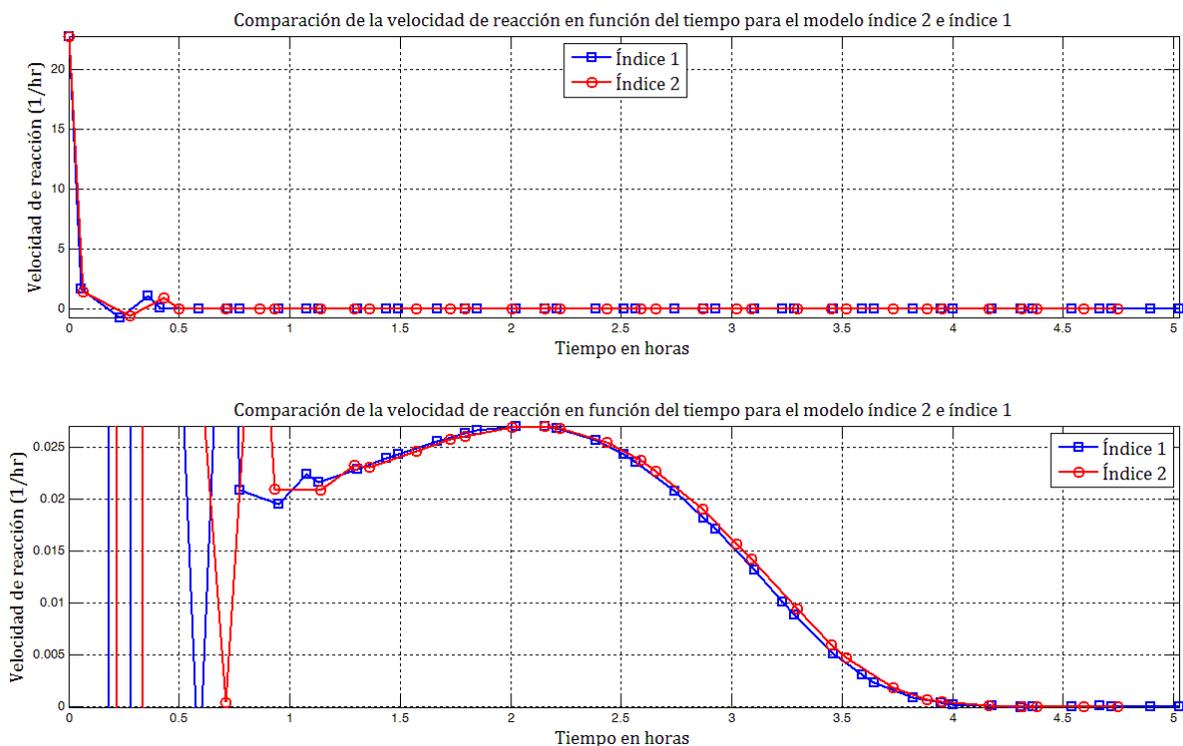


Ilustración 17. Comparación de la velocidad de reacción para el modelo de índice 2 e índice 1

En la ilustración 18 se tiene la comparación del flujo de vapor del modelo de índice 2 e índice 1. En esta gráfica, al igual que la mostrada en la ilustración 17, se observa en la primera media hora de operación unas grandes fluctuaciones en el valor del flujo de vapor que no coinciden entre los modelos de índice 2 e índice 1. De hecho, los valores del flujo de vapor difieren enormemente entre modelos, situación atribuible a la importancia que tiene el término reactivo en el primer tramo de simulación. En este punto se debería estudiar más a profundidad para determinar cuál es el efecto del término reactivo en la estructura del sistema algebrao diferencial.

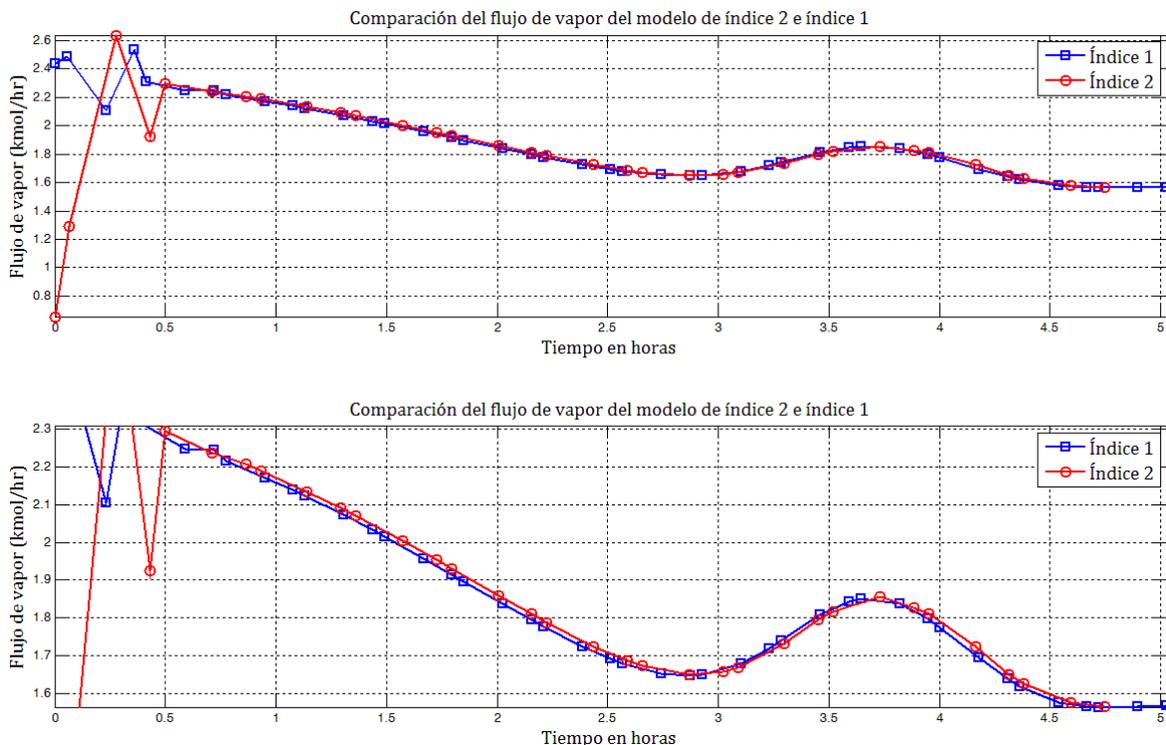


Ilustración 18. Comparación del flujo de vapor del modelo de índice 2 e índice 1

En la ilustración 18, luego de la primera media hora de operación se tiene una variación del flujo de vapor que ambos modelos representan de manera parecida. Estos resultados van relacionados con la ilustración 19, que tiene la comparación de la retención de líquido para los modelos de índice 2 e índice 1, en donde se presenta una pequeña variación de los resultados entre modelos. Cabe resaltar que aunque se evidenciaron fluctuaciones importantes en el flujo de vapor, no afectaron la retención de líquido.

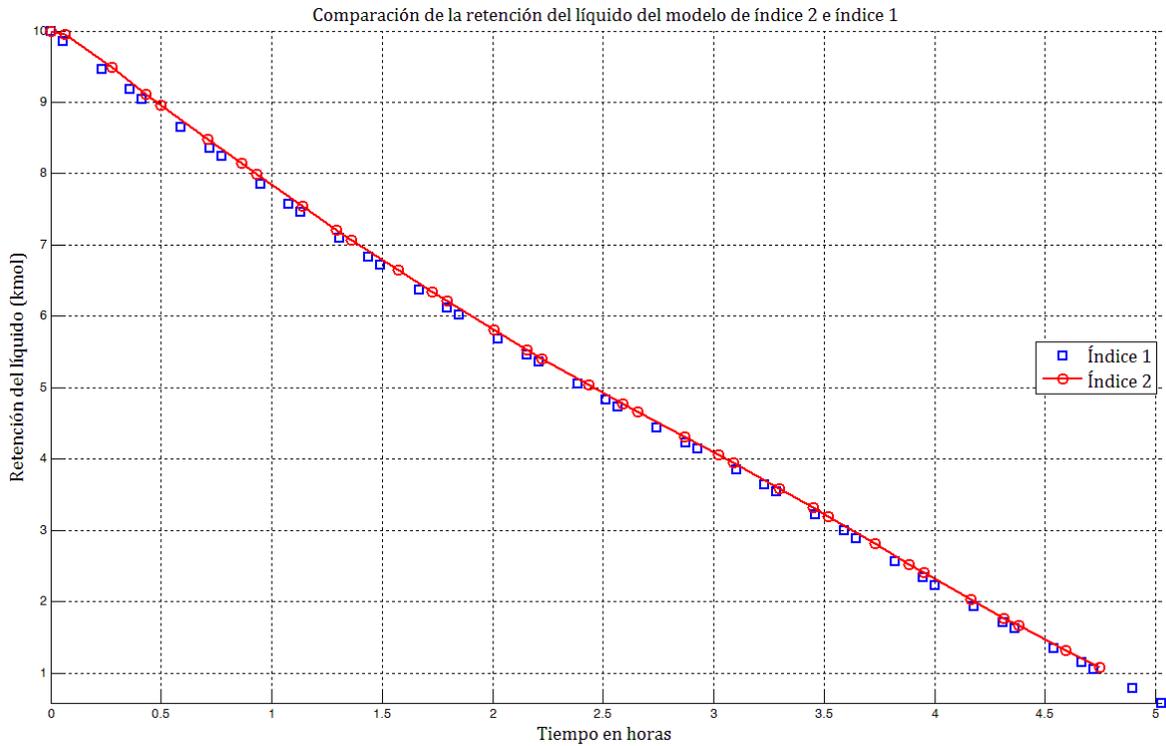


Ilustración 19. Comparación de la retención de líquido del modelo de índice 2 e índice 1

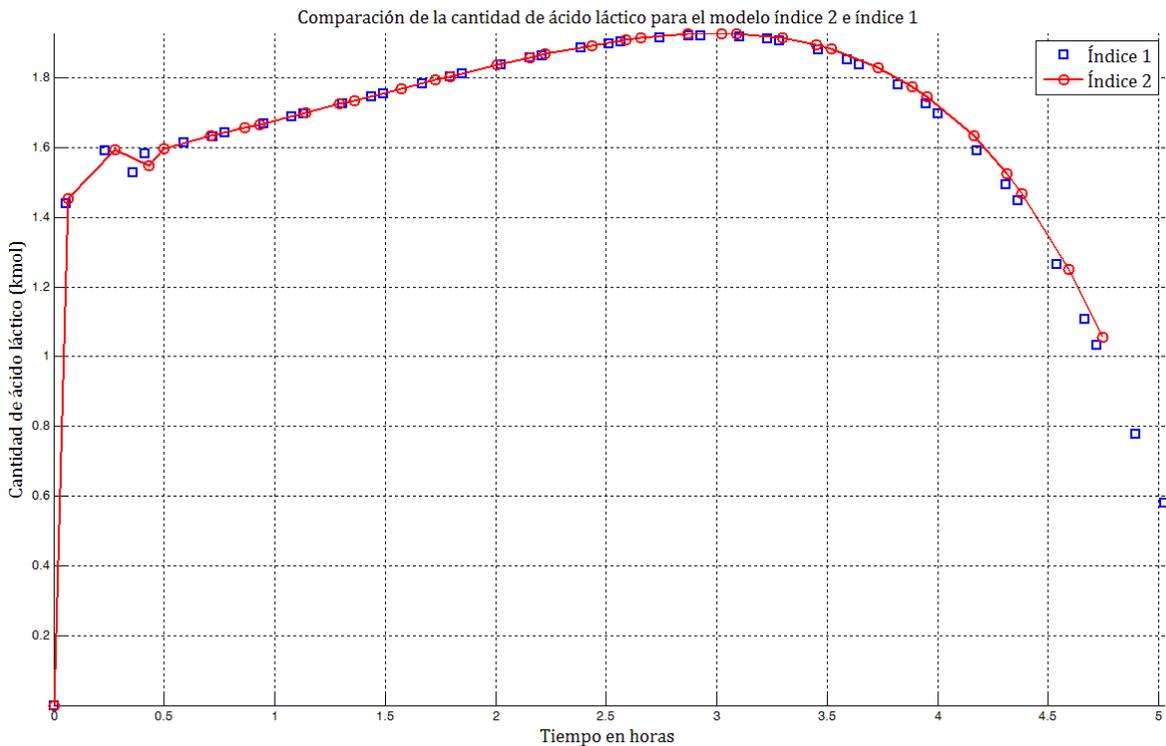


Ilustración 20. Comparación del perfil de la cantidad de ácido láctico producido del modelo de índice 2 e índice 1

En la ilustración 20 se compara el perfil de cantidad del ácido láctico producido por el modelo de índice 2 y por el modelo de índice 1. Se observa que se logra un máximo aproximadamente a las 3 horas de operación. A partir de ese momento se empieza a extraer del vapor, en donde se tendrá a lo largo del resto de la operación la fracción más alta. La cantidad de ácido láctico producida fue de 1.982 kmol. Es decir, la conversión fue del 40 %. La cantidad recuperada se retira desde el tiempo de 3 horas. La cantidad retirada por el destilado es 4.059 kmol, con una pureza molar del 48%.

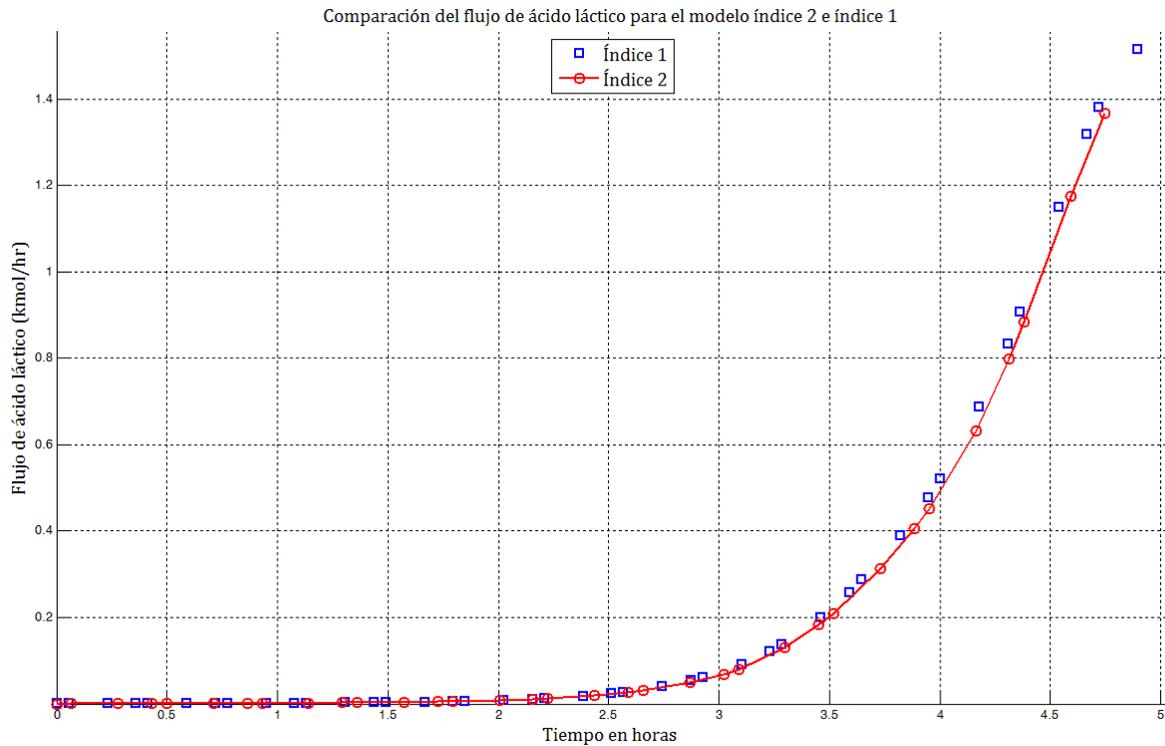


Ilustración 21. Comparación del flujo de ácido láctico para el modelo de índice 2 e índice 1

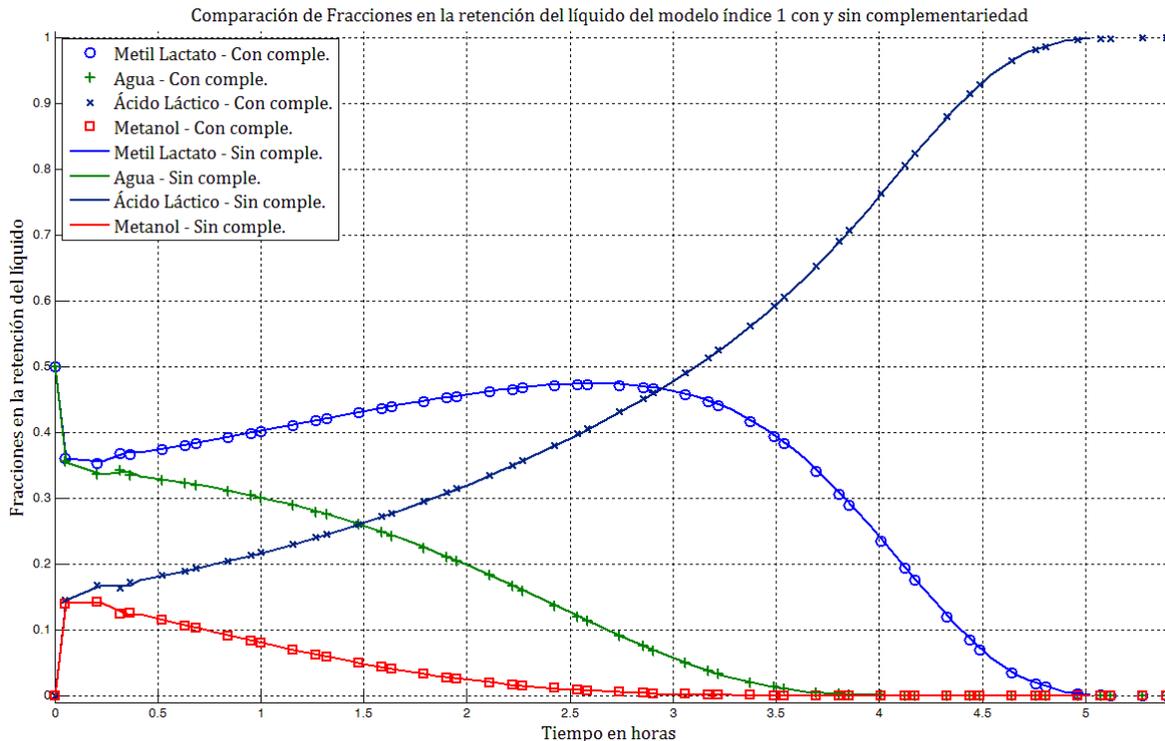


Ilustración 22. Comparación de fracciones de líquido para el modelo de índice 1 con y sin complementariedad

En la ilustración 21, se compara el flujo de ácido láctico para el modelo de índice 2 y el de índice 1. Las diferencias entre los perfiles para esta variable, son pequeñas. Con el índice reducido se evidencia una tendencia a estabilizarse el flujo en el mismo valor en el cual se estabiliza el flujo de vapor en la ilustración 18 al final del tiempo de simulación.

