



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

***DESHIDRATACIÓN REACTIVA DE BIOETANOL
DEFINIDA EN LA INGENIERÍA DE PROCESOS
CONSIDERANDO ASPECTOS ECONÓMICO-
AMBIENTALES: DISEÑO, SIMULACIÓN,
OPTIMIZACIÓN Y CONTROL***

TESIS presentada por:

CARLOS EDUARDO GUZMÁN MARTÍNEZ

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería
Química como requisito parcial para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Asesor: Dr. Fabricio Nápoles Rivera.

Co-asesor: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya.

Morelia, Michoacán

Marzo 2021.

Si tienes un sueño y crees en él, corres el riesgo de que se
convierta en realidad.

- Walt Disney.

DEDICATORIA

A mi hija, Julieta Guzmán Rodríguez †.

Por enseñarme a abrazar la vida con tanto valor, amor y pasión. Por ser la fuerza que me levanta en cada tropiezo y me impulsa a no rendirme.

Un beso hasta el cielo amor.

AGRADECIMIENTOS

A:

Dios. Por permitirme llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

Eduardo Guzmán Pérez y Griselda Martínez Álvarez. Por ser el pilar fundamental de todo lo que soy; por su apoyo, esfuerzo, compromiso, sacrificio y amor incondicional perfectamente mantenido a través del tiempo.

Mi familia (Mauricio Guzmán Martínez; Daniel Guzmán Martínez; Manuel Martínez Murillo; Catalina Álvarez Villagómez; Francisco Guzmán Huerta; Salustia Pérez Sánchez; Eduardo Martínez Álvarez; Carlos Guzmán Pérez). Por haberme apoyado en todo momento; por sus consejos, sus valores, su esfuerzo y trabajo; por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien y lo más importante, por su amor.

Lupita Rodríguez Ramos. Por acompañarme, comprenderme, alentarme e impulsarme a lo largo de toda esta etapa. Por todos los sacrificios y el amor brindado.

Dr. Fabricio Nápoles Rivera. Por haber creído y confiado en mí. Por su guía y apoyo en innumerables ocasiones durante todo este proceso; así mismo, por haber compartido su conocimiento conmigo.

Dr. Rafael Maya Yescas. Por brindarme no solo su conocimiento, experiencia y orientación en múltiples momentos, sino también, por su gran amistad.

Mis profesores y asesores. Por haberme tenido mucha paciencia y formarme con la gran calidad académica y humana que los caracteriza.

CONACyT. Por el financiamiento de mi doctorado.

UMSNH. Por proporcionarme los recursos materiales y humanos para poder lograr este posgrado.

Mis amigos de generación (los 4 fantásticos). Gerardo Esquivel, Saúl Domínguez y Nidia Torres por haberme brindado su amistad, compartido su conocimiento y regalado grandes y múltiples momentos de alegría.

Mis amigos. Javier Tovar, Luis Alberto Díaz, Juan José Areyan, Mario A. Pérez, Selene Fraga, Carlos Tena y todos aquellos que han estado a mi lado.

ABSTRACT

REACTIVE DEHYDRATION OF BIOETHANOL DEFINED IN PROCESS ENGINEERING CONSIDERING TECHNICAL-ECONOMIC-ENVIRONMENTAL ASPECTS: DESIGN, SIMULATION, OPTIMIZATION AND CONTROL

By:

Carlos Eduardo Guzmán Martínez

March 2021

Doctor of Science in Chemical Engineering

Supervised by: Ph.D. Fabricio Nápoles Rivera & Ph.D. Agustín Jaime Castro Montoya.

ibqkrlos@hotmail.com

Bioethanol is produced by fermentation processes at very low concentrations. To be used as a fuel in gasoline mixtures, it is necessary to have a purity of at least 99 mass%. Due to the presence of the azeotrope in the {ethanol – water} mixture, the purification processes used are highly energy-demanding. Given this fact, new reactive dehydration processes are defined, using epoxides, for the production of anhydrous ethanol, derived products of added value and electrical energy through simulation techniques in stationary state, dynamic state and stochastic optimization, ensuring its operation through control systems and highlighting its potential over typical azeotropic distillation. The results indicate that the reactor-separator system using propylene oxide at the concentration of diluted ethanol (condition at the fermentation outlet), is the best technical-economic-environmental option among all the processes studied. In addition, the reactive dehydration produces higher net profit, higher ethanol purity and lower CO₂ emission than the typical azeotropic distillation.