En la ilustración 22 se tiene la comparación de las fracciones de líquido para el modelo de índice 1 con y sin complementariedad. Aquí se ve que en los primeros 30 minutos se tiene la zona reactiva, y luego de este momento predomina la separación de la mezcla reactante. Los valores que toman las fracciones luego del inicio de la operación vienen determinadas por la cinética de la reacción. La fracción del ácido láctico aumenta a lo largo de toda la operación hasta llegar a estar puro en el reactor por lotes con salida de vapor. En la ilustración anterior se ven las mejoras en los resultados que presenta la implementación de la complementariedad reflejado en el tiempo de operación que se logra simular.

En la ilustración 23, se comparan las fracciones del vapor del modelo de índice 1 con y sin complementariedad. En la zona reactiva, se tiene la producción de metanol (componente más volátil) y de ácido láctico (componente más pesado), pero al mismo tiempo se tiene una extracción del metanol lo cual favorece la reacción en la medida en que se retira un producto de la reacción. Sin embargo, el segundo y tercer componente en ser retirado es el agua y el metil lactato respectivamente, lo que hace que la velocidad de reacción disminuya su valor en la medida en que la operación transcurre.

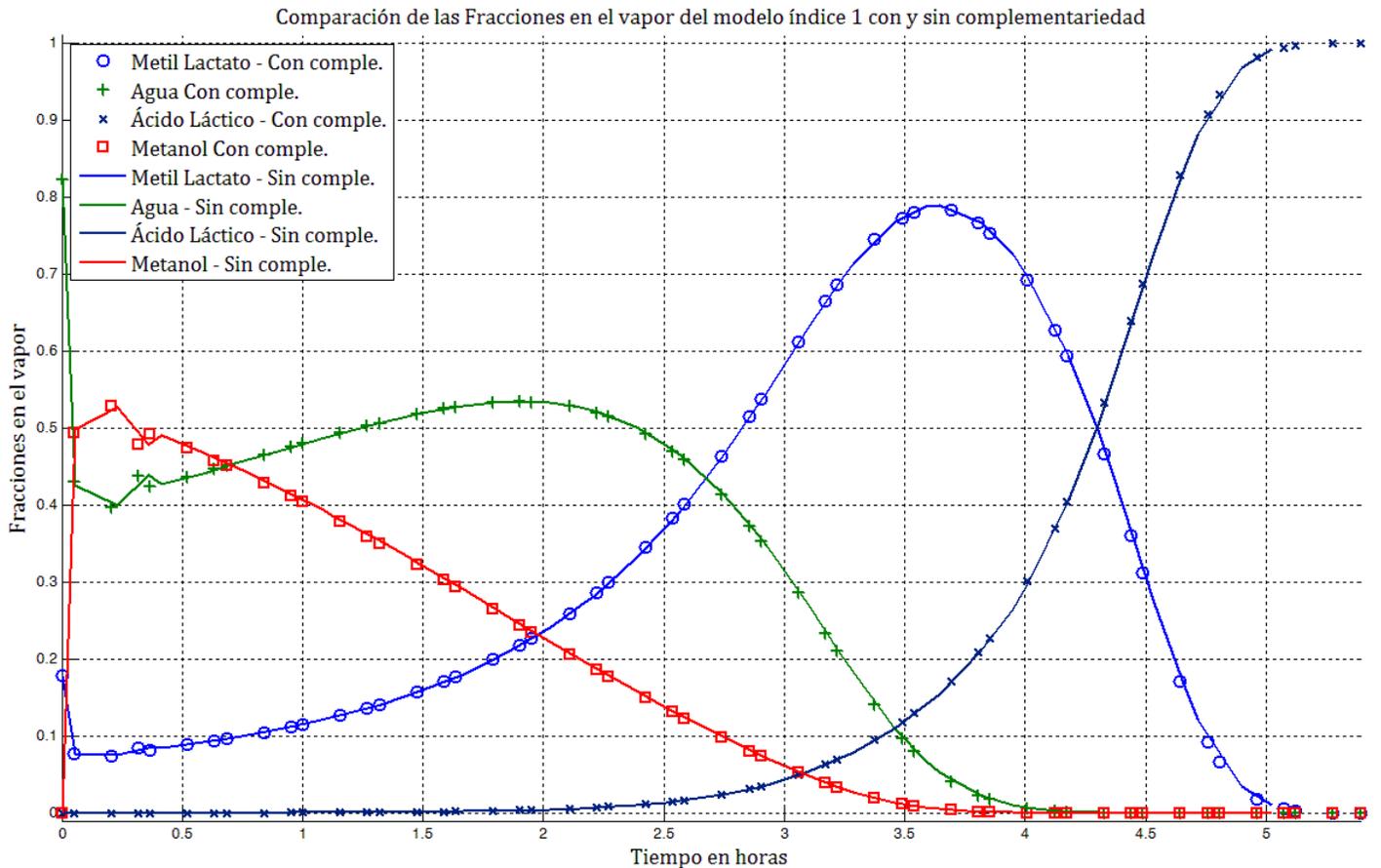


Ilustración 23. Comparación de las fracciones de vapor para el modelo de índice 1 con y sin complementariedad

En la ilustración 24 se compara el perfil de temperatura del modelo de índice 1 con y sin complementariedad. Se observa la mejora que tiene la implementación de restricciones de complementariedad. Adicionalmente, se observa una disminución en la temperatura de operación en los primeros 15 minutos, asociada al cambio de la composición de la mezcla y la inclusión de un componente más liviano que hace que la temperatura de ebullición disminuya. Luego de este momento se tiene un incremento monótono de la temperatura de operación hasta estabilizarse en la temperatura de ebullición del ácido láctico.

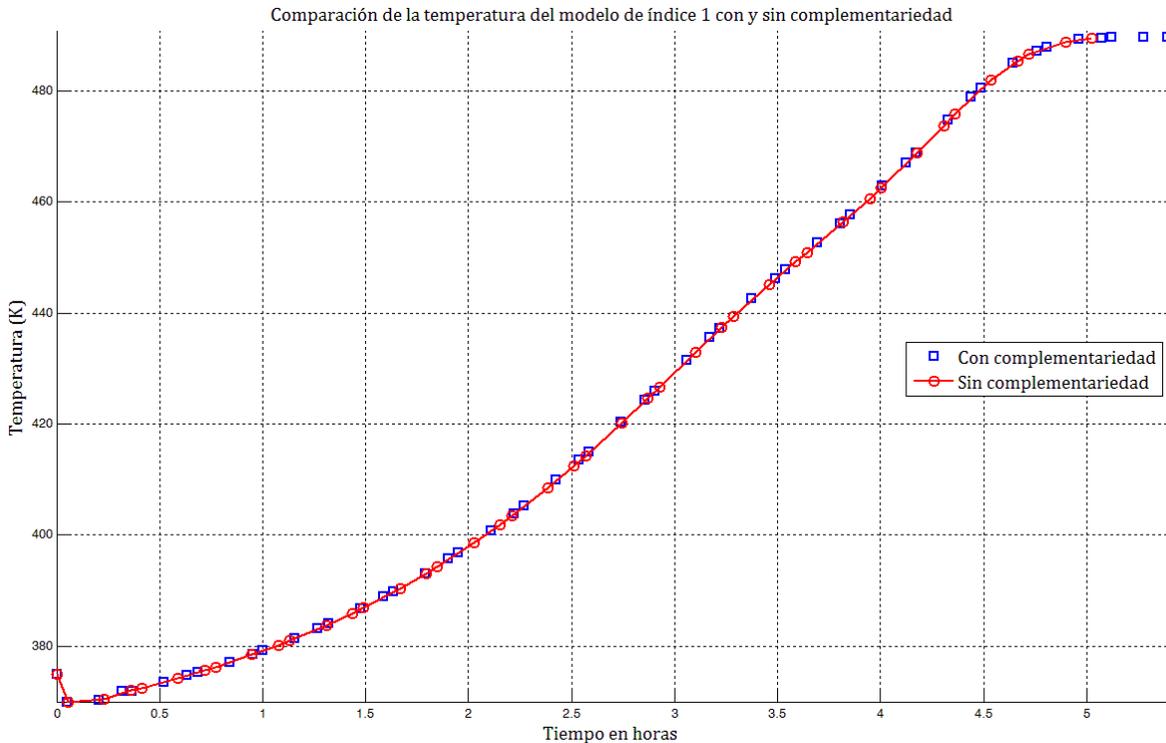


Ilustración 24. Comparación del perfil de temperatura del modelo de índice 1 con y sin complementariedad

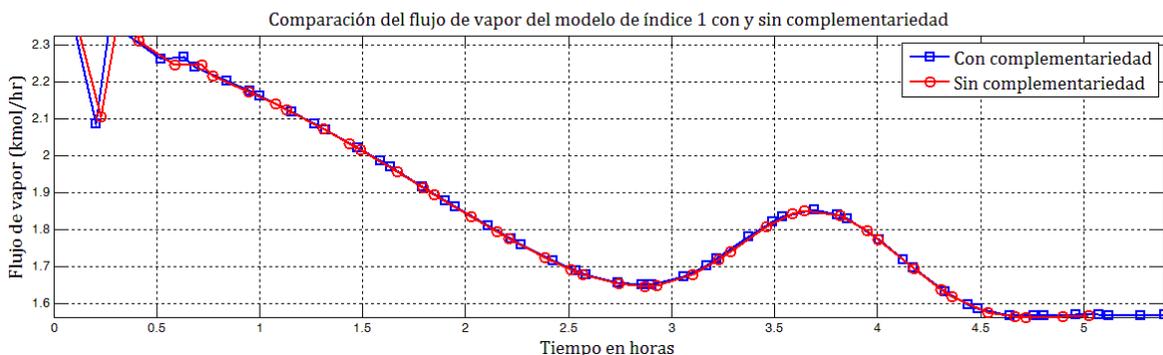
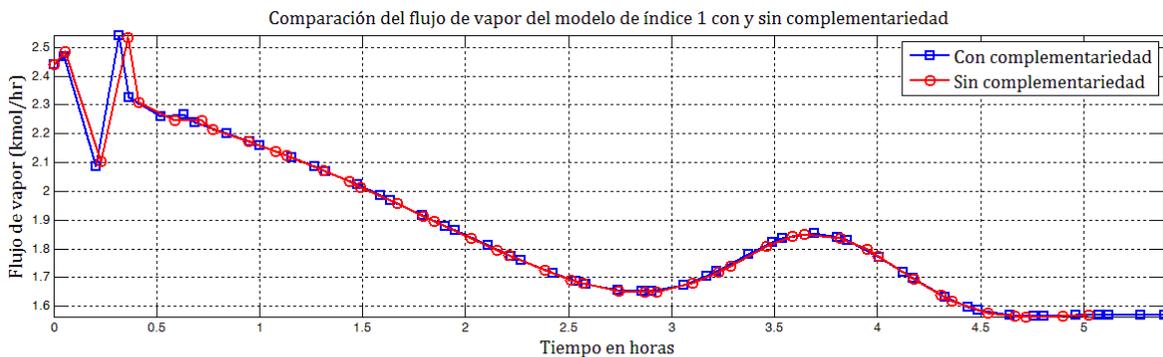


Ilustración 25. Comparación del flujo de vapor del modelo de índice 1 con y sin complementariedad

En la ilustración 25 se compara del flujo de vapor del modelo de índice 1 implementando y sin implementar restricciones de complementariedad. Se observa una fluctuación del flujo de vapor en los primeros 30 minutos, que la implementación no altera. Estas perturbaciones se atribuyen a la influencia de la velocidad de reacción en el modelo matemático del caso de estudio. Luego de estabilizarse la velocidad de reacción (ilustración 27) se tiene un perfil más suave, cuyas perturbaciones están dadas por los cambios drásticos en las composiciones del vapor.

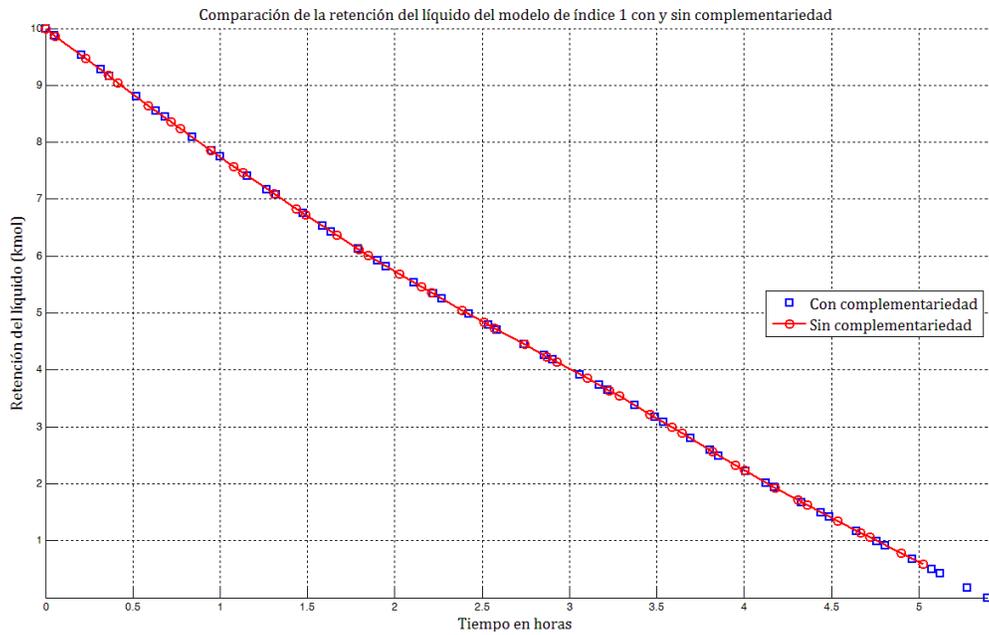


Ilustración 26. Comparación de la retención de líquido del modelo de índice 1 con y sin complementariedad

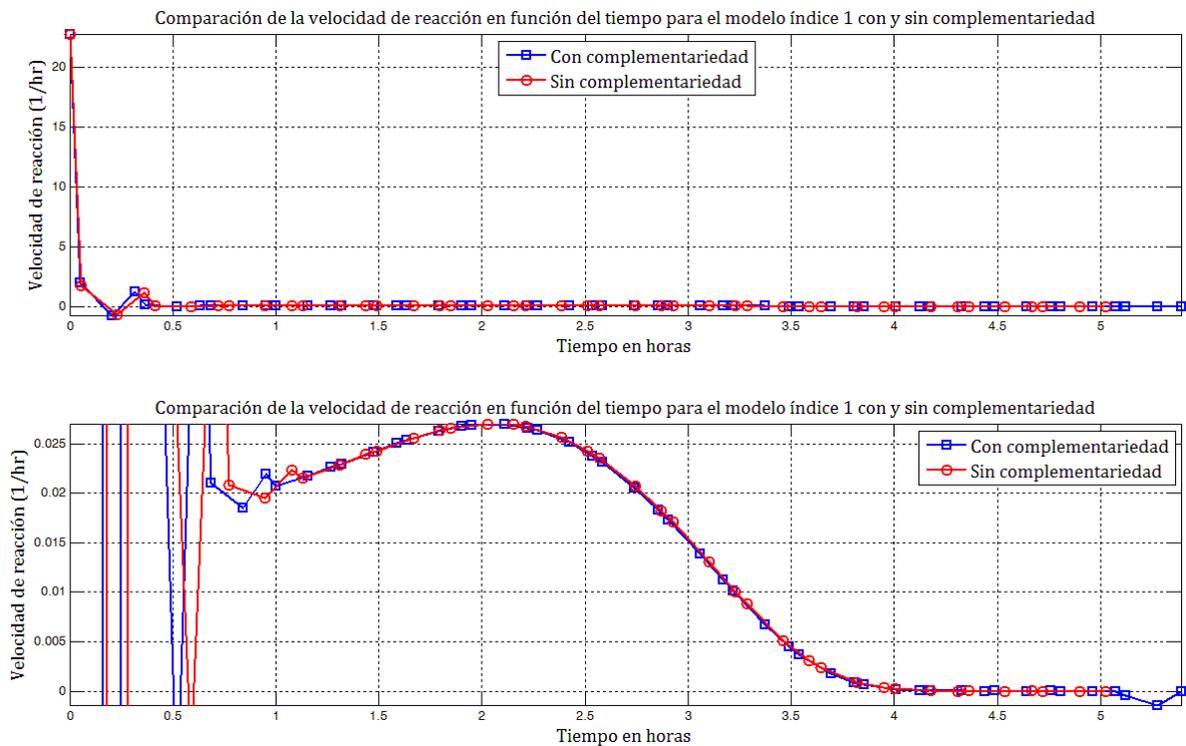


Ilustración 27. Comparación de la velocidad de reacción del modelo de índice 1 con y sin complementariedad

En la ilustración 26 se tiene la comparación del perfil de retención de líquido del modelo de índice 1 con y sin complementariedad. En la ilustración 25 se presenta la pendiente del perfil de retención del líquido, y de nuevo se observa que el sistema está mal condicionado en la medida en que una variación del 40 % en el valor del flujo de vapor no representa una diferencia significativa en la forma en la cual cambia la retención de líquido en el reactor.

En la ilustración 27 se tiene la comparación de la velocidad de reacción del modelo algebra diferencial de índice 1 implementando y sin implementar las restricciones de complementariedad. En la gráfica se observa como la complementariedad permite simular un tiempo de operación mayor.

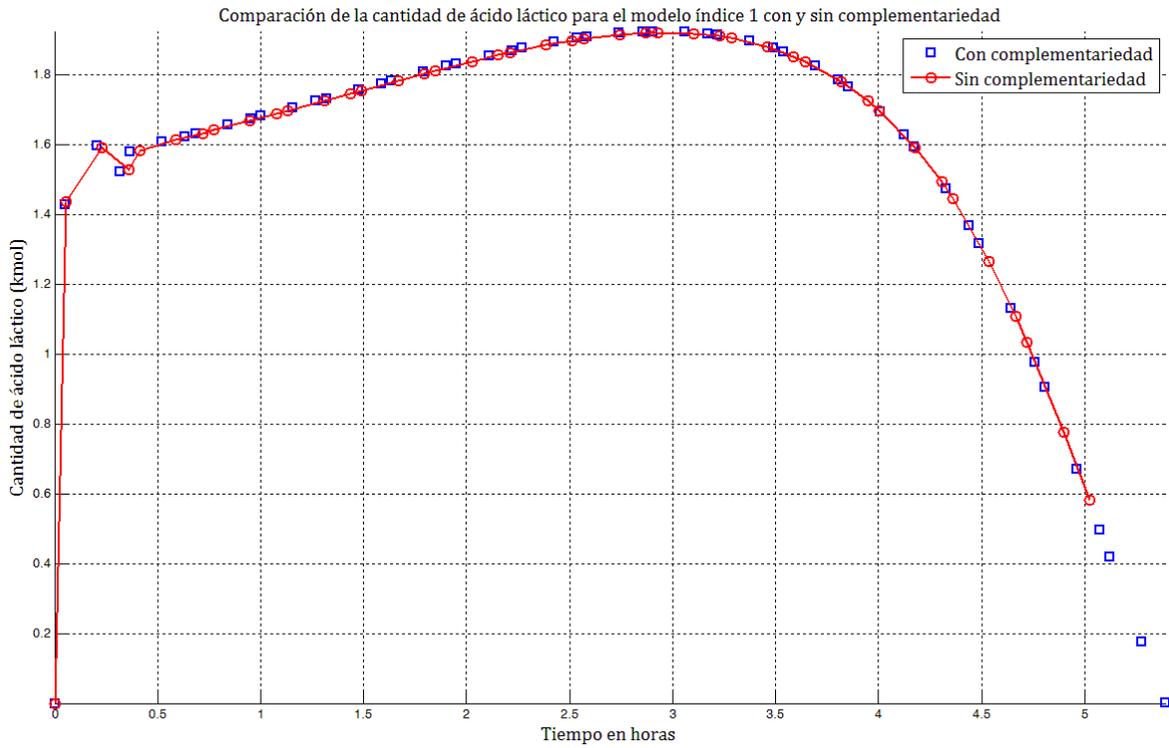


Ilustración 28. Comparación de la cantidad de ácido láctico producido con el modelo de índice 1 con y sin complementariedad

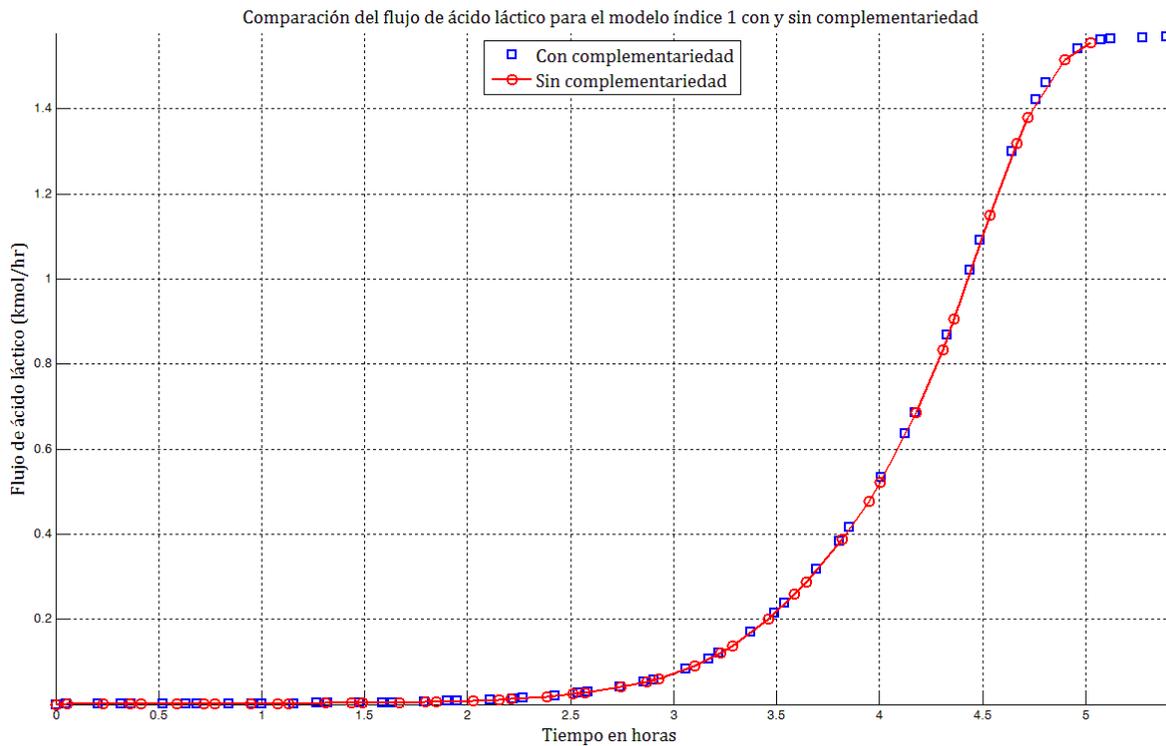


Ilustración 29. Comparación del flujo de ácido láctico para el modelo de índice 1 con y sin complementariedad

En la ilustración 28 se tiene la comparación de la cantidad de ácido láctico producido con el modelo de índice 1 implementando y sin implementar restricciones de complementariedad. Se observa cómo la cantidad de ácido láctico aumenta a lo largo de las 3 primeras horas de operación hasta que llega a su máximo y luego se empieza a retirar de la operación lo que ocasiona una disminución de la producción. La conversión es de alrededor del 40 %. Se tiene una producción total de 1.98 kmol. Sin embargo sólo se tiene un destilado recuperado de 3.9211 kmol con un 49.49% de pureza.

La ilustración 29 presenta la comparación del flujo de ácido láctico para el modelo de índice 2 con y sin complementariedad. Con la implementación de las restricciones de complementariedad se puede ver cómo la cantidad retirada de ácido láctico se torna constante una vez solo este componente se encuentra presente en la unidad de reacción-separación.

A continuación en la tabla 4, se presenta un resumen con los resultados más relevantes de las simulaciones hechas. Aquí se puede ver que en todos los casos en los cuales las restricciones de complementariedad fueron tenidas en cuenta se logró determinar los perfiles con tiempos de operación mayores. Adicional a lo anterior, se observa que el número de diferencias finitas aumentó en la medida en que se implementó la reducción de índice y las restricciones de complementariedad. Debido a que el número de diferencias finitas muchas veces influenciaba la solución debido a la alta no linealidad del modelo considerado y a la rigidez del mismo.

Cabe mencionar que la reducción del índice modelo permitió alcanzar resultados a tiempos mayores de simulación de manera rápida y sin presentar inicialización inconsistente. Finalmente se llega a considerar que el modelo de índice reducido y las restricciones de complementariedad, acompañado de ciertas herramientas de optimización, permiten dar una solución rápida y coherente. La importancia de considerar la simulación hasta el momento final tiene que ver con que el componente de interés y de análisis, es el componente más pesado y por ende el último en salir. El no considerar esto, podría hacer que la optimización encuentre otras soluciones no reales con el argumento de evadir errores de integración y de convergencia de la solución.

*Tabla 4. Resumen de los resultados obtenidos en el evaporador por lotes*

Componentes	Índice	Complementariedad	Algoritmo de solución	Tiempo de máximo de simulación (Horas)	Tiempo de cómputo (segundos)	# Diferencias finitas
4 Componentes (No reactiva)	2	Sin	IPOPT	3.50	5.00	8
		Con	NLPEC (IPOPT)	3.81	5.00	18
	1	Sin	IPOPT	5.59	5.00	18
4 Componentes (Reactiva)	2	Sin	IPOPT	4.75	120	11
		Sin	IPOPT/CONOPT	5.02	6.00	14
	1	Con	NLPEC (IPOPT/CONOPT)	5.39	4.00	17

Con el análisis anterior, se determina que una buena manera para obtener buenos resultados debe tener en cuenta la reducción del modelo algebrao diferencial a índice 1 y la consideración de restricciones de complementariedad. El modelo de la columna de destilación por lotes reactiva presentado anteriormente es de índice 2. Sin embargo tras la inclusión de las ecuaciones del apéndice C para la reducción del modelo del evaporador por lotes y la consideración de las ecuaciones hidrodinámicas (Ver apéndice D) para el cálculo del flujo de líquido en cada plato se transforma el problema a uno de índice 1.

### 5.5. Columna de destilación por lotes reactiva

Si bien, para la simulación se debe contar con un modelo de índice 1 e incluir las restricciones de complementariedad que faciliten la convergencia y permitan manejar problemas más grandes, la simulación de la columna de destilación por lotes reactiva es realizada con el modelo de índice 2. La falta de tiempo y las complicaciones en la implementación de las ecuaciones hidrodinámicas (ecuaciones altamente no lineales) fueron los principales problemas para no realizar la simulación de la mejor manera.

En el apéndice E se encuentran los valores y las ecuaciones utilizadas para la determinación del equilibrio termodinámico, entalpías de vapor y líquido, y de vaporización. Además, se presentan los valores de la cinética utilizada y las consideraciones que se tomaron para su implementación.

Tabla 5. Especificaciones de la columna de destilación por lotes reactiva

Mezcla de trabajo	Metil Lactato - Agua - Ácido Láctico - Metanol
Cantidad alimentada	10 kmol
Composición molar de la mezcla	[0.5,0.5,0,0]
Número de etapas de equilibrio	3 etapas
Presión atmosférica de operación del reactor por lotes	1 atm
Potencia del rehedidor	1 GJ/hr
Relación de reflujo	1

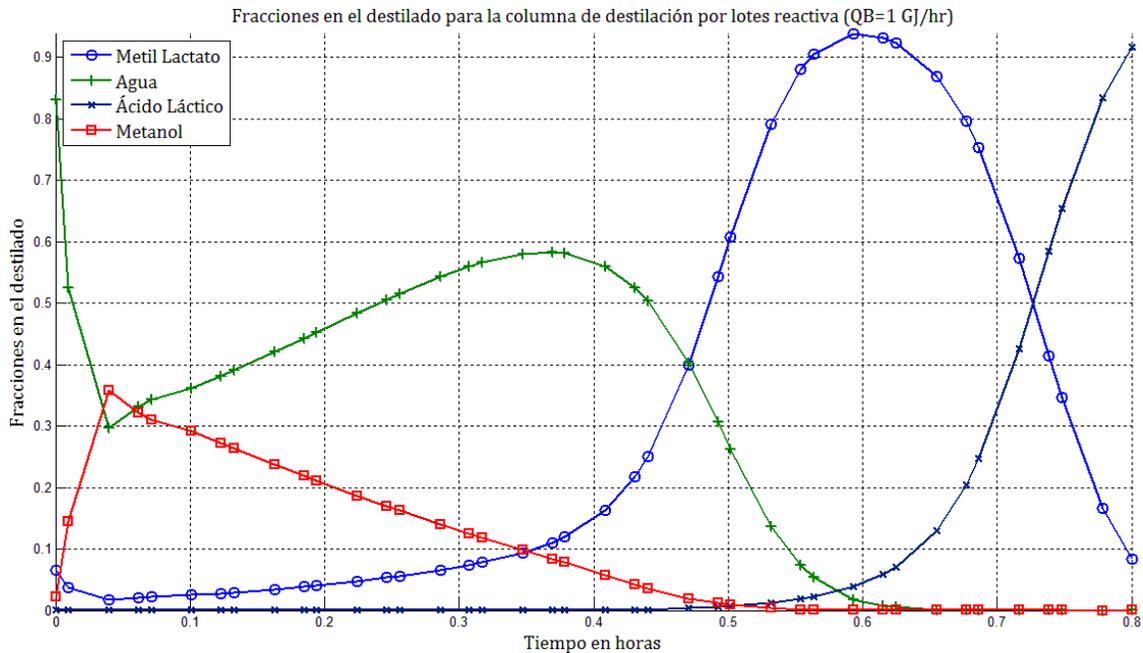


Ilustración 30. Perfil de fracciones en el destilado en una columna de destilación por lotes reactiva

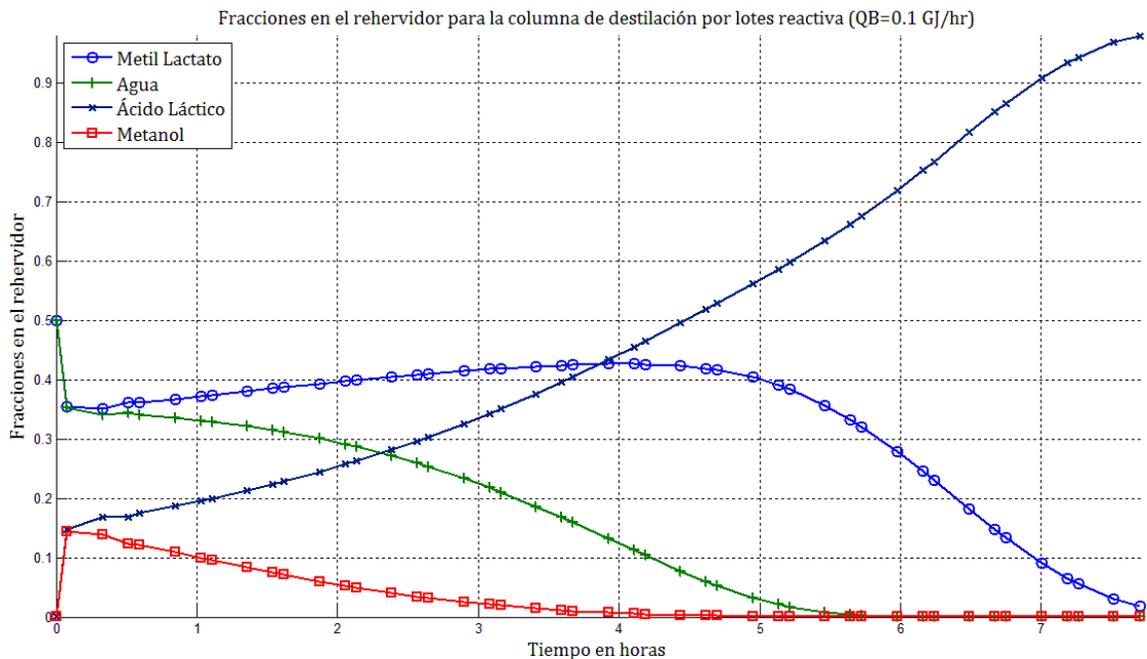


Ilustración 31. Perfil de fracciones del rehedidor con la potencia del rehedidor de 0.1 GJ/hr (Columna por lotes convencional reactiva)

En la ilustración 30, se muestra el perfil de fracciones de destilado en donde se observa la zona reactiva al inicio de la operación y la posterior zona de separación. En esta simulación se puede ver que la relación de reflujo efectivamente desempeña un papel importante en la producción del ácido láctico, ya que el componente más volátil (metanol) es el que sale primero en la operación de separación, así que si desea que el reactivo permanezca más tiempo en la columna de destilación la relación de reflujo debe ser grande.