Keywords: Reactive distillation; Azeotropic distillation; Organic Rankine Cycle; Stable operation; Propylene Oxide.

RESUMEN

DESHIDRATACIÓN REACTIVA DE BIOETANOL DEFINIDA EN LA INGENIERÍA DE PROCESOS CONSIDERANDO ASPECTOS ECONÓMICO-AMBIENTALES: DISEÑO, SIMULACIÓN, OPTIMIZACIÓN Y CONTROL

Por:

Carlos Eduardo Guzmán Martínez

Marzo 2021

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Fabricio Nápoles Rivera y Dr. Agustín Jaime Castro Montoya.

ibqkrlos@hotmail.com

El bioetanol se produce mediante procesos de fermentación a concentraciones muy bajas. Para ser utilizado como combustible en mezclas de gasolina, es necesario que exhiba purezas de al menos 99 %masa. Debido a la presencia del azeótropo en la mezcla {etanol – agua}, los procesos de purificación utilizados son altamente demandantes en energía. Ante este hecho, se definen nuevos procesos de deshidratación reactiva, usando epóxidos, para la producción de etanol anhidro, productos derivados de valor agregado y energía eléctrica mediante técnicas de simulación en estado estacionario, estado dinámico y optimización estocástica; garantizando su operación a través de sistemas de control y destacando su potencial sobre la destilación azeotrópica típica. Los resultados indican que el sistema reactor-separador usando óxido de propileno a concentraciones de etanol diluido (condición a la salida del fermentador), es la mejor opción técnica-económica-ambiental entre todos los procesos estudiados. Asimismo, la deshidratación reactiva produce mayor beneficio neto, pureza de etanol más alta y menores emisiones de CO₂ que la destilación azeotrópica típica.

Palabras clave: Destilación reactiva; Destilación azeotrópica; Ciclo Orgánico Rankine; Operación estable; Óxido de propileno.

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA ANEXO	vi
NOMENCLATURA	ix
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Justificación	2
1.3 Planteamiento del problema	2
1.4 Hipótesis	2
1.5 Objetivos	3
1.5.1 Objetivo general	3
1.5.2 Objetivos particulares	3
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 Producción de Etanol	7
2.1.1 Deshidratación del etanol	10
2.2. Estado del Arte	12
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	21
3.1 Diseño y simulación	21
3.1.1 Destilación reactiva	24
3.1.2 Sistema reactor-separador	25
3.1.3 Destilación azeotrópica	29
3.1.4 Comparación y evaluación	30
3.2 Optimización multiobjetivo	33
3.3 Control de procesos	38
CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1 Diseño y simulación	45
4.1.1 Discusión del diseño y simulación	54
4.2 Optimización multiobjetivo	58
4.2.1 Discusión de la optimización multiobjetivo	75
4.3 Control de procesos	82
4.3.1 Sintonización de controladores	87
4.3.2 Discusión control de procesos	101
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	113
5.1. Conclusiones del trabajo	113