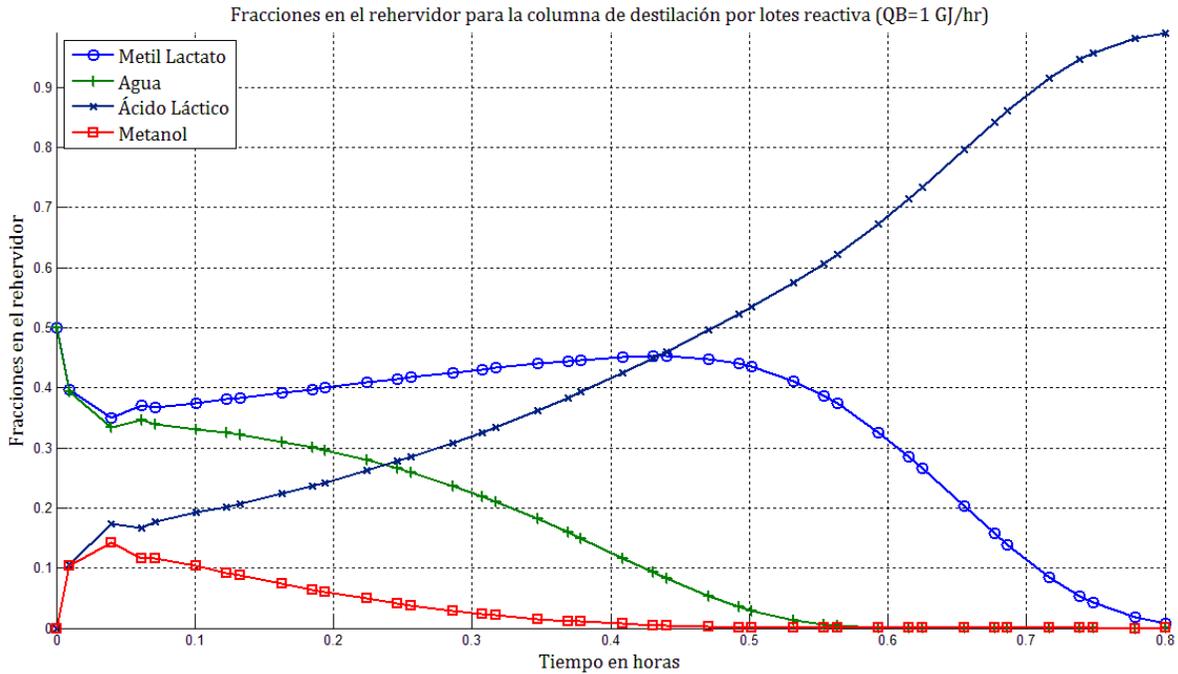


Ilustración 32. Perfil de fracciones del rehervidor con la potencia del rehervidor fijada en 1 GJ/hr (Columna por lotes convencional reactiva)

En la ilustración 31 y 32 se observa el perfil de fracciones del rehervidor en función del tiempo, allí se puede ver claramente que la composición de los componentes más pesados son los que predominan en toda la operación. El ácido láctico, el componente de interés, aumenta su pureza en el rehervidor durante toda la operación. Sin embargo, a medida que la composición de este componente es mayor, también la cantidad de ácido láctico que ha salido es mayor. En ese orden de ideas, debe existir un punto en el que se debe detener la operación para obtener la mayor cantidad de ácido láctico, también a la mayor pureza posible. En cuanto a la potencia del rehervidor se puede ver que está intrínsecamente relacionada con el tiempo de operación de manera inversamente proporcional, mientras se disminuye la potencia del rehervidor un orden de magnitud, en ese mismo orden de magnitud aumenta el tiempo de operación para llegar al mismo nivel de separación.

En la tabla 6 se presenta la comparación de la conversión y de la pureza de las operaciones de reactor por lotes con salida de vapor y la destilación por lotes reactiva.

Tabla 6. Comparación de los resultados del reactor por lotes con salida de vapor y la destilación por lotes reactiva

	Reactor por lotes con salida de vapor	Destilación por lotes reactiva
Cantidad de ácido láctico (kmol)	1.982	2.1345
Conversión	40%	57%
Cantidad recuperada (kmol)	4.059	2.01109
Pureza de ácido láctico	48%	94%

En la tabla 7 se presenta la comparación del número de variables y ecuaciones de cada uno de los casos de estudio y el tipo de problema que se solucionó, diferenciando entre un problema cuadrado y un problema con una serie de grados de libertad resuelto como un problema de optimización.

Tabla 7. Comparación del número de ecuaciones y variables para los diferentes casos de estudio

Configuración	Índice	Complementariedad	Número de variables	Número de ecuaciones	Tipo de problema
Evaporador por lotes	2	Sin	2944	2944	Simulación
		Con	6678	6624	
Reactor por lotes	1	Sin	11575	11574	Optimización*
	2		4054	4054	
	1	Con	8847	8846	
		Con	10739	10722	
Destilación por lotes reactivo	2	Sin	16741	16741	Simulación

Para finalizar se presenta la metodología utilizada para obtener el diseño y control óptimo de la columna de destilación por lotes reactiva:

1. Seleccionar el ambiente de modelamiento
2. Selección de la configuración adecuada de la columna de destilación por lotes
3. Selección del modelo dinámico de acuerdo al nivel de representación
  - a. Determinación del índice del modelo algebraico diferencial e inicialización consistente de acuerdo a las siguientes consideraciones:
    - i. Inicialización a reflujo total
    - ii. Inicialización en vacío: implica una simulación del arranque de la columna
    - iii. Reducción de índice si el sistema algebraico diferencial es de índice mayor a 1
4. Selección de la estrategia de solución para la simulación dinámica
5. Simulación dinámica
  - a. Implementación de las restricciones de complementariedad
  - b. Algoritmo de solución en el ambiente de modelamiento
6. Formulación del problema NLP (Problema de operación óptima)
  - a. Selección de las variables de optimización y función objetivo
7. Optimización dinámica
  - a. Selección del algoritmo de solución para optimizar
8. Formulación del problema MINLP (Problema de operación y diseño óptimo)
  - a. Transcripción directa del modelo de optimización dinámica mezclando la variable entera (MINO: *Mixed Integer Dynamic Optimizacion*)
  - b. Selección de una función objetivo que involucre las variables de diseño
9. Optimización dinámica con variable entera
  - a. Selección del algoritmo de solución del problema MINLP
10. Análisis post-optimal

## 6. Conclusiones

La simulación realizada mediante GAMS y la implementada en *Aspen Batch Distillation* arrojaron resultados muy similares, lo que permite afirmar que la aproximación de la resolución simultánea ejecutada en GAMS en contra de la resolución secuencial desarrollada por *Aspen* arrojan los mismos resultados. La facilidad del enfoque de resolución para la obtención de resultados hace que en *Aspen* sea más rápido que en GAMS. Sin embargo, para la optimización hay una ventaja inherente en GAMS con respecto a *Aspen*.

La simulación del evaporador por lotes con el modelo algebraico diferencial de índice 2 implementando las restricciones de complementariedad presentó ventajas con respecto a no considerar dichas restricciones. Sin embargo, considerar la complementariedad no solucionó por completo el problema debido a la estructura del modelo algebraico diferencial de índice 2, por lo que se estudió cómo la complementariedad logra potenciar la obtención de resultados en el caso de tener un modelo de índice 1. Dada la fuerte implicación que tiene la reducción del índice, y manejar un modelo de índice 1, se obtuvieron resultados para el evaporador por lotes para todo el tiempo de operación. La complementariedad no se incluyó debido a que no fue necesario.

La conversión obtenida en el reactor por lotes y en el reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio fue de 20% y 40% de conversión del metil lactato en ácido láctico respectivamente. Dado el anterior resultado, se puede pensar que al aumentar las etapas de equilibrio y al incluir el fundamento de la destilación (flujo de reflujo) se mejora de manera apreciable la conversión de los reactivos a ácido láctico.

El modelo algebrao diferencial en índice 2 no presenta una inicialización consistente visualizada en todas las simulaciones realizadas con este modelo. Además se pudo ver que la utilización del modelo de índice 2 no permitió tener simulaciones en tiempos muy grandes de operación debido al aumento del error con el intervalo de integración. Por el contrario, el modelo algebrao diferencial de índice reducido a 1 presentó unos muy buenos resultados debido a la nueva estructura del modelo del evaporador que permite obtener el valor del flujo de vapor de una ecuación algebraica directamente. Las simulaciones realizadas con el modelo reducido logra mostrar que la inicialización si es consistente con los resultados obtenidos.

Con el estudio del reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio se buscaba realizar un análisis sobre cómo simular todo el tiempo de operación. La razón por la cual se debe hacer esto es la siguiente: en el momento de realizar alguna optimización, se puede tener una solución que puede no ser la mejor, en la medida en que al optimizar se buscará un óptimo (o por lo menos un punto factible) que no presente inestabilidades, aun cuando el problema requiera que la solución esté en dichas zonas inestables para obtener una mejor solución.

La simulación del reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio, del sistema de índice 2, presenta un valor al inicio del flujo de vapor no coherente, situación que se arregla con la reducción de índice. La inclusión de la velocidad de reacción en el modelo algebrao diferencial hace que en la primera media hora se presente ciertas fluctuaciones en el flujo de vapor, que tienen un implicación leve en las composiciones del líquido y del vapor.

La implementación de las restricciones de complementariedad en el modelo algebrao diferencial con reacción ayudó de manera significativa en la resolución del modelo, permitiendo llegar hasta el momento exacto en el que se agota por completo la mezcla de trabajo en el evaporador.

La cantidad de ácido láctico tiene su máximo alrededor de 3 horas, en donde según lo expresado por la literatura mediante expresiones heurísticas, se debe comenzar a recoger el flujo de vapor para obtener una cantidad de ácido láctico con la mayor pureza de toda la operación.

Se pudo evidenciar que ciertas variables, a lo largo de la simulación, pueden llegar a no tener ningún sentido real. El ejemplo es cuando algunos componentes han salido de la unidad, la temperatura reducida se sigue calculando y dado que la temperatura de la unidad siempre crece, se presenta que la temperatura reducida es mayor a 1, lo que haría que los límites impuestos a las variables no se cumplieran o restringieran la solución. Los anteriores límites se deben colocar para no incurrir en errores de evaluación de funciones tras el cálculo de la entalpía de vaporización, en donde se tiene en el denominador uno menos la temperatura reducida (Ec. 103).

Cabe mencionar que la importancia de la optimización, la cual fue utilizada como herramienta fundamental para la simulación en el sentido en que se relajaron las restricciones más complicante (generalmente asociada a la restricción que resulta de la reducción de índice), que finalmente fueron minimizadas dentro de la función objetivo.

Al realizar la simulación de la columna de destilación reactiva, la reacción se lleva a cabo en los primeros 30 minutos. Allí es donde se debería modificar las condiciones de operación para favorecer la permanencia de los reactivos y retirar de manera rápida los productos (el metanol al ser el componente más volátil es el primero en ser retirado). Con una estrategia de reflujo se pueda extraer la mayor cantidad de etanol, disminuyendo la cantidad de reactivos extraídos para aumentar la conversión a ácido láctico.

Al disminuir en un factor de 10 la potencia del rehervidor, se aumentó en un factor de 10 el tiempo de operación. Lo anterior hace pensar que una variable para la optimización importante será el tiempo de operación. Sin embargo, por cuestión de convergencia y estabilidad de la solución se deben prestar especial atención en el número de diferencias finitas que se fijen.

La conversión alcanzada en la columna de destilación por lotes reactiva fue de 57%. Se puede observar que la utilización de esta unidad permite obtener una conversión mayor a la observada con un reactor convencional (20%) y un reactor por lotes con salida de vapor en equilibrio (40%), lo que confirma una de las ventajas de mezclar funcionalidades en la misma unidad de procesos.

Los modelos MINLP para resolver problemas de diseño óptimo de columnas de destilación continuas ha sido ampliamente estudiada, sin embargo, pocos autores han aplicado estos conceptos para columnas de destilación por lotes reactiva.

## 7. Perspectivas

La inclusión de las ecuaciones hidrodinámicas, junto a ecuaciones derivadas de ciertas ecuaciones algebraicas, hacen que la estructura del conjunto de ecuaciones algebrao diferenciales se mejore (índice 1). Además se tiene la inclusión de nuevas variables de diseño de la columna de destilación por lotes reactiva. Así que sería una buena manera de arrancar una nueva investigación en este tema.

Para futuras investigaciones, se puede determinar la configuración de la columna de destilación por lotes idónea bajo un criterio económico dentro de un conjunto de configuraciones no convencionales que se han empezado a estudiar en la literatura. Además, tal y como lo reportan algunos autores, la validación experimental no ha sido ampliamente aplicada para sistemas reactivos en los cuales se implemente las condiciones de operación óptimas encontradas.

Al momento de hacer la optimización no se permite que el perfil de la variable manipulable tenga grandes cambios, para evitar la falta de suavidad en la respuesta. Sin embargo, esto perjudica negativamente el valor de la función objetivo (cualquiera que sea el criterio escogido), así que se podría restringir la continuidad de los perfiles de acuerdo a las limitaciones que se tengan tras su implementación en la vida real.

Sería interesante mirar que facilidades presenta la utilización de otro ambiente y lenguaje de programación que permita manejar este tipo de problemas más eficientemente. Debido a que en la literatura se implementa este problema en otros programas que permiten manejar de mejor manera las discontinuidades que se puedan presentar durante la ejecución del programa.

Tras la inclusión de las limitaciones hidráulicas en avanzados estudios se podría llegar a una optimización en tiempo real que permitiría tomar las mejores decisiones durante la operación de la columna en lo que tiene que ver con perturbaciones. Lo anterior se puede estudiar en conjunto con la aplicación de restricciones de complementariedad que de seguro será una buena alternativa sobre la cual abordar este problema. Finalmente se debe realizar un análisis post-optimal de todos los perfiles determinados y de la configuración óptima, además de probar con otras configuraciones de diseño diferentes de las obtenidas tras su optimización.

## 8. Apéndices

### Apéndice A. Sistemas Algebrao Diferenciales (DAE, *Differential Algebraic Equations*)

Los sistemas algebrao diferenciales son grupos de ecuaciones diferenciales restringidas en sus trayectorias por ecuaciones algebraicas. Dicho conjunto de ecuaciones se encuentra representado en su forma más general de la siguiente manera:

$$\Phi(y, \dot{y}, t) = 0 \quad (32)$$

Donde  $t$  es el tiempo,  $y(t) \in \mathcal{R}^n$  es el vector de variables de estado, y  $\dot{y} = dy/dt$  es la derivada de las variables de estado. Se asume que  $\Phi(y, \dot{y}, t) \in \mathcal{R}^n$  es continuamente diferenciable con respecto a todos los argumentos. [28]

La ecuación (1) incluye las ecuaciones diferenciales ordinarias del sistema:

$$\Phi(y, \dot{y}, t) = \dot{y} - f(y, t) = 0 \quad (33)$$

Una importante propiedad estructural del sistema es el índice. El índice es el mínimo número de veces que un sistema algebrao diferencial se debe derivar para obtener un sistema de solo ecuaciones diferenciales ordinarias [28].

### Formas de Hessenberg

#### Forma de Hessenberg índice 1

Los sistemas algebrao diferenciales de esta forma se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x, z) \\ 0 &= g(x, z) \end{aligned} \tag{34}$$

Donde  $x(t) \in \mathcal{R}^{n_x}$ ,  $z(t) \in \mathcal{R}^{n_z}$ , y se debe cumplir que el Jacobiano,  $g_z = \partial g / \partial z$ , sea invertible (no singular) a lo largo de toda la solución del sistema de ecuaciones algebrao diferenciales. En esta formulación,  $x$  son las variables diferenciales y  $z$  son las variables algebraicas [28].

Estos sistemas algebrao diferenciales índice 1 pueden ser reducidos a sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias derivando las ecuaciones algebraicas:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}g(x, z) &= g_x \dot{x} + g_z \dot{z} \\ g_x &= \frac{\partial g}{\partial x} \end{aligned}$$

Tomando en cuenta la consideración de que  $g_z = \partial g / \partial z$  es no singular, se tiene:

$$\dot{z} = -g_z^{-1} g_x \dot{x} = -g_z^{-1} g_x f \tag{35}$$

Que varía en función de  $z$  cuyo correcto valor es  $z^*$ .

$$g_y(y) f(y, z^*) = 0$$

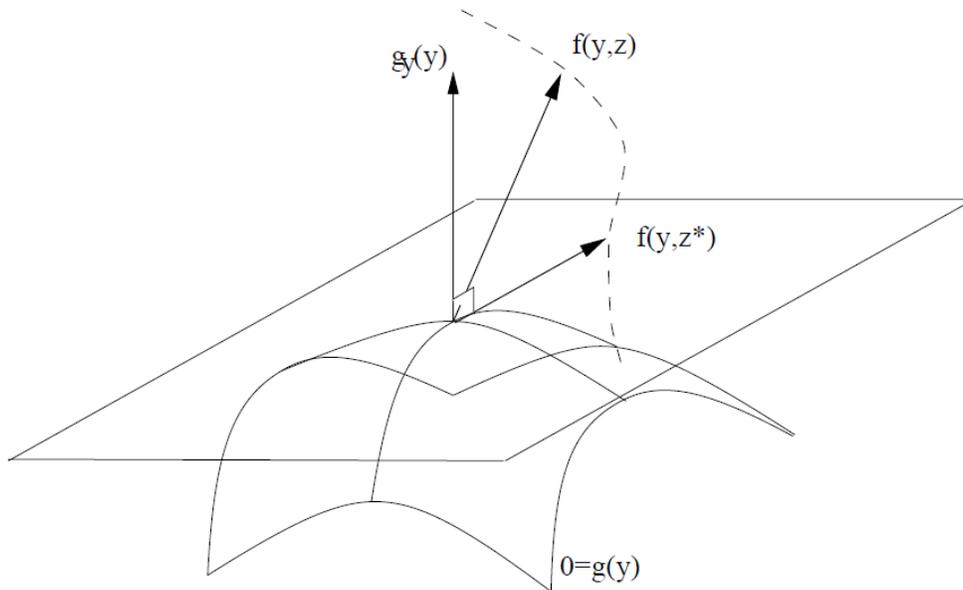


Ilustración 33. Representación gráfica de la reducción de índice [29]

Si  $z^*$  es único,  $g_y f_z$  es invertible. Si  $g_y f$  es únicamente función de  $y$ .

$$(g_y f)_y f = (g_{yy} f + g_y f_y) f = 0$$

### Forma de Hessenberg índice 2

Los sistemas algebrao diferenciales de esta forma pueden ser escritos como:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x, z) \\ 0 &= g(x) \end{aligned} \tag{36}$$

Donde  $x(t) \in \mathcal{R}^{n_x}$ ,  $z(t) \in \mathcal{R}^{n_z}$ , y se debe cumplir que la matriz,  $g_x f_z$  ( $f_z = \partial f / \partial z$ ), sea invertible (no singular) a lo largo de toda la solución del sistema de ecuaciones algebrao diferenciales [28].

Las ecuaciones diferenciales deben ser derivadas dos veces:

$$0 = g_x \dot{x} = g_x f$$

$$0 = (g_x f)_x \dot{x} + (g_x f)_z \dot{z} = (g_x f)_x f + \dot{z}$$

$$(g_x f)_x = \partial(g_x f) / \partial x$$

$$\dot{z} = -(g_x f_z)^{-1} (g_x f)_x f \tag{37}$$

### Rigidez de las ecuaciones diferenciales

De acuerdo a Hairer and Wanner (1996) [30] las ecuaciones diferenciales rígidas son sistemas en los cuales los métodos explícitos no trabajan bien (aquellos que calcula el estado de un sistema siguiente respecto al estado actual).

Las ecuaciones diferenciales rígidas típicamente tienen soluciones que incluyen rápidamente un decaimiento del término no estacionario. Lo métodos explícitos son ineficientes cuando se aplican a estos sistemas, debido a que para asegurar la estabilidad del método se requiere tamaños de paso pequeños para representar precisamente el término no estacionario aun cuando estos términos tienen una pequeña influencia en la solución en estado estacionario [28].

Los métodos explícitos son más fáciles de implementar en comparación con los métodos implícitos (se encuentra la solución resolviendo las ecuaciones que involucran el estado actual y el siguiente). Sin embargo, se puede ver que los métodos implícitos tienen mejores propiedades de estabilidad que los métodos explícitos lo que los lleva a ser más eficientes que los métodos explícitos cuando son aplicados a sistemas de ecuaciones diferenciales rígidos [28].

### Reducción de índice

Para las variables algebraicas ( $z$  y  $u$ ), el orden del error local disminuye en la medida en que el índice incrementa. Se puede asegurar entonces que el gasto computacional aumenta al resolver sistemas algebrao diferenciales aumentando el índice. Los sistemas de índice superior requieren un esfuerzo computacional mayor para lograr una solución precisa para las variables algebraicas, en donde un tamaño de paso más pequeño es requerido [28].

Debido a esta reducción de orden en el error local, es deseable reformular un sistema algebrao diferencial de índice superior en un sistema algebrao diferencial de índice inferior. Desafortunadamente, la técnica de reducción de índice no siempre lleva a resultados numéricos satisfactorios. La principal razón para el pobre rendimiento de esas reducciones de índice de sistemas algebrao diferenciales son que no explícitamente se satisface la restricción  $g(x) = 0$ . Como resultado, las soluciones numéricas tienden a alejarse de esta restricción en la medida que la variable temporal aumente [28].

### Condiciones iniciales consistentes

Una integración numérica exitosa de los sistemas de ecuaciones algebrao diferenciales requiere que se tenga unas condiciones iniciales consistentes. Los sistemas índice 1 requieren una inicialización consistente  $x_0, y_0$  que satisface  $g(x_0, y_0) = 0$ . Para los sistemas índice 2, la inicialización es consistente si se cumple con las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned}g(x_0) &= 0 \\g_x(x_0)f(x_0, y_0) &= 0\end{aligned}$$

### Problema de desvío de la solución ("drift off")

Debido a la implicación de derivar algunas ecuaciones algebraicas, esto implica en ciertos casos la pérdida de información importante. Además a esto, tras remplazar las ecuaciones algebraicas originales por las obtenidas, no se puede asegurar de ninguna manera que las restricciones originales sean satisfechas. El hecho de que no se cumplan las restricciones originales, usualmente, se encuentra relacionado con errores de redondeo, dada la estructura de las ecuaciones.

Al querer evaluar lo siguiente:

$$x(0)^2 + y(0)^2 = 1$$

El problema va a presentar una perturbación en la solución:

$$x(t)^2 + y(t)^2 = 1 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 t + \varepsilon_3 t^2$$

En ocasiones debido a los errores de redondeo y a la propagación del error, las restricciones algebraicas, al igual que las restricciones ocultas pueden no ser satisfechas durante la integración. Los métodos de proyección solucionan ese efecto negativo proyectando la solución numéricamente sobre las restricciones. Para intervalos cortos. Para intervalos cortos de integración, se tiene efectos de desplazamiento de la solución moderados [31].

El índice de perturbación, mide la estabilidad del sistema algebrao diferencial. Con el aumento del índice de perturbación, el sistema de ecuaciones incrementará su mal condicionamiento. Así, aunque las perturbaciones a las que el sistema sea sometida sean pequeñas, se presentarán desviaciones grandes de la solución [32].

Para evitar los problemas de mal condicionamiento, es posible reducir el índice remplazando las restricciones algebraicas por sus derivadas. El inconveniente de este enfoque de reducción de índice es que los métodos de integración sufren un denominado "*drift-off effect*" o desvío de la solución real. Debido al esquema de integración numérica, si se aplica a un sistema algebrao diferencial con índice reducido, solamente obedece ciertas restricciones ocultas a cierto nivel, la solución numérica no satisface las restricciones de mayor nivel y puede ser observado que la magnitud de las violaciones incrementa con el tiempo  $t$ . De allí la solución numérica se desvía fuera de las restricciones despreciadas, aun cuando la solución inicial es consistente. Especialmente con largos intervalos de tiempo, la solución numérica puede desviarse sustancialmente de la solución original del sistema algebrao-diferencial [32].

Una opción para evitar este inconveniente es desarrollar un paso de proyección sobre las restricciones despreciadas luego de cada paso de integración logrado del sistema de índice reducido [33][34]. Otra aproximación es estabilizar el problema de índice reducido adicionando restricciones despreciables para el sistema mencionado. El sistema resultante se encontrará de cierta manera sobre-determinado, para ello se reportan en la literatura métodos de integración numérica adaptados [35][36].

## Apéndice B. Planteamiento del problema de optimización para la destilación por lotes reactiva

Un problema de optimización dinámica se puede representar simplificaciones de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 & \min_u \int_0^{t_f} \Phi(z(t), u(t), t) dt \\
 & \text{s. a. } \frac{dz}{dt} = f(z(t), u(t), t) \\
 & \quad g(z, u) = 0 \\
 & \quad z_{LB} \leq z(t) \leq z_{UB} \\
 & \quad u_{LB} \leq u(t) \leq u_{UB}
 \end{aligned} \tag{38}$$

Donde  $\Phi(\cdot)$  es la función objetivo,  $z(t)$  es el vector de variables de estado,  $u(t)$  es el vector de variables de control,  $f(\cdot)$  son las expresiones de las ecuaciones diferenciales,  $g(t)$  son las restricciones de igualdad,  $z_{LB}$  y  $z_{UB}$  son los límites inferior y superior de las variables de estado, y  $u_{LB}$  y  $u_{UB}$  son los límites inferior y superior de las variables de control.

Para realizar la transcripción directa del problema original a un conjunto de ecuaciones algebraicas, se usa la aproximación de la derivada a ciertos términos que representan el ajuste de las trayectorias de las variables. En este estudio se usa los polinomios de Lagrange, con puntos de Gauss-Radau (3 puntos):

$$\begin{aligned}
 & \min_u \sum_{i \in N} \sum_{j \in K} \Phi(z_{i,j}, u_{i,j}, t) \\
 & \text{s. a. } h_i f(z_{i,j}, u_{i,j}) = \sum_{j \in K} \dot{l}_j(\tau_k) z_{i,j} \quad \forall i \in N \\
 & z_{i+1,0} = \sum_{j \in K} l_j(1) z_{N,j} \quad i \in \{1, \dots, N-1\} \\
 & z_f = \sum_{j \in K} l_j(1) z_{N,j} \\
 & z_{1,0} = z(t_0) \\
 & g(z_{i,j}, u_{i,j}) = 0
 \end{aligned} \tag{39}$$

Donde  $\Phi$  es la función objetivo,  $z_{i,j}$  y  $u_{i,j}$  son el vector de variables de estado y el vector de variables de control de la diferencia finita  $i$  en el punto de colocación  $j$ .  $h_i$  es el la distancia entre la diferencia finita  $i$  y la  $i+1$ .  $\dot{l}_j(\tau_k)$  y  $l_j(\tau_k)$  son la derivada del polinomio de Lagrange y el polinomio de Lagrange evaluado en el valor de la variable independiente correspondiente al punto de colocación  $k$ .

La alta no linealidad en el modelo dinámico de esta operación, hace que la inicialización deba realizarse cuidadosamente si se espera tener una buena convergencia. Para el caso de la columna de destilación por lotes reactiva, la inicialización se realiza simulando el equipo en estado estable operando a reflujo total.

Un problema de optimización considera tres elementos fundamentales: variables de optimización (decisión), función objetivo y restricciones:

### *Variables de optimización*

Las variables de decisión en un problema de optimización comprenden las de estado y las de control. Normalmente las variables de control que se manejan en la literatura son: la potencia del rehervidor, el tiempo de operación y la relación de reflujo. Las variables de estado, corresponden al modelo de la columna y se pueden clasificar en variables de diseño y variables de operación. Para el caso de la columna la única variable de diseño es el número de etapas. Las variables de operación consideran el flujo de vapor, el flujo de líquido, las composiciones de los flujos y las entalpías de los flujos. Es importante observar que estas variables se encuentran además dentro del modelo en la columna, en las ecuaciones hidrodinámicas (Ver apéndice B).

### *Función objetivo*

Múltiples funciones presenta la literatura para optimizar este tipo de columnas:

- Maximización del destilado [12]

$$\max \int_{t_0}^{t_f} D(\tau) d\tau \quad (40)$$

- Minimización del tiempo de operación [18]

$$\min t_f \quad (41)$$

- Maximización de la conversión [11], [16], [24]

$$\max X_{reactivo}$$

$$X_{reactivo} = \frac{M(t_0)x_{reactivo} - \int_{t_0}^{t_f} D(\tau)x_{reactivo} d\tau}{M(t_0)x_{reactivo}} \quad (42)$$

- Minimización de la energía consumida [2]

$$\min \int_{t_0}^{t_f} QB(\tau) d\tau \quad (43)$$

- Maximización del beneficio [15]

$$\max \text{Beneficios} \quad (44)$$

Los beneficios son obtenidos teniendo en cuenta los ingresos por los productos, los costos de las materias primas, los costos operacionales y los costos anualizados de capital.

$$\text{Beneficios} = \left( \frac{\sum_{i=0}^{N_c} C_i F_i(t_f) - C_{alimento} F_{alimento}}{t_f + t_s} \right) T_A - AOC - ACC \quad (45)$$

Donde  $t_f$  es el tiempo final de operación,  $t_s$  es el tiempo de preparación de la operación y  $T_A$  es el tiempo total disponible para operación por año. El costo de la instalación de los equipos se calculan con las correlaciones de Guthrie que incluyen el costo de instalación de la coraza de la columna [15]:

$$C_{sh} = C_{sh,BC} \left( \frac{N}{N_{BC}} \right)^{0.862} \left( \frac{D}{D_{BC}} \right)^{1.066} \quad (46)$$

Donde  $N$  es el número de platos,  $D$  es el diámetro de la columna. El subíndice BC se refiere al caso base de la columna calculada mediante correlaciones empíricas. Suponiendo que el diámetro de la columna varía proporcional a la raíz cuadrada del flujo de vapor promedio de la columna, se obtiene la siguiente relación [15]:

$$C_{sh} = C_{sh,BC} \left( \frac{N}{N_{BC}} \right)^{0.802} \left( \frac{V}{V_{BC}} \right)^{0.533} \quad (47)$$

A parte de la coraza de la columna, el rehervidor y el condensador también contribuyen significativamente a los costos de instalación. El costo anualizado de instalación de un intercambiador de calor puede ser expresado así:

$$C_{ex} = C_{ex,BC} \left( \frac{V}{V_{BC}} \right)^{0.65} \quad (48)$$

El costo de operación principal está atribuido a los servicios.

$$C_{uty} = C_{uty,BC} \left( \frac{V}{V_{BC}} \right) \quad (49)$$

Sin embargo, las ecuaciones anteriores pueden simplificadas:

$$C_{sh} = K_1 N^{0.802} V^{0.533} \quad (50)$$

$$C_{ex} = K_2 V^{0.65} \quad (51)$$

$$C_{uty} = K_3 V \quad (52)$$

Los valores de los coeficientes  $K_1$ ,  $K_2$ , y  $K_3$  pueden ser calculadas de acuerdo con el caso base de la columna:

$$K_1 = \frac{C_{sh,BC}}{N_{BC}^{0.802} V_{BC}^{0.533}} \quad (53)$$

$$K_2 = \frac{C_{ex,BC}}{V_{BC}^{0.65}} \quad (54)$$

$$K_3 = \frac{C_{uty,BC}}{V_{BC}} \quad (55)$$

$$N_b = \frac{T_A}{t_f + t_s} \quad (56)$$

$N_b$  es el número de producidos por año.

$$AOC = C_{uty} \quad (57)$$

$$ACC = C_{sh} + C_{ex} \quad (58)$$

La función objetivo se escribe de la siguiente manera:

$$\text{Beneficios} = \left( \sum_{i=0}^{N_C} C_i F_i(t_f) - C_{alimento} F_{alimento} \right) N_b - K_3 V - (K_1 N^{0.802} V^{0.533} + K_2 V^{0.65}) \quad (59)$$

En la ecuación anterior se combina la maximización de la producción de destilado y el mínimo tiempo de operación comúnmente usado para optimizar el control óptimo a un tamaño de columna fijo [15].

*Restricciones:*

*De igualdad*

En las restricciones de igualdad se tiene el modelo algebrao diferencial mencionado anteriormente, considerando además la ecuación de reducción de índice (Apéndice D) y las ecuaciones hidrodinámicas sobre las que se hace mención en el Apéndice E.

*De desigualdad*

En las restricciones de desigualdad se tiene una restricción de pureza:

$$\frac{\int_{t_0}^{t_f} x_{D,mian} D(\tau) d\tau}{\int_{t_0}^{t_f} D(\tau) d\tau} \geq \% \text{ Pureza} \quad (60)$$

## Apéndice C. Restricciones de complementariedad

Tradicionalmente los problemas en los que se desea simular decisiones discretas, se manejaban a través de lógica (condiciones IF-THEN). Sin embargo, como medio de trabajo para la optimización, esto no está bien soportado para problemas complejos y no estructurados[27].

El enfoque de utilizar ambientes orientados a ecuaciones (como GAMS) hace que las decisiones discretas deban ser tratadas de manera diferente. Introducir lógica en las ecuaciones no es deseable, debido a que conlleva a relaciones no suaves que usualmente resulta en una divergencia de los algoritmos de solución o en una convergencia a soluciones en puntos no físicos.

Las restricciones de complementariedad son generalmente incluidas para representar decisiones discretas. Pueden manejar más eficientemente las variables enteras que una formulación MINLP [27]. Particularmente, para sistemas muy grandes con varias decisiones discretas, tales como sistemas dinámicos con cambios en cualquier momento en el tiempo.

Para este estudio se utilizó una transcripción directa, o colocación ortogonal, para manejar el tratamiento de las ecuaciones diferenciales. Esta estrategia de discretizar y luego optimizar incorpora además diferencias finitas movibles para monitorear la localización de las características de las zonas no suaves de la solución.

La complementariedad es una relación entre dos variables donde o una (o ambas) deben encontrarse en su límite. Las complementariedades son particularmente útiles en optimización siempre que se desee usar un modelo de disyunciones sin usar variables binarias [27]. Por otro lado, la inclusión de restricciones de complementariedad introduce una no convexidad inherente en el problema al igual que dependencia lineal de las restricciones activas en todos los puntos factibles.

Sean  $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^{n_1}$ ,  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^{n_2}$  y sean  $g: \mathbb{R}^{n_1} \times \mathbb{R}^{n_2} \rightarrow \mathbb{R}^{n_1}$ ,  $f: \mathbb{R}^{n_1} \times \mathbb{R}^{n_2} \rightarrow \mathbb{R}^{n_2}$  dos vectores de funciones y la notación  $0 \leq \mathbf{x} \perp \mathbf{y} \geq 0$  implica que  $\mathbf{x}$  es ortogonal a  $\mathbf{y}$  y cada componente de cada vector son positivos. Un problema con restricciones de equilibrio (MPEC, "Model Programming with Equilibrium Constraints") generalmente está definido de la siguiente manera[37]:

$$\begin{aligned} & \min_{\mathbf{u} \in \mathbb{R}^{n_1}, \mathbf{v} \in \mathbb{R}^{n_2}} f(\mathbf{u}, \mathbf{v}) \\ & \text{s. a. } (\mathbf{u}, \mathbf{v}) \in \mathbf{Z} \\ & \mathbf{v} \text{ Resuelve MPC}(g(\mathbf{u}, \cdot), \mathbf{B}) \end{aligned} \quad (61)$$

Donde  $f$  es la función objetivo,  $\mathbf{Z} \subseteq \mathbb{R}^{n_1+n_2}$  es un conjunto no vacío de conjunto cerrado.  $\mathbf{v}$  es una solución para el problema MPC definido por una función  $g$  y un conjunto de límites  $\mathbf{B}$ .