5.2. Recomendaciones para trabajos a futuro	114
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
ANEXO.....	125

LISTA DE TABLAS

Tabla 3. 1.- Parámetros cinéticos.....	21
Tabla 3. 2. Precio de la materia prima (Chang, 2006).	33
<i>Tabla 4. 1. Límites para análisis paramétrico de variables manipulables. Destilación reactiva.</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 4. 2. Límites para análisis paramétrico de variables manipulables. Sistemas reactor - separador.</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 4. 3. Límites para análisis paramétrico de variables manipulables. Destilación azeotrópica.</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 4. 4. Variables de diseño. Destilación reactiva.</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 4. 5. Variables de diseño. Sistemas reactor – separador.</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 4. 6. Variables de diseño. Destilación azeotrópica.</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 4. 7. Variables de decisión. Resumen procesos.</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 4. 8. Relaciones entre el costo de los equipos y las variables de proceso.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 4. 9. RSPO2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 4. 10. RDPO2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 4. 11. RSEO2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 4. 12. RDEO2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 4. 13. AZBE2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabla 4. 14. AZCH2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.</i>	<i>70</i>
<i>Tabla 4. 15. RSPO9604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 4. 16. RDPO9604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabla 4. 17. RSEO9604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabla 4. 18. RDEO9604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 4. 19. AZBE9604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 4. 20. AZCH9604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 4. 21. Comparación entre las simulaciones previas y los puntos óptimos seleccionados para las configuraciones de la mezcla de etanol diluido.</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 4. 22. Comparación entre las simulaciones previas y los puntos óptimos seleccionados para las configuraciones de la mezcla de etanol concentrado.</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 4. 23. Valores de las constantes de control para RSEO9604.</i>	<i>99</i>
<i>Tabla 4. 24. Valores de las constantes de control para RDEO9604.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabla 4. 25. Valores de las constantes de control para RSPO9604.</i>	<i>100</i>
<i>Tabla 4. 26. Valores de las constantes de control para RDPO9604.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabla 4. 27. Composición de la corriente de alimentación para cada perturbación ejercida. "% cambio" representa la diferencia relativa porcentual entre el valor de la perturbación y el valor inicial del estado estacionario.</i>	<i>102</i>
<i>Tabla 4. 28. Relaciones de proceso y constantes para las ecuaciones de línea recta. ...</i>	<i>105</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1. Producción global de etanol anhidro.	6
Figura 2. 2. Diagrama general de la estructura de producción de etanol.....	10
Figura 3. 1. Resumen de los procesos desarrollados.....	23
Figura 3. 2. Destilación reactiva, esquema general.....	24
Figura 3. 3. Sistema reactor - separador, esquema general.....	26
Figura 3. 4. Configuración RSPO2080.....	27
Figura 3. 5. Configuración RSEO9604.....	28
Figura 3. 6. Configuración RSEO2080.....	28
Figura 3. 7. Destilación azeotrópica, esquema general.....	29
Figura 3. 8. Algoritmo de optimización.....	36
Figura 3. 9. Resumen de procesos para desarrollo de control.....	39
Figura 3. 10.- Metodología para el control de procesos.....	43
Figura 4. 1. Diagrama T-xy para etanol/agua (1 atm) utilizando el modelo termodinámico UNIQ-RK.....	45
Figura 4. 2. Reporte de búsqueda de azeótropos para el sistema reactivo del óxido de etileno.....	46
Figura 4. 3. Reporte de búsqueda de azeótropos para el sistema reactivo del óxido de propileno.....	46
Figura 4. 4. RDPO9604 análisis paramétrico, Hold-up (l).....	47
Figura 4. 5. RDPO9604 análisis paramétrico, flujo de destilado (kmol/h).....	47
Figura 4. 6. RDPO9604 análisis paramétrico, flujo óxido de propileno (kmol/h).....	48
Figura 4. 7. RDPO9604 análisis paramétrico, tasa de reflujo.....	48
Figura 4. 8. RDPO9604 análisis paramétrico, presión (bar).....	49
Figura 4. 9. Superficie de respuesta destilación reactiva con óxido de propileno. a) mezcla etanol concentrado; b) mezcla etanol diluido.....	59
Figura 4. 10. Superficie de respuesta destilación reactiva con óxido de etileno. a) mezcla etanol concentrado; b) mezcla etanol diluido.....	61
Figura 4. 11. Superficie de respuesta sistema reactor - separador con óxido de propileno. a) mezcla etanol concentrado; b) mezcla etanol diluido.....	62
Figura 4. 12. Superficie de respuesta sistema reactor - separador con óxido de etileno.....	63
Figura 4. 13.-Superficie de respuesta destilación azeotrópica con benceno.....	64
Figura 4. 14. Superficie de respuesta destilación azeotrópica con benceno.....	65
Figura 4. 15. Sistema reactor - separador utilizando óxido de etileno con etanol diluido, RSEO9604. Estado estacionario y dimensionamiento.....	83
Figura 4. 17. Sistema reactor - separador utilizando óxido de propileno con etanol diluido, RSPO9604. Estado estacionario y dimensionamiento.....	85
Figura 4. 18. Destilación reactiva utilizando óxido de propileno con etanol diluido, RDPO9604. Estado estacionario y dimensionamiento.....	86
Figura 4. 19. Análisis de sensibilidad.....	88
Figura 4. 20. Esquema de control sistema reactor – separador usando óxido de etileno con etanol diluido, RSEO9604.....	91
Figura 4. 21. Esquema de control destilación reactiva usando óxido de etileno con etanol diluido, RDEO9604.....	92

Figura 4. 22. Esquema de control sistema reactor – separador usando óxido de propileno con etanol diluido, RSPO9604. 94

Figura 4. 23. Esquema de control destilación reactiva usando óxido de propileno con etanol diluido, RDPO9604..... 97