El problema de complementariedad consiste en encontrar  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$  que satisfaga:

$$g(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = 0 \quad (62)$$

Donde  $\mathbf{u}$  es libre.

$$0 \leq \mathbf{v} \perp f(\mathbf{u}, \mathbf{v}) \geq 0 \quad (63)$$

De manera general se puede describir el problema como:

$$\min f(\mathbf{z}) \quad (64)$$

$$\begin{aligned} \text{s. a. } & h(z) = 0 \\ & g(z) \geq 0 \\ & 0 \leq z_1 \perp z_2 \geq 0 \end{aligned}$$

Para hacer un problema MPEC manejable, usualmente este es reformulado y resuelto de diferentes maneras. Como se describe en [27], la clasificación puede ser hecha dentro de métodos de relajación o métodos de penalización de la función objetivo. En los métodos de relajación se reformulan las restricciones de complementariedad como un conjunto de restricciones de igualdad o desigualdad relajadas con un parámetro  $\eta > 0$ .

Por otro lado, se tiene la formulación por penalización de la función objetivo:

$$\begin{aligned} \min & f(\mathbf{z}) + \rho z_1^T z_2 \\ \text{s. a. } & h(\mathbf{z}) = 0 \\ & g(\mathbf{z}) \geq 0 \\ & z_1, z_2 \geq 0 \end{aligned} \tag{65}$$

En esta formulación la complementariedad se encuentra en la función objetivo. Ciertas propiedades mencionadas en [27] indican que una estrategia de solución basada en penalización lleva a un punto estacionario para valores de penalización suficientemente grandes.

## Apéndice D. Modelo del reactor por lotes con salida de vapor y reducción de índice

### Apéndice D1. Modelo del reactor por lotes con salida de vapor de índice 2

A continuación se presenta el modelo del evaporador por lotes (ilustración 34) en donde se tiene

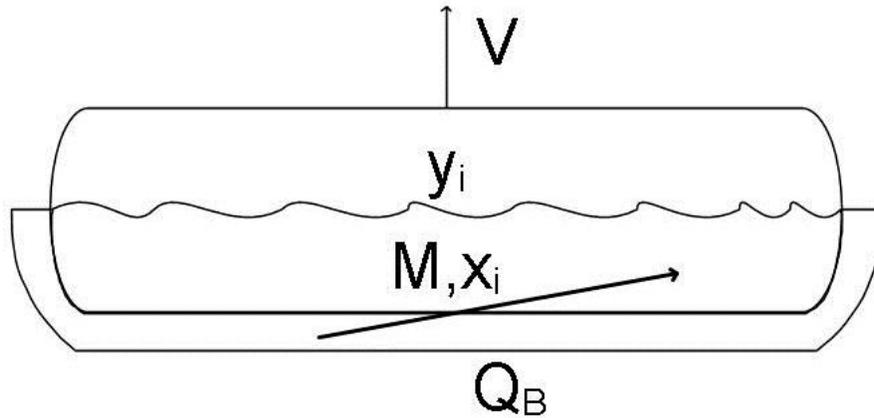


Ilustración 34. Esquema del evaporador por lotes

$$\frac{dM}{dt} = -V + \Delta nM \tag{66}$$

$$\frac{d(x_i M)}{dt} = -V y_i + r_i M = M \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dM}{dt} \quad i \in C$$

$$\frac{dx_i}{dt} = -\frac{V}{M} (y_i - x_i) + r_i - \Delta n x_i \quad i \in C \tag{67}$$

$$\frac{d(h^l M)}{dt} = M \frac{dh^l}{dt} + h^l \frac{dM}{dt} = -V h^v + Q$$

$$\frac{dh^l}{dt} = -\frac{V}{M} (h^v - h^l) + Q \tag{68}$$

$$\sum_{i \in \mathcal{C}} y_i - \sum_{i \in \mathcal{C}} x_i = 0 \quad (69)$$

$$y_i = k_i x_i \quad i \in \mathcal{C} \quad (70)$$

$$r_i = v_i r \quad (71)$$

$$\Delta n = \sum_{i \in \mathcal{C}} v_i r \quad (72)$$

## Apéndice D2. Reducción de índice

Dado que el flujo de vapor que abandona el evaporador no se encuentra presente en ninguna de las ecuaciones algebraicas del sistema anteriormente mostrado, se procede a generar una ecuación algebraica adicional que contenga esta variable ( $V$ ).

La ecuación escogida para la reducción es la siguiente:

$$\sum_{i \in \mathcal{C}} y_j - \sum_{i \in \mathcal{C}} x_i = 0 \quad (73)$$

Al derivar la ecuación se obtiene:

$$\sum_{i \in \mathcal{C}} \left( \frac{dx_i}{dt} (k_i - 1) + x_i \frac{dk_i}{dt} \right) = 0 \quad (74)$$

Dado que:

$$k_i = \frac{P_i^{sat} \gamma_i}{P} \quad (75)$$

Se tiene que la derivada de la relación de equilibrio con respecto al tiempo está determinada por la siguiente ecuación, de acuerdo a la aplicación de la regla de la cadena [13].

$$\frac{dk_i}{dt} = \frac{\partial k_i}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \sum_{j \in \mathcal{C}} \left( \frac{\partial k_i}{\partial x_j} \frac{dx_j}{dt} \right) \quad (76)$$

El término de la derivada de la relación de equilibrio con respecto a la temperatura está determinada por:

$$\frac{\partial k_i}{\partial T} = \frac{1}{P} \left( P_i^{sat} \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} + \gamma_i \frac{\partial P_i^{sat}}{\partial T} \right) \quad (77)$$

El término de la derivada de la presión de saturación con respecto a la temperatura se presenta a continuación:

$$\frac{\partial \ln P_i^{sat}}{\partial T} = \frac{1}{P_i^{sat}} \frac{\partial P_i^{sat}}{\partial T} \quad (78)$$

$$\frac{\partial \ln P_i^{sat}}{\partial T} = \frac{B \ln 10}{(T[K] + C)^2} \quad (79)$$

Ahora para terminar la variación de los coeficientes de fugacidad del componente  $i$  con respecto a la temperatura se tiene la siguiente expresión derivada del modelo UNIQUAC.

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \quad (80)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = -\frac{q_i^p}{\sum_{j \in C} \theta_j^p \tau_{j,i}} \frac{\sum_{j \in C} \theta_j^p \tau_{j,i} u_{j,i}}{T^2} - \frac{q_i^p}{T^2} \sum_{j \in C} \frac{\theta_j^p \tau_{i,j} u_{i,j} \sum_{k \in C} \theta_k^p \tau_{k,j} - \theta_j^p \tau_{i,j} \sum_{k \in C} \theta_k^p \tau_{k,j} u_{k,j}}{(\sum_{k \in C} \theta_k^p \tau_{k,j})^2} \quad (81)$$

En este punto lo único que falta por determinar es la variación de la relación de equilibrio del componente  $i$  con respecto a cada una de las composiciones de líquido del componente  $j$ .

$$\frac{\partial k_i}{\partial x_j} = \frac{P_i^{sat}}{P} \frac{d\gamma_i}{dx_j} \quad (82)$$

La derivada del coeficiente de actividad del componente  $i$  con respecto a cada una de las composiciones en el líquido  $j$  es igual a:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} = \frac{1}{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dx_j} \quad (83)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} = & \frac{-r_j}{\sum_{k \in C} r_k x_k} + 5q_i \left[ \frac{r_j}{\sum_{k \in C} r_k x_k} - \frac{q_j}{\sum_{k \in C} q_k x_k} \right] + \frac{r_i r_j}{(\sum_{k \in C} r_k x_k)^2} \sum_{m \in C} x_m l_m - \frac{r_i l_j}{\sum_{k \in C} r_k x_k} \\ & - q_i^p \left[ \frac{q_j^p}{\sum_{m \in C} \theta_m^p \tau_{m,i}} \left\{ \frac{\tau_{j,i} \sum_{k \in C} q_k^p x_k - \sum_{m \in C} x_m q_m^p \tau_{m,i}}{(\sum_{k \in C} q_k^p x_k)^2} \right\} \right] \\ & - q_i^p \left[ \frac{\tau_{i,j} q_j^p \sum_{k \in C} \tau_{k,j} q_k^p x_k - (q_j^p)^2 x_j \tau_{i,j}}{(\sum_{k \in C} \tau_{k,j} q_k^p x_k)^2} \right] \\ & + \sum_{m: \{m \in C | m \neq j\}} \left\{ \frac{q_m^p x_m \tau_{i,m}}{(\sum_{k \in C} \tau_{k,m} q_k^p x_k)^2} \right\} (-\tau_{j,m} q_j^p) \end{aligned} \quad (84)$$

El modelo del evaporador por lotes índice 1, se obtiene tomando en cuenta el balance global,  $NC - 1$  balances parciales (nótese que para dar ingreso a la nueva ecuación algebraica se elimina una ecuación diferencial), balance de energía, sumatoria y  $NC$  relaciones de equilibrio.

## Apéndice E. Ecuaciones hidrodinámicas

El problema para las columnas de destilación por lotes es más complicado que en la destilación continua debido a su inherente naturaleza no estacionaria. Las relaciones hidráulicas son función de las composiciones, los flujos de vapor y de líquido que varían con respecto al tiempo [38]. Los flujos de vapor pueden decrecer significativamente durante la operación, por lo que se debe implementar una estrategia en el rehervidor que permita compensar estos cambios [38].

En el trabajo presentado por Elgue et al. [39] se presentan ciertas correlaciones para calcular el flujo de líquido de acuerdo a las características de la columna (plato) y un modelo simplificado de la caída de presión.

### Modelo de la retención

Formulación simplificada

$$M_j = \frac{ah_w}{\hat{v}_j} \quad (85)$$

Donde  $M_j$  es la retención de líquido en el plato [mol].  $a$  es el área del plato [ $m^2$ ].  $h_w$  es la altura del vertedero [m].  $\hat{v}_j$  es el volumen molar [ $m^3/mol$ ].

*Formula de Francis*

$$M_j = \frac{\rho_j}{m_j} a \left[ h_w + 1.41 \left( \frac{L_j m_j}{\sqrt{g \rho_j} l_w} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (86)$$

Donde  $l_w$  es la altura del vertedero [m].  $\rho_j$  es la densidad [ $kg/m^3$ ].  $m_j$  es la masa de líquido [kg].  $g$  es la constante universal de los gases [ $J/mol.K$ ].  $L_j$  es el flujo de líquido [ $mol/s$ ].

### **Modelo de caída de presión**

*Formulación simple*

$$\Delta P = \text{constante} \quad (87)$$

*Formulación relacionada con la geometría del plato*

$$\Delta P = \beta V^2 \quad (88)$$

Donde  $\beta$  es una constante relacionada con las características físicas del plato.  $V$  es el flujo de vapor [ $mol/s$ ].

### **Apéndice E1. Limitaciones hidráulicas**

La temperatura y presión de operación de la columna son determinadas por las temperaturas de los servicios disponibles, la temperatura de ebullición de la mezcla, de la pureza deseada. El material de construcción de la columna y el espesor de las paredes del tanque deben ser determinadas con la temperatura de operación en conjunto con las propiedades de corrosión de la mezcla [40].

La altura de la columna depende principalmente del número de etapas, mientras que el diámetro de la columna depende principalmente de los flujos internos de líquido y de vapor. El tamaño de los intercambiadores de calor y los flujos de servicios dependen en primera medida de la carga de vapor promedio a lo largo de la columna [40].

Entender la hidrodinámica asociada a la altura del líquido en los platos es central para el diseño y operación óptima de las columnas de destilación en general [40]. Dentro de su determinación se tiene una influencia de la caída de presión, la eficiencia del plato, las condiciones de mezclado, los límites de operación y regímenes de flujo en los platos.

Hay rangos limitados de flujos de vapor y líquido sobre los cuales una columna de destilación puede operar. De hecho, las correlaciones de eficiencia como las de O'Connell son desarrolladas para casos en los cuales los flujos de la columna son estables [40]. En la siguiente ilustración se observa la región de operabilidad para una columna de destilación. La mayor limitante para el diseño es generalmente la velocidad del flujo de vapor, además de los límites de lloriqueo, secado e inundación.



Ilustración 35. Regiones de operabilidad de acuerdo a la velocidad del vapor y del líquido

En el trabajo presentado por Simon et al. [41] se realiza la selección óptima del tanque del rehervidor, las tuberías de conexión teniendo en cuenta las restricciones del aumento de líquido en el rehervidor, la inundación en la columna y en las tuberías. Los diámetros de la tubería y las especificaciones de la columna son restringidos por las condiciones de inundación. Adicionalmente, se tiene límites de flujo de vapor para evitar el secado y generar diseños de columnas de destilación en regiones operacionalmente factibles.

El problema del diseño considerando limitaciones hidráulicas se resume a determinar la estructura de la columna de destilación por lotes, el número de etapas y la carga de vapor promedio a lo largo de la columna. Esta última debe estar delimitada por una serie de velocidades máximas y mínimas dentro de la columna para garantizar la operación de la columna en zonas estables. El factor limitante del máximo flujo de vapor es la caída de presión y las condiciones de inundación. El límite inferior del flujo de vapor está determinado por las condiciones de secado y lloriqueo.

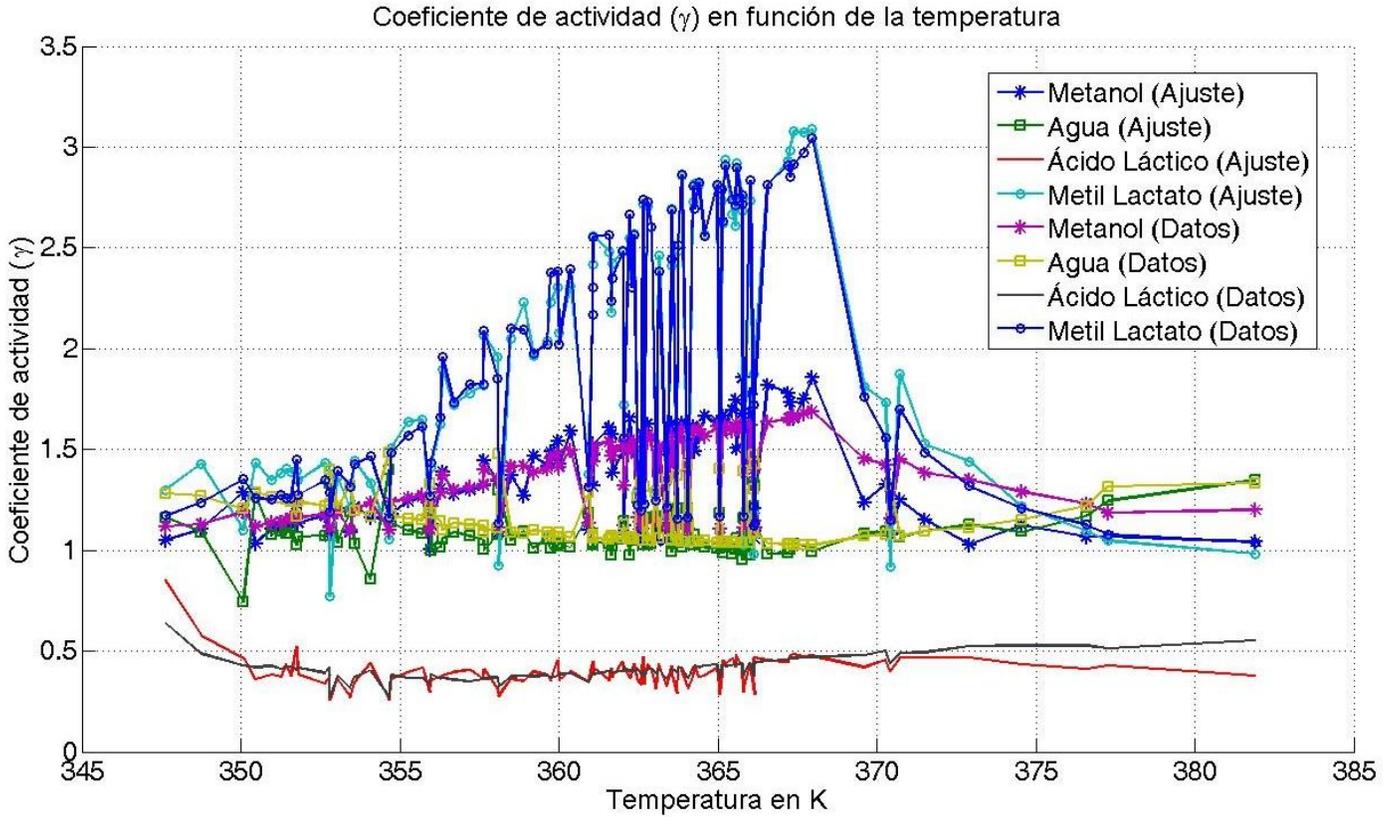
La inundación es detectada por un aumento brusco en la presión diferencial y en una disminución significativa en la eficiencia de separación [41]. El lloriqueo en la columna de destilación por lotes ocurre cuando el líquido presente por encima del plato excede la caída de presión que es mantenida por el líquido del plato. Durante las condiciones de lloriqueo, el flujo de líquido a través de las perforaciones del plato es tal, que la columna se bloqueará y tendrá que ser reiniciada.