Figura 4. 24 Variable de respuesta: fracción masa de etanol anhidro. 103

Figura 4. 25. Variable de respuesta: flujo másico de etanol anhidro. 104

LISTA ANEXO

Anexo 1. 1.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Fracción molar de etanol.	125
Anexo 1. 2.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Flujo molar de etanol.	125
Anexo 1. 3.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-01.	126
Anexo 1. 4.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-02.	126
Anexo 1. 5.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control para LC-03.	127
Anexo 1. 6.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-04.	127
Anexo 1. 7.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-05.	128
Anexo 1. 8.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de FC-02.	128
Anexo 1. 9.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-01.	129
Anexo 1. 10.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-02.	129
Anexo 1. 11.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-03.	130
Anexo 1. 12.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-01.	130
Anexo 1. 13.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-02.	131
Anexo 1. 14.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Fracción molar de etanol.	131
Anexo 1. 15.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Fracción molar de etanol.	132
Anexo 1. 16.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Flujo molar de etanol (kmol/h).....	132
Anexo 1. 17.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-01.	133
Anexo 1. 18.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-01.	133
Anexo 1. 19.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-02.	134
Anexo 1. 20.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-02.	134
Anexo 1. 21.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-03.	135
Anexo 1. 22.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-03.	135
Anexo 1. 23.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-04.	136

Anexo 1. 24.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-05.....	136
Anexo 1. 25.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-05.....	137
Anexo 1. 26.- .- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de FC-02.....	137
Anexo 1. 27.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-01.....	138
Anexo 1. 28.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-02.....	138
Anexo 1. 29.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-03.....	139
Anexo 1. 30.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-03.....	139
Anexo 1. 31.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-04.....	140
Anexo 1. 32.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-04.....	140
Anexo 1. 33.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-01.....	141
Anexo 1. 34.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-02.....	141
Anexo 1. 35.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-02.....	142
Anexo 1. 36.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Fracción molar de etanol.....	142
Anexo 1. 37.- Respuesta del sistema de control para RDEP9604. Flujo molar de etanol (kmol/h).....	143
Anexo 1. 38.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-01.....	143
Anexo 1. 39.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-02.....	144
Anexo 1. 40.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-01.....	144
Anexo 1. 41.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-02.....	145
Anexo 1. 42.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-01.....	145
Anexo 1. 43.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Flujo molar de etanol (kmol/h).....	146
Anexo 1. 44.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Fracción molar de etanol.....	146
Anexo 1. 45.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-01.....	147
Anexo 1. 46.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-02.....	147

Anexo 1. 47.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-01..... 148

Anexo 1. 48.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-02..... 148

Anexo 1. 49.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-01..... 149

NOMENCLATURA

H	Horas anuales laboradas (8000 h/año).	Ep	Pureza de etanol
i	Tasa de interés (0.1%).	Emfe	Equivalente fracción másica de etanol
k_f	Factor de anualización.	Sp	Precio de venta (USD/kg).
U	Servicios (USD/h).	Mfe	Flujo másico de la corriente de entrada (kg/h).
Subíndices y superíndices.		Rmp	Costo materia prima (USD/kg).
m	Servicios.	Uc	Costo servicio (USD/h).
q	Equipo.	SIM	Proceso de simulación, caso base.
j	Corriente de materia prima.	kton	Kilotoneladas
p	Corriente de producto.	MPC	Configuración más rentable.
n	Periodo de vida de cada tecnología (20 años).	CS	Configuración seleccionada.
mv	Variable manipulable.	Ec	Costo del equipo
es	Corriente de etanol anhidro.	RDEO2080	Destilación reactiva con óxido de etileno 80% molar de etanol.
Acrónimos		RDEO9604	Destilación reactiva con óxido de etileno 4% molar de etanol.
Np	Ganancia neta (USD).	RDPO2080	Destilación reactiva con óxido de propileno 80% molar de etanol.
As	Ventas anuales (USD/h).	RDPO9604	Destilación reactiva con óxido de propileno 4% molar de etanol.
Rm	Materia prima (USD/h).	RSEO2080	Sistema reactor - separador con óxido de etileno 80% molar de etanol.
Tc	Costo total de la tecnología (USD).	RSEO9604	Sistema reactor - separador con óxido de etileno 4% molar de etanol.
Mfo	Flujo másico de la corriente de salida (kg/h).	RSPO2080	Sistema reactor - separador con óxido de propileno 80% molar de etanol.
Amp	Precio mezcla etanol/agua (USD).	RSPO9604	Sistema reactor - separador con óxido de propileno 4% molar de etanol.
Ecf	Función de costo del equipo.	AZBE2080	Destilación azeotrópica con benceno 80% molar de etanol.
Emf	Fracción másica de etanol.	AZBE9604	Destilación azeotrópica con benceno 4% molar de etanol.
Aep	Precio del etanol anhidro (USD/kg).	AZCH2080	Destilación azeotrópica con ciclo hexano 80% molar de etanol.
Te	Emisiones totales de CO ₂ equivalente (kton/año).	AZCH9604	Destilación azeotrópica con ciclo hexano 4% molar de etanol.
Ce	Emisiones de CO ₂ equivalente (kton/año).	DT	Tiempo muerto
RD	Destilación reactiva.	±15% mF	Incremento o decremento del 15% másico en el flujo de alimentación etanol/agua.
RS	Sistema reactor – separador.	±25% nC_o	Incremento o decremento del 25% molar en la concentración inicial de etanol en el flujo de alimentación etanol/agua.
AZ	Destilación azeotrópica.	NA	No aplica
R245FA	1,1,1,3,3-Pentafluoropropano.	KUSD	Miles de dólares estadounidenses.
ORC	Ciclo orgánico Rankine.	MUSD	Millones de dólares estadounidenses.