La velocidad del vapor depende de las propiedades de la mezcla, las condiciones e operación, el área disponible para fluir, las cuales determinan el diámetro de la columna. Doherty et al. [40] presenta ciertas relaciones simples basadas en el hecho de que la limitante de la inundación está básicamente fijada por la energía cinética promedio del flujo de vapor. Dado lo anterior se determina el factor  $F$ :

$$F = u\sqrt{\rho_u} \tag{89}$$

Este factor  $F$  es función de la velocidad superficial del vapor y  $\rho_u$  es la densidad del vapor. El factor  $F$  tendrá un límite inferior y un límite superior definidos por las restricciones de lloriqueo e inundación, respectivamente. Para determinar los valores límites del factor  $F$ , en las siguientes referencias se encuentran procedimientos para calcularlas [41][40].

**Apéndice F. Ecuaciones para el cálculo de las propiedades**  
**Apéndice F1. Modelo UNIQUAC**



*Ilustración 36. Coeficientes de actividad en función de la temperatura, datos experimentales y predicciones del modelo*

Las ecuaciones del modelo UNIQUAC multicomponente fueron extraídos de Praunitz [42].

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j \in C} x_j l_j - q_i^p \ln \left( \sum_{j \in C} \theta_j^p \tau_{j,i} \right) + q_i^p - q_i^p \sum_{j \in C} \frac{\theta_j^p \tau_{i,j}}{\sum_{k \in C} \theta_k^p \tau_{k,j}} \quad (90)$$

Donde  $\Phi_i$  está definido como:

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j \in C} r_j x_j} \quad (91)$$

Y  $\theta_i$  es:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j \in C} q_j x_j} \quad (92)$$

$$\theta_i^p = \frac{q_i^p x_i}{\sum_{j \in C} q_j^p x_j} \quad (93)$$

En donde  $\tau_{i,j}$  viene dado por la siguiente expresión:

$$\tau_{i,j} = \exp \left( -\frac{u_{i,j}}{T} \right) \quad (94)$$

Y  $l_i$  es:

$$l_i = 5(r_i - q_i)(r_i - 1) \quad (95)$$

Tabla 8. Valores de interacción binaria del modelo UNIQUAC ( $u_{i,j}$ )

	Metil Lactato (1)	Agua (2)	Ácido Láctico (3)	Metanol (4)
Metil Lactato (1)	0	325.31	367.14	-164.4
Agua (2)	-20.05	0	-84.8	325
Ácido Láctico (3)	-302.09	-23.1	0	17.14
Metanol (4)	866.66	-192.6	322.59	0

## Apéndice F2. Volumen de líquido (Modelo de Rackett)

Para el cálculo del volumen de líquido para la mezcla multicomponente, se hace mediante la ecuación de Rackett [42].

$$k_{i,j} = 1 - 8 \frac{\sqrt{V_{C,i}V_{C,j}}}{\sqrt[3]{V_{C,i}^{\frac{1}{3}}V_{C,j}^{\frac{1}{3}}}} \quad (96)$$

Luego se calcula un volumen crítico de mezcla:

$$V_{C,M} = \sum_{j \in C} x_j V_{C,j} \quad (97)$$

Posteriormente, se determina la temperatura crítica de la mezcla mediante la siguiente expresión:

$$T_{C,M} = \sum_{i \in C} \sum_{j \in C} x_j x_i V_{C,i} V_{C,j} \sqrt{T_{C,i} T_{C,j}} \left( \frac{1 - k_{i,j}}{V_{C,M}^2} \right) \quad (98)$$

Una vez se cuenta con la temperatura crítica de la mezcla, se procede a calcular la temperatura reducida:

$$T_r = \frac{T}{T_{C,M}} \quad (99)$$

La relación  $T_C/P_C$  para la mezcla se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{T_{C,M}}{P_{C,M}} = \sum_{j \in C} x_j \left( \frac{T_{C,j}}{P_{C,j}} \right) \quad (100)$$

Por último se debe determinar el factor de compresibilidad  $Z$  crítico de la mezcla:

$$Z_C = \sum_{j \in C} x_j Z_{C,j} \quad (101)$$

Finalmente, la expresión con la que se determina el volumen molar de la mezcla es:

$$V = R \left( \frac{T_{C,M}}{P_{C,M}} \right) \left( Z_M^{1+(1-T_r)^{\frac{2}{7}}} \right) \quad (102)$$

### Apéndice F3. Cálculo de las entalpías de líquido, de vapor y de vaporización ( $h_{i,j}^L, h_{i,j}^V, \Delta h_i^{vap}$ )

$$h_{i,V} = R \left( \sum_{k \in \text{Coeff}} \frac{p_{k,i}(T^k - T_{ref}^k)}{k} \right) + \Delta H_i^0 \quad (103)$$

$$\lambda_i(T) = \lambda_i(T_{ref}) \left( \frac{1 - T_{r,i}}{1 - T_{r,ref,i}} \right)^{0.38} \quad (104)$$

$$h_i^L = h_i^V - \lambda_i(T) \quad (105)$$

$$h^L(T) = \sum_{j \in C} x_j h_j^L(T) \quad (106)$$

$$h^V(T) = \sum_{i \in C} y_i h_i^V(T) \quad (107)$$

Tabla 9. Coeficientes para el cálculo del  $C_p$  [42][3]

Coeff	Metil Lactato (1)	Agua (2)	Ácido Láctico (3)	Metanol (4)
$p_{1,i}$	4.9335	4.395	4.71025	4.714
$p_{2,i}$	0.0345	-4.186e-3	0.02651	-6.986e-3
$p_{3,i}$	0	1.405e-5	0	4.211e-5
$p_{4,i}$	0	-1.564e-8	0	-4.443e-8
$p_{5,i}$	0	0.632e-11	0	1.535e-11

Tabla 10. Entalpías estándar de los componentes involucrados en la reacción

Componente	$\Delta H^\circ$ [J/mol]
Metil Lactato	-594300
Agua	-241810
Ácido Láctico	-599600
Metanol	-200940

### Apéndice G. Especificaciones del computador

El computador es un OPTIPLEX 780, con Windows 7 Enterprise. El procesador es un Intel(R) Core(TM) i5-2500S CPU @ 2.70 GHz con una memoria RAM de 8 GB. El sistema operativo es de 64 bits.

### Apéndice H. Nomenclatura

#### Superíndice

$l$ : Fase líquida

$v$ : Fase vapor

#### Subíndices

$C$ : Condensador

$B$ : Rehervidor

$j$ : Etapa de separación (plato)

$i$ : Componente

## Variables

$N_i$ : Número de moles que permanecen en el reactor del componente  $i$ . ( $kmol$ )  
 $r_i$ : Velocidad de reacción del componente  $i$ . ( $kmol/kmol.hr$ )  
 $\bar{V}$ : Volumen del reactor. ( $cm^3$ )  
 $Q_B$ : Potencia del rehedvidor ( $GJ/hr$ )  
 $M_{B,0}$ : Mezcla alimentada al inicio en el rehedvidor ( $kmol$ )  
 $x_{i,0}$ : Composiciones iniciales de la mezcla alimentada del componente  $i$   
 $M_j$ : Retención de líquido en la etapa  $j$ -ésima ( $kmol$ )  
 $P$ : Presión de operación ( $bar$ )  
 $NT$ : Número de etapas de equilibrio  
 $R$ : Relación de reflujo  
 $L_C$ : Flujo de reflujo del condensador ( $kmol/hr$ )  
 $L_j$ : Flujo de líquido de la etapa  $j$ -ésima ( $kmol/hr$ )  
 $M_B$ : Mezcla alimentada remanente en el rehedvidor ( $kmol$ )  
 $V_j$ : Flujo de vapor de la etapa  $j$ -ésima ( $kmol/hr$ )  
 $x_{i,j}$ : Fracción de líquido del componente  $i$ -ésimo en la etapa  $j$ -ésima.  
 $y_{i,j}$ : Fracción de vapor componente  $i$ -ésimo en la etapa  $j$ -ésima  
 $k_{i,j}$ : Coeficiente de relación de equilibrio  
 $D$ : Flujo de destilado ( $kmol/hr$ )  
 $\Delta n_j$ : Velocidad de reacción total de la etapa  $j$  ( $kmol/kmol$ )  
 $r_{i,j}$ : Velocidad de reacción del componente  $i$  de la etapa  $j$  ( $kmol/kmol.hr$ )  
 $h_j^l$ : Entalpía del líquido de la etapa  $j$  ( $GJ/kmol$ )  
 $h_j^v$ : Entalpía de vapor de la etapa  $j$  ( $GJ/kmol$ )  
 $h_i$ : Espacio de la diferencia finita  $i$ .  
 $f(\cdot)$ : Expresiones de las ecuaciones diferenciales  
 $z_{i,j}$ : Variables de estado en la diferencia  $i$ -ésima en el punto de colocación  $j$ -ésimo  
 $u_{i,j}$ : Variables de control  
 $g(\cdot)$ : Restricciones de igualdad  
 $M$ : Retención del líquido ( $kmol$ )  
 $t_f$ : Tiempo de operación ( $seg$ )  
 $l_j$ : Polinomio de Lagrange del punto de colocación  $j$ -ésimo  
 $\alpha$ : Parámetro de relajación de las restricciones de reducción de índice  
 $x_i$ : Composiciones de líquido del componente  $i$ -ésimo  
 $k_i$ : Correlación de equilibrio del componente  $i$ -ésimo  
 $\dot{l}_j$ : Derivada del polinomio de Lagrange del punto de colocación  $j$ -ésimo  
 $V$ : Flujo de vapor del reactor por lotes con salida de vapor y evaporador por lotes ( $kmol/hr$ )  
 $\tau_k$ : Puntos de colocación  $k$ -ésimo  
 $\Phi(\cdot)$ : Función objetivo  
 $z(t)$ : Vector de variables de estado.  
 $u(t)$ : Vector de variables de control  
 $z_{LB}$ : Límites inferiores de las variables de estado  
 $z_{UB}$ : Límites superiores de las variables de estado  
 $u_{LB}$ : Límites inferiores de las variables de control  
 $u_{UB}$ : Límites superiores de las variables de control  
 $X_i$ : Conversión del reactivo  $i$ -ésimo  
 $C_i$ : Ingreso por el componente  $i$ -ésimo ( $$/kmol$ )  
 $F_i$ : Cantidad del componente  $i$ -ésimo  
 $t_s$ : Tiempo de preparación de la operación ( $horas$ )  
 $T_A$ : Tiempo total disponible para operación por un año ( $horas/año$ )  
 $AOC$ : Costo de operación anualizado ( $$/año$ )  
 $ACC$ : Costo capital anualizado ( $$/año$ )

## Apéndice I. Investigaciones relevantes en simulación y optimización de columnas de destilación por lotes

Tabla 11. Investigaciones más relevantes en la simulación de columnas de destilación por lotes

Autor	Naturaleza	Mezcla de trabajo	Modelo	Enfoque	Software	Tiempo de simulación	Composiciones iguales a cero
Fang et al. [4]	Extractiva	Etanol-Agua-Glicerol (solvente)	Equilibrio	Modelo de estados cuasi-estacionarios	-	5 horas	NO
Rodriguez-Donis et al. [5] <sup>1</sup>	Heterogénea (Mezcla binaria azeotrópica)	Hidrocarburos	Equilibrio	-	ProSimBatch	2.5 horas	Hasta llegar a cero
Costa et al. [7] <sup>2</sup>	Convencional	Hidrocarburos	Equilibrio	Resolución directa	DASSLC	3 horas	SI
Kreul et al. [6] <sup>3</sup>	Reactiva	Metil Acetato, metanol, ácido acético y agua	No equilibrio	Simultáneo (Diferencias Finitas)	ABACUSS <sup>4</sup>	7 horas	SI

<sup>1</sup>El tratamiento numérico del sistema algebrao diferencial y de los eventos discretos fueron manejados con DISCO, un paquete para sistemas híbridos basados en el método de Gear (discretización hacia atrás).

<sup>2</sup>Costa et al. [7] presenta DASSLC, un código de integración numérica programado en C. Además, se presenta un procedimiento para la reducción de índice, en el cual se manipulan las ecuaciones algebraicas luego de su diferenciación. Basado en el algoritmo de Pantelides [43] se usa una aproximación gráfica y teórica para identificar el mínimo conjunto de ecuaciones que se deben derivar con el objetivo de generar una formulación de índice uno para el sistema algebrao diferencial original.

<sup>3</sup>Demicoli et al. [9] discute sobre si la hidrodinámica de la columna, y en particular la caída de presión en la columna, no son incluidos en el modelo, se tiene un sistema algebrao diferencial índice 2. Pantelides et al. [43] sugiere dos maneras de solucionar este problema. La inclusión de una relación de caída de presión simplificada, relacionando la caída de presión en cada etapa de equilibrio con el cuadrado del flujo de vapor. La segunda posibilidad es asumir que la dinámica de los cambios de entalpía por etapa son bajos comparados con la transferencia de masa entre las fases. En este caso, un balance de energía pseudo-estacionario debe ser formulado.

<sup>4</sup>ABACUSS [8] es un ambiente de modelamiento dinámico continuo/discreto. Permite manejar para secuencias de tiempo y eventos re-inicializaciones consistentes del sistema de ecuaciones, lo que ayuda a resolver problemas dinámicos continuo/discreta eficientemente. Allgor et al. [8] indica que tanto la presión como la caída de presión es un importante parámetro hidráulico. En procesos continuos, hacer la simplificación de presión constante es útil, especialmente si la caída de presión es baja. En procesos dinámicos, por otro lado, las consideraciones de la caída de presión como una correlación de flujos de vapor (y líquido) son más vitales. Un modelo DAE de destilación por lotes dinámico es generalmente *índice 2*, si la presión no está relacionada con el flujo de vapor, el cual por otro lado entra como variable solamente en las ecuaciones diferenciales.

Tabla 12. Trabajos más relevantes en la optimización de columnas de destilación por lotes

Autor	Mezcla	Reacción	N. de platos	Retención	Objetivo	Restricciones	Modelo	Resolución
Egly et al. [14]	Multicomponente	Si	<100	Constante	Diseño y operación óptima	Pureza	Riguroso	Gradiente conjugado modificado
Cuillie et al. [44]	Multicomponente	Si	<10	Constante	No aplica	No aplica	Riguroso	Diferenciación hacia atrás
Reuter et al. [45] <sup>5</sup>	Multicomponente	Si	30	Constante	No aplica	No aplica	Riguroso	Método implícito y método de Newton-Raphson
Logsdon et al. [10] <sup>6</sup>	Multicomponente	No	10	Variable	Max Destilado	Pureza	Riguroso	Colocación ortogonal y técnicas NLP
Mujtaba et al. [46]	Multicomponente	No	<25	Constante	Diseño y operación óptima <sup>7</sup>	Pureza y cantidad de destilado	Riguroso	Optimización binivel
Sorensen et al. [47]	Multicomponente	Si	<10	Constante	Max beneficios	Temperatura del reactor y pérdida del reactivo en el destilado <sup>8</sup>	Semi-riguroso	Parametrización del vector control y SQP
Mujtaba et al. [11] <sup>9</sup>	Multicomponente	Si	10	Constante	Económica Max Conversión	Pureza	Riguroso	Integración DAE y SQP
Sharif et al. [20]	Multicomponente	No	<15	Constante	Diseño óptimo (Costo capital y operacional) <sup>10</sup>	Pureza y cantidad de destilado	Riguroso	Aproximación externa y Penalización aumentada

<sup>5</sup>El algoritmo fue calcular los perfiles a reflujo total, calcular las derivadas de las variables algebraicas e integrar el modelo dinámico en sí mismo. Dentro de las suposiciones que se tienen presentes están la inicialización a reflujo total sin reacción. La retención volumétrica del líquido en los platos se asume constante.

<sup>6</sup>En esta investigación se estudian las características de la solución óptima de sistemas álgebra diferenciales de índice superior, los cuales son evitados con dinámicas de los platos simples y perfiles de reflujo impuestos. Se discute además, sobre la posibilidad de que se tenga un sistema álgebra diferencial de índice superior (índice 3), al estar activa la restricción de pureza. Esto presenta inconvenientes en la precisión y estabilidad en la solución de los perfiles.

<sup>7</sup>La función objetivo es económica e incluye los costos capital y operacional. Aquí se considera que la variable de diseño además del número de etapas de equilibrio es el flujo de vapor a lo largo de la columna.

<sup>8</sup>La restricción es para evitar la descomposición térmica del producto final

<sup>9</sup>Allí se hace referencia acerca de la rigidez del sistema de ecuaciones álgebra diferenciales y del método de solución adecuado para esto. En este trabajo, se observa que la zona reactiva dentro de los perfiles, se encuentra al arranque de la operación. Durante el tiempo de operación (16 horas) no se observa que las fracciones de los componentes se vuelvan cero en algún momento.

<sup>10</sup>Tanto los parámetros de diseño como la estrategia de operación son determinados simultáneamente. Aquí se hace uso de una superestructura para la determinación del número de platos. El problema está compuesto de un sub problema continuo que involucra un número de etapas fijo y un problema maestro que involucra un pequeño problema de optimización lineal con variable entera para determinar el número de platos que debe ser considerado e la siguiente iteración del subproblema. Aproximación externa (outer approximation). Penalización aumentada (augmented penalty).