LC	Controlador de nivel.	PC	Controlador de presión.
TC	Controlador de temperatura.	HISELEC	Controlador lógico
b	Constante línea recta para control automático	mx	Pendiente línea recta para control automático
R/F	Controlador de proporción másico, caudal de reflujo/flujo de alimentación.	R/D	Controlador de proporción másico, caudal de reflujo/flujo de destilado.
EPn/Wn	Controlador de proporción molar, moles de epóxido/moles de agua.	EPm/EPn	Controlador de proporción molar, masa molar.
MIN	Operador de resta.	SUM	Operador de adición.
PI	Controlador proporcional integral.	PID	Controlador proporcional – integral – derivativo.
C-01	Columna-01	C-02	Columna-02
C-00	Columna de preconcentración.		

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Los combustibles fósiles han sido la fuente dominante de abastecimiento energético del mundo por siglos. Sin embargo, la quema de combustibles fósiles es conocida como el principal contribuidor del aumento global de las emisiones de CO₂, el 25% de dicha emisión proviene del sector de transporte. Los impactos negativos de las emisiones de gases de efecto invernadero al ambiente, el cambio climático y el declive de las fuentes de combustibles fósiles han dado como resultado un incremento en el interés de energías renovables (Akgul et al., 2011).

Los biocombustibles son considerados para ser una solución alternativa para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero resultantes de los sectores de transporte. Esto se deriva del hecho de que el dióxido de carbono que se emite a la atmósfera durante la quema de biocombustibles se considera compensado por la cantidad que se absorbe durante el crecimiento de la planta (Akgul et al., 2011).

El bioetanol es impulsado como combustible de transporte debido a los beneficios ofrecidos, tales como: reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GHG), sustituir los combustibles fósiles, mejorar la seguridad energética y promover la economía rural. (Hafiz et al., 2021)

La gran mayoría de etanol utilizado como combustible es producido por procesos de fermentación. De ellos, se obtienen soluciones acuosas a concentraciones inferiores al 10%p de bioetanol (Ragauskas et al., 2006; Dias et al., 2013). Para usarlo como combustible mezclado con gasolina, es necesario producir un bioetanol deshidratado con una pureza superior al 99%p (Cardona et al., 2010).

El proceso de destilación ha sido utilizado para la concentración de etanol. Desafortunadamente, al llegar a una temperatura de 78.15° C a 1 atm se obtiene una concentración de etanol aproximada del 95.62% y con ello, la presencia de un azeótropo etanol/agua que limita el procedimiento de purificación y consecuentemente no se puede lograr el porcentaje de pureza requerida para su uso como biocombustible (Cardona et al, 2010).

Existen diversas alternativas para eliminar el azeótropo y lograr la deshidratación del etanol como lo son: destilación por cambio de presión (Parientes

et al., 2013); destilación azeotrópica (Gomis et al., 2007); destilación extractiva (Kiss et al., 2012); adsorción (Delgado et al., 2013); procesos híbridos como la extracción líquido – líquido con destilación extractiva (Avilés et al., 2015); destilación con columnas de pared dividida (Oseguera et al., 2018).; Pervaporación (Khalid et al., 2019); entre otras.

1.2 Justificación

Aunque se han desarrollado varias alternativas para separar la composición azeotrópica, como las mencionadas anteriormente, las tecnologías relacionadas con la destilación siguen siendo la elección en el caso de la producción a gran escala de etanol de alta pureza (Tavan et al., 2013), principalmente, la destilación azeotrópica; sin embargo, todavía consumen mucha energía (Kaymak et al., 2019). En contraste, debido al apalancamiento económico de los coproductos generados y al aprovechamiento de la energía térmica liberada por la reacción química, los estudios sobre separaciones reactivas han ido ganando cada vez más relevancia. Dado este hecho, es trascendental mejorar los procesos enfocados a la deshidratación reactiva de etanol actuales y aumentar el número alternativas existentes. Además, es indispensable consolidar el potencial inherente de las técnicas reactivas a través de la comparación de diversas propuestas de innovación con el proceso convencional; aunado a ello, ofrecer la opción más atractiva bajo los aspectos económico y ambiental.

1.3 Planteamiento del problema

Contribuir a desarrollar configuraciones diversas para deshidratación reactiva, mediante los fundamentos de ingeniería de procesos, para contribuir tanto a la evolución de procesos con atributos técnicos-económicos-ambientales mejorados respecto a la separación convencional, como al estudio y propuesta de sistemas de control que los hagan factibles de operar a escala industrial.

1.4 Hipótesis

Mediante técnicas de simulación en estado estacionario, en estado transitorio, explorando la optimización estocástica de casos de estudio, será posible definir nuevos procesos de deshidratación reactiva para la producción de etanol

anhidro; garantizando su factibilidad de operación y destacando su potencial sobre la destilación azeotrópica típica, tanto económica como ambientalmente.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Proponer la configuración de deshidratación reactiva más favorable para los requerimientos técnicos-económicos-ambientales preestablecidos, entre diversos esquemas para obtener etanol anhidro; garantizando la factibilidad de la operación y destacando su potencial sobre la destilación azeotrópica típica.

1.5.2 Objetivos particulares

1. Diseñar y simular un conjunto de esquemas de proceso de deshidratación reactiva para dos casos de estudio.
2. Diseñar y simular dos esquemas de proceso de destilación azeotrópica para dos casos de estudio.
3. Optimizar cada esquema de proceso y caso de estudio, previamente simulado, considerando aspectos económicos y ambientales.
4. Evaluar y comparar los esquemas de proceso de acuerdo a los atributos técnicos-económicos-ambientales obtenidos en la optimización previa.
5. Definir un sistema de control, que garantice la operación regulada para los esquemas más adecuados según la evaluación previa.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En las próximas décadas, se prevé que la población y las actividades económicas aumenten, lo que resultará en una mayor demanda de energía segura y sostenible. Se espera que aumente la demanda mundial de energía en un 48% (de 579 cuatrillones de kJ a 860 cuatrillones de kJ) entre 2012 y 2040. El mayor crecimiento energético mundial se producirá en países fuera de la Organización para Cooperación y Desarrollo (OCDE), donde un crecimiento económico a largo plazo, relativamente fuerte, impulsa la creciente demanda de energía. El consumo de energía de los países asiáticos, no pertenecientes a la OCDE, incluyendo a China e India, se espera que aumente en un 71% entre 2012 y 2040 en comparación con el un aumento del 18% de países de la OCDE (Singh et al., 2017).

Actualmente, alrededor del 33.1% de la demanda energética mundial es abastecida por el petróleo; en segundo lugar, representado por el 27%, es suministrado por el carbón; 24.2% por gas natural; 6% la hidroelectricidad; 5 % por energías renovables y el 4.3 % por la nuclear (BP, 2021).

El cambio climático global es un problema importante en este tiempo. Dirige un incremento gradual en la temperatura promedio del planeta. El clima extremo de los últimos años ha intensificado las conversaciones sobre el crecimiento de la temperatura de la Tierra. El cambio en la temperatura se explica por los altos niveles de actividad manufacturera y económica que incluye emisiones de gases de efecto invernadero: dióxido de carbono, metano, etc. (Albergel et al., 2010).

Las causas del efecto invernadero son: el uso de minerales combustibles en las industrias: carbón, petróleo, gas natural, que emite una gran cantidad de dióxido de carbono y otros compuestos nocivos a la atmósfera cuando se queman; diferentes medios de transporte: los automóviles y camiones emiten gases de escape que también contaminan el aire y potenciar el efecto invernadero; deforestación, que absorbe dióxido de carbono y libera oxígeno; y los incendios forestales son otra fuente de destrucción de plantas en el planeta (Mikhaylov et al., 2020).

El continuo aumento de la demanda energética, así como la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, resultantes del uso de combustibles fósiles, impulsan el incremento de la investigación sobre las fuentes renovables de energía. Para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero

producidas por combustibles derivados del petróleo, se ha introducido el bioetanol producido por fermentación como alternativa a la gasolina (Khalid et al., 2019).