Cervantes et al. [12] <sup>11</sup>	Multicomponente	Si	<15	Variable	Max Destilado	Pureza y tiempo de operación	Riguroso	Colocación ortogonal y técnicas NLP
Wajge et al. [16]	Multicomponente	Si	<10	Variable	Max Conversión	Pureza y tiempo de operación	Riguroso	Integración y SQP <sup>12</sup>
Oldenburg et al. [19]	Multicomponente	No	10	Constante	Min energía consumida	Pureza	Riguroso	Disyunciones (gPROMS) <sup>13</sup>
Raghunathan et al. [13]	Binaria	No	12	Variable	Max destilado (control óptimo)	Pureza y tiempo de operación	Riguroso	Colocación ortogonal (IPOPT-C) <sup>14</sup>
Low et al. [48]	Binaria Multicomponente	No	<25	Constante	Max beneficios	Pureza y tiempo de operación	Riguroso	Optimización estocástica <sup>15</sup>
Edreder et al. [49] <sup>16</sup>	Multicomponente	Si	<10	Constante	Max conversión	Pureza	Riguroso	gPROMS
Barakat et al. [21]	Multicomponente	No	<30	Constante	Max beneficios <sup>17</sup>	Pureza y tiempo de operación	Riguroso	Algoritmo genético
Edreder et al. [17]	Multicomponente	Si	10	Constante	Max beneficios	Pureza y cantidad de destilado	Riguroso	gPROMS
Edreder et al. [24] <sup>18</sup>	Multicomponente	Si	<10	Constante	Max beneficios	Pureza y cantidad de destilado	Riguroso	gPROMS
Simon et al. [41]	Multicomponente	No	12	Constante	Max destilado	Pureza, tiempo de operación <sup>19</sup>	Riguroso	Matlab

<sup>11</sup>Allí presentan un modelo dinámico índice 2, el cual es sometido a una reducción a índice 1. La reducción se realiza derivando sistemáticamente ciertas ecuaciones algebraicas, y manipulándolas. La reducción del índice, se da además tras la inclusión de ecuaciones hidrodinámicas dentro de la columna que permitan calcular el flujo de líquido en función de la retención de líquido y la geometría de cada plato. El caso de estudio es la reacción de ácido acético y etanol.

<sup>12</sup>Ambas rutinas se encuentran programadas en FORTRAN y C++.

<sup>13</sup>SNOPT y CPLEX son utilizados como algoritmos de solución para los problemas de optimización no lineal (NLP) y problemas lineales con variable entera (MILP).

<sup>14</sup>Se presenta la formulación mediante restricciones de complementariedad para resolver problemas de optimización dinámica aplicados a operaciones de destilación. En este se incluye un modelo algebraico diferencial índice 2, la reducción y el modelo índice 1, mediante la inclusión de ciertas ecuaciones algebraicas que permite la determinación de la densidad, la retención, caída de presión y flujos de vapor y de líquido.

<sup>15</sup>Presenta una metodología para la determinación simultánea de la configuración, diseño y operación óptima de columnas de destilación por lotes. El enfoque utilizado es la optimización dinámica mezclando la variable entera. El problema se resuelve por un enfoque estocástico de un algoritmo genético y una función de penalización.

<sup>16</sup>La reacción que se lleva a cabo es la de etanol y ácido acético. Las condiciones de inundación también fueron consideradas como restricciones en el proceso semi-continuo.

<sup>17</sup>Se presenta un procedimiento para la determinación de la síntesis del proceso, diseño y operación para la separación continua y por lotes. El procedimiento permite la determinación del proceso de cualquier conjunto de procesos alternativos disponibles, su configuración, su diseño y la correspondiente operación con el objetivo de tener una cantidad de destilado fija.

<sup>18</sup>Se presentó la optimización del diseño, operación y planificación del proceso de destilación reactiva por lotes involucrando la esterificación de etanol y ácido acético para producir acetato de etilo y agua. En términos de planeación, la variable que se manejó fueron el número de lotes.

Edreder et al. [22] <sup>20</sup>	Multicomponente	Si	10	Constante	Min tiempo de operación	Pureza	Riguroso	gPROMS
Konakom et al. [50] <sup>21</sup>	Multicomponente	Si	10	Constante	Max Destilado	Pureza y tiempo de operación	Riguroso	Integración DAE y SQP
Khazraee et al. [18]	Multicomponente	Si	20	Variable	Min tiempo de operación	Pureza	Riguroso	Lógica difusa <sup>22</sup>
Edreder et al. [23] <sup>23</sup>	Multicomponente	Si	10	Constante	Min Tiempo de operación	Pureza y cantidad de destilado	Riguroso	gPROMS (Parametrización del vector control y SQP)
Edreder et al. [3] <sup>24</sup>	Multicomponente	Si	10	Constante	Min Tiempo de operación	Pureza y cantidad de destilado	Riguroso	gPROMS
Mujtaba et al. [2] <sup>25</sup>	Multicomponente	Si	10	Constante	Min energía consumida y tiempo de operación	Pureza y cantidad de destilado	Riguroso	gPROMS (SQP)

<sup>19</sup>Trata sobre la selección óptima de tanques para el rehervidor, columna, conexión de tuberías con respecto al aumento del líquido en el rehervidor, además de investigar sobre la inundación en los platos y en las tuberías. La operación dinámica de la columna de destilación por lotes, tiene como grados de libertad la relación de reflujo y la carga de vapor, en donde se evaluó la solución del control óptimo restringido con las limitaciones hidráulicas (límites superior e inferior del flujo de vapor).

<sup>20</sup> Dado que el ácido láctico es el componente más pesado de la reacción, la relación de reflujo juega un papel importante en la remoción de metanol (componente más volátil) para asegurar la presencia de los reactivos en la zona de reacción para maximizar la conversión a ácido láctico. Además, gracias a la reacción (no deseada) de esterificación, se necesita la operación a reflujo total en donde se purifica el ácido láctico, removiendo los reactivos restantes del rehervidor.

<sup>21</sup>Además, por procesos de seguridad, se debe prevenir que se seque la columna, por lo que se determina una relación de reflujo mínima para tener un perfil óptimo de la relación de reflujo para lograr un óptimo de rendimiento.

<sup>22</sup>Presenta la aplicación de un modelo adaptativo de lógica difusa en vez de un modelo altamente no lineal para una columna de destilación por lotes reactiva para su optimización. El algoritmo escogido fue el de evolución diferencial. El modelo dinámico presentado considera ciertas ecuaciones hidrodinámicas para la determinación de la retención en los platos.

<sup>23</sup>Presenta la optimización de una columna de destilación involucrando un sistema de hidrólisis y esterificación. Ellos encontraron que para ser más eficientes para operar la columna, se debe presentar un exceso de agua en la alimentación.

<sup>24</sup>Realiza en ese trabajo la determinación de la operación óptima de la destilación reactiva por lotes en términos de la minimización del tiempo del lote para dos configuraciones diferentes (configuración convencional e invertida). La cantidad de producto y la pureza fueron implementado como restricciones en donde la relación de reflujo y la relación de evaporación (configuración invertida) son usadas como variables de control, las cuales se discretizaron usando *control vector parameterization*. Luego resolvieron el problema NLP (*nonlinear programming*) con SQP (*successive quadratic programming*) disponible en gPROMS.

<sup>25</sup>Presentó una reducción significativa (casi del 50 %) en el consumo energético, que puede ser logrado controlando cuidadosamente la relación de reflujo para no comprometer la especificación del producto. En este caso se consideró una columna de destilación por lotes reactiva, para el caso de estudio de producción de ácido láctico, teniendo en cuenta las dos reacciones que se llevan a cabo allí, esterificación e hidrólisis.

## Bibliografía

- [1] I. M. Mujtaba, *Batch distillation : design and operation*. London Singapore ; River Edge, N.J.: Imperial College Press ; Distribuido por World Scientific, 2004.
- [2] I. M. Mujtaba, E. A. Edreder, and M. Emtir, "Significant thermal energy reduction in lactic acid production process," *Applied Energy*, vol. 89, no. 1, pp. 74–80, 2012.
- [3] E. A. Edreder, I. M. Mujtaba, and M. Emtir, "Optimal operation of different types of batch reactive distillation columns used for hydrolysis of methyl lactate to lactic acid," *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no. 1, pp. 467–475, 2011.
- [4] J. Fang, C. L. Li, H. H. Wang, and L. J. Sun, "A Quasi-steady-state Model for Numerical Simulation of Batch Extractive Distillation," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 18, no. 1, pp. 43–47, 2010.
- [5] I. Rodriguez-Donis, E. Pardillo-Fontdevila, V. Gerbaud, and X. Joulia, "Synthesis, experiments and simulation of heterogeneous batch distillation processes," *Computers and Chemical Engineering*, vol. 25, no. 4–6, pp. 799–806, 2001.
- [6] L. U. Kreul, A. Górak, and P. I. Barton, "Dynamic rate-based model for multicomponent batch distillation," *AIChE Journal*, vol. 45, no. 9, pp. 1953–1962, 1999.
- [7] E. F. Costa, R. C. Vieira, A. R. Secchi, and E. C. Biscaia, "Dynamic simulation of high-index models of batch distillation processes," *Latin American applied research*, vol. 33, no. 2, pp. 155–160, Apr. 2003.
- [8] R. J. Allgor, M. D. Barrera, P. I. Barton, and L. B. Evans, "Optimal batch process development," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 20, no. 6–7, pp. 885–896, Jun. 1996.
- [9] D. Demicoli, *Novel Batch Distillation Processes for the Separation of Systems with and Without Chemical Reaction*. 2005.
- [10] J. S. Logsdon and L. T. Biegler, "Accurate determination of optimal reflux policies for the maximum distillate problem in batch distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 4, pp. 692–700, Apr. 1993.
- [11] I. M. Mujtaba and S. Macchietto, "Efficient Optimization of Batch Distillation with Chemical Reaction Using Polynomial Curve Fitting Techniques," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 6, pp. 2287–2295, Jun. 1997.
- [12] A. Cervantes and L. T. Biegler, "Large-scale DAE optimization using a simultaneous NLP formulation," *AIChE Journal*, vol. 44, no. 5, pp. 1038–1050, 1998.
- [13] A. U. Raghunathan, M. S. Diaz, and L. T. Biegler, "An MPEC formulation for dynamic optimization of distillation operations," *Computers and Chemical Engineering*, vol. 28, no. 10, pp. 2037–2052, 2004.
- [14] H. Egly, V. Ruby, and B. Seid, "Optimum design and operation of batch rectification accompanied by chemical reaction," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 3, no. 1–4, pp. 169–174, 1979.
- [15] K. H. Low and E. Sorensen, "Simultaneous optimal design and operation of multipurpose batch distillation columns," *Chemical Engineering and Processing*, vol. 43, no. 3, pp. 273–289, 2004.
- [16] R. M. Wajge and G. V. Reklaitis, "RBDOPT: a general-purpose object-oriented module for distributed campaign optimization of reactive batch distillation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 75, no. 1, pp. 57–68, Aug. 1999.
- [17] E. Edreder, I. Mujtaba, and M. Emtir, "Profitability analysis for batch reactive distillation process based on fixed product demand," *Chemical Engineering Transactions*, vol. 18, 2009.
- [18] S. M. Khazraee, A. H. Jahanmiri, and S. A. Ghorayshi, "Model reduction and optimization of reactive batch distillation based on the adaptive neuro-fuzzy inference system and differential evolution," *Neural Computing and Applications*, vol. 20, no. 2, pp. 239–248, 2011.
- [19] J. Oldenburg, W. Marquardt, D. Heinz, and D. B. Leineweber, "Mixed-logic dynamic optimization applied to batch distillation process design," *AIChE Journal*, vol. 49, no. 11, pp. 2900–2917, 2003.
- [20] M. Sharif, N. Shah, and C. C. Pantelides, "On the design of multicomponent batch distillation columns," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 22, Supplement 1, pp. S69–S76, Mar. 1998.
- [21] T. M. M. Barakat and E. Sorensen, "Simultaneous optimal synthesis, design and operation of batch and continuous hybrid separation processes," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 86, no. A3, pp. 279–298, 2008.
- [22] E. Edreder, I. Mujtaba, and M. Emtir, "Optimization of batch reactive distillation process: production of lactic acid," *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 27, pp. 1793–1798, 2010.
- [23] E. A. Edreder, I. M. Mujtaba, and M. Emtir, "Optimization of Batch Distillation Involving Hydrolysis System," *CHEMICAL ENGINEERING*, vol. 25, p. 273, 2011.

- [24] E. A. Edreder, I. M. Mujtaba and M. Emtir, "Optimisation and design, Operation and Scheduling of Batch Reactive Distillation Process with Strict Product Specification and Fixed Product Demand using gPROMS," *the European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 2009.
- [25] B. C. Fabien, *Analytical system dynamics [recurso electrónico] : modeling and simulation / Brian C. Fabien*. New York : Springer Science+Business, 2009., 2009.
- [26] P. Li, H. P. Hoo, and G. Wozny, "Efficient Simulation of Batch Distillation Processes by Using Orthogonal Collocation," *Chemical Engineering and Technology*, 1998.
- [27] B. T. Baumrucker and L. T. Biegler, "MPEC strategies for optimization of a class of hybrid dynamic systems," *Journal of Process Control*, vol. 19, no. 8, pp. 1248–1256, Sep. 2009.
- [28] P. B. Fabien, "Numerical Solution of ODEs and DAEs," in *Analytical System Dynamics*, Springer US, 2009, pp. 1–59.
- [29] P. G. Thomsen and C. Bendtsen, "Numerical Solution of Differential Algebraic Equations," 1999.
- [30] E. Hairer and G. Wanner, *Analysis by Its History*. Springer, 2008.
- [31] W. Jèager and H. J. Krebs, *Mathematics, Key Technology for the Future: Joint Projects Between Universities and Industry*. Springer-Verlag GmbH, 2003.
- [32] M. Gerdt, *Optimal Control of ODEs and DAEs*. De Gruyter, 2012.
- [33] U. M. Ascher and L. R. Petzold, "Projected Implicit Runge-Kutta Methods for Differential-Algebraic Equations," *SIAM Journal on Numerical Analysis*, vol. 28, no. 4, pp. 1097–1120, Aug. 1991.
- [34] E. Eich, "Convergence Results for a Coordinate Projection Method Applied to Mechanical Systems with Algebraic Constraints," *SIAM Journal on Numerical Analysis*, vol. 30, no. 5, pp. 1467–1482, Oct. 1993.
- [35] C. Führer, "Differential-algebraische Gleichungssysteme in mechanischen Mehrkörpersystemen. Theorie, numerische Ansätze und Anwendungen," 1988.
- [36] C. Führer and B. J. Leimkuhler, "Numerical solution of differential-algebraic equations for constrained mechanical motion," *Numer. Math.*, vol. 59, no. 1, pp. 55–69, Dec. 1991.
- [37] M. C. Ferris, S. P. Dirkse, and A. Meeraus, *Mathematical Programs with Equilibrium Constraints: Automatic Reformulation and Solution via Constrained Optimization*. 2002.
- [38] K. G. Tomazi, "Limitations and Dynamics Imposed on Multicomponent Batch Distillation by Tray Hydraulics," *Industrial and Engineering Chemistry Research*.
- [39] S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, J. M. L. Lann, and J. Cézerac, "Dynamic models for start-up operations of batch distillation columns with experimental validation," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 28, no. 12, pp. 2735–2747, Nov. 2004.
- [40] M. Doherty and M. Malone, *Conceptual Design of Distillation Systems with CD-ROM*, 1st ed. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2001.
- [41] L. L. Simon, H. Kencse, and K. Hungerbuhler, "Optimal rectification column, reboiler vessel, connection pipe selection and optimal control of batch distillation considering hydraulic limitations," *Chemical Engineering and Processing*, vol. 48, no. 4, pp. 938–949, 2009.
- [42] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids / Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, John P. O'Connell*. New York : McGraw-Hill, c2001., 2001.
- [43] C. C. Pantelides, "The consistent initialization of differential-algebraic systems," *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, vol. 9, no. 2, pp. 213–231, 1988.
- [44] P. E. Cuille and G. V. Reklaitis, "Dynamic simulation of multicomponent batch rectification with chemical reactions," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 10, no. 4, pp. 389–398, 1986.
- [45] E. Reuter, G. Wozny, and L. Jeromin, "Modeling of multicomponent batch distillation processes with chemical reaction and their control systems," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 13, no. 4–5, pp. 499–510, Apr. 1989.
- [46] I. M. Mujtaba and S. Macchietto, "Simultaneous optimization of design and operation of multicomponent batch distillation column—single and multiple separation duties," *Journal of Process Control*, vol. 6, no. 1, pp. 27–36, Feb. 1996.
- [47] E. Sørensen, S. Macchietto, G. Stuart, and S. Skogestad, "Optimal control and on-line operation of reactive batch distillation," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 20, no. 12, pp. 1491–1498, 1996.
- [48] K. H. Low and E. Sorensen, "Simultaneous optimal configuration, design and operation of batch distillation," *Aiche Journal*, vol. 51, no. 6, pp. 1700–1713, 2005.
- [49] E. Edreder, I. Mujtabaa, and M. Emtir, "Performance of esterification system in reaction-distillation column."

- [50] K. Konakom, A. Saengchan, P. Kittisupakorn, and I. M. Mujtaba, "High Purity Ethyl Acetate Production with a Batch Reactive Distillation Column using Dynamic Optimization Strategy." [Online]. Available: <http://www.libsearch.com/view/909305>. [Accessed: 09-May-2013].