La producción de etanol combustible se ha incrementado extraordinariamente debido a que muchos países buscan reducir las importaciones de petróleo, impulsar las economías rurales y mejorar la calidad del aire. En la figura 2.1 (Renewable Fuels Association, 2021), se muestra la producción global de etanol por región, desde 2007 hasta 2019. La producción global alcanzó su punto máximo en 2019 después de una disminución en 2011 y 2012. Estados Unidos es el mayor productor mundial de etanol, con una producción próxima a los 114 billones de litros en 2019. Brasil y Estados Unidos producen el 84% de etanol a nivel mundial.

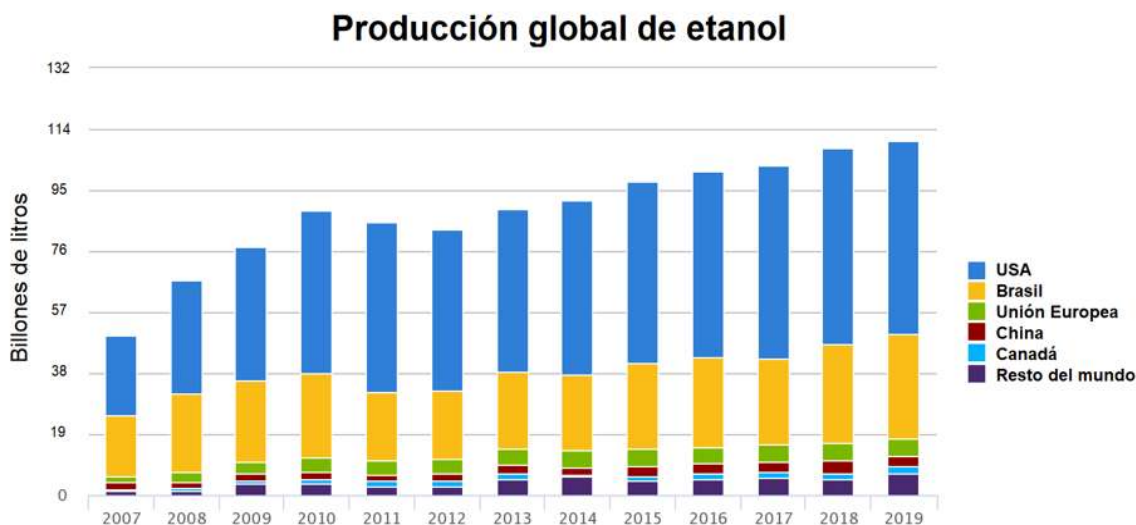


Figura 2. 1. Producción global de etanol anhidro.

El etanol puede ser obtenido sintéticamente del carbón y gas natural. También, puede ser producido por la oxidación de olefinas. Aunque, el 95% del etanol mundial es obtenido por la fermentación de materia prima con carbohidratos (Cardona et al., 2010).

El bioetanol es producido a gran escala por medio de varias materias primas, clasificándose como: etanol de primera generación al producido de maíz, caña de azúcar y trigo; segunda generación al producido por material lignocelulósico como cáscara de arroz, tallo de maíz, bagazo de caña de azúcar, madera blanda, pasto varilla y paja de trigo; tercera generación por algas (Singh et al., 2017). En todos los casos, la materia prima es pretratada y después fermentada en etanol.

Las principales ventajas del proceso de conversión bioquímica incluyen un costo de capital relativamente bajo, menos dependencia de la economía de escala para la rentabilidad, alta selectividad y eficiencias de conversión. Sin embargo, una de las principales desventajas es la naturaleza diluida del caldo de cultivo con una concentración de etanol que varía entre 3%p y 15%p (Hussain et al., 2013); el otro es el hecho de que el procesamiento de materias primas de base biológica puede conducir a la formación de mezclas azeotrópicas (Painer et al., 2015).

Se requiere una separación intensiva en energía para producir etanol de grado combustible de alta pureza, principalmente debido a la baja concentración de etanol en el caldo de cultivo y la presencia de un azeótropo de etanol y agua de mínimo punto de ebullición (95.6%p etanol a 78.15° C y 1 atm). El principal requerimiento de energía es para la recuperación de etanol (también conocida como preconcentración) desde 3%p hasta 12%p de etanol hasta aproximadamente 95%p de etanol (Cardona et al, 2007; Singh et al., 2017). Este paso de recuperación representa del 60% al 80% del costo total de separación del bioetanol del agua (Ragauskas et al., 2006; Torres et al., 2016); la destilación es la tecnología más común para esta preconcentración.

La deshidratación de etanol (también conocida como purificación) de la composición casi azeotrópica a etanol de grado combustible (> 99%p de etanol) no es viable mediante destilación simple; por tanto, ha sido de gran interés para la investigación.

2.1 Producción de Etanol

Actualmente, la producción de etanol combustible a gran escala se basa principalmente en materias primas que contienen azúcar (es decir, caña de azúcar) y granos de almidón (es decir, maíz, trigo, mandioca, etc.); los cuales no son deseables debido a su valor como alimento. Las biomásas lignocelulósicas tales como residuos agrícolas, biomasa leñosa, algas, residuos sólidos industriales y municipales son los recursos potenciales para la producción de bioetanol en todo el mundo. Estos residuos, no solo son renovables, sino también de bajo costo, abundante y sostenible. Paja de arroz, paja de trigo, paja de maíz y el bagazo de caña de azúcar son los principales residuos agrícolas, los cuales son adecuado para la producción de bioetanol a gran escala en términos de cantidad de biomasa disponible. Además, las biomásas industriales con almidón, tales como los desechos de las fábricas de procesamiento de almidón, las fábricas alimenticias de

papas y fábricas de bebidas y cervecería son prometedoras materia prima para la producción a gran escala de alto rendimiento (Saravana et al., 2016).

La producción de bioetanol de biomasa lignocelulósica involucra diferentes pasos de pretratamiento, hidrólisis, fermentación y recuperación de etanol. El primer paso en la producción de bioetanol es el pretratamiento que incluye principalmente el tratamiento físico para la reducción del tamaño de la biomasa; y procesos termoquímicos para la ruptura de materiales inmanejables de la biomasa para aumentar la porosidad del sustrato con redistribución de lignina. El segundo paso es el proceso de hidrólisis que depende de la efectividad de la operación de pretratamiento. Durante la hidrólisis ácida o enzimática, los polímeros de azúcar liberados, como el almidón, la celulosa y la hemicelulosa, se hidrolizan en monómeros de azúcar libres. El tercer paso es la fermentación, que es la conversión de azúcares fermentables disponibles en etanol por microorganismos o biocatalizador (Saravana et al., 2016).

Las levaduras son los organismos preferidos para la producción de etanol a escala industrial. Se pueden utilizar especies diferentes, dependiendo de la composición de la materia prima utilizada. *S. Cerevisiae*, particularmente adecuado para la fermentación de hexosas, ha sido el principal organismo utilizado. *Kluyveromyces fragilis* o *Candida sp.* se puede utilizar cuando lactosa o pentosas, respectivamente, son los sustratos disponibles. Otros organismos alternativos capaces de producir etanol como *Zymomonas mobilis*, *Pachysolen sp.*, no se utilizan en la producción industrial (Shuler et al., 1992).

El caldo de cultivo puede tener o no células de levaduras u otro microorganismo productor de etanol. Esta corriente es llamada mosto fermentado si es proveniente de azúcar de caña, pasta fermentada si es utilizado algún grano. Además del etanol y las materias primas empleadas se pueden encontrar otras sustancias en el caldo de cultivo tales como: Azúcares no fermentados; oligosacáridos resultantes de la sacarificación incompleta del almidón o celulosa; tierra o granos de cereal desgastados; lignina; otros productos de fermentación como glicerol; ácido láctico producido por bacterias contaminantes; pequeñas cantidades de ácido acético liberado durante la hidrólisis de hemicelulosa; dióxido de carbono, sales y productos excreta provenientes del metabolismo celular disueltos; otros componentes y materiales. Sin embargo, los dos componentes principales son agua (desde 80%p a 90%p) y etanol. Haciendo uso de la alta volatilidad y bajo punto de ebullición del etanol, la operación unitaria utilizada como

una regla para su separación es la destilación convencional a presión igual o mayor a la atmosférica.

Usualmente, dos columnas de destilación son utilizadas para elevar la concentración del etanol de 90%p a 92%p. Concentraciones mayores a 95.6%p es imposible usar destilación convencional, debido a que la composición es similar tanto en el vapor saturado como en el líquido saturado. Esta composición es llamada **azeotrópica** y es uno de los principales límites termodinámicos impuestos sobre los procesos de purificación del etanol. Para producir etanol anhidro (concentración 99%p o mayor) se requiere separaciones no convencionales.

Durante la fermentación, dióxido de carbono es generado como resultado del metabolismo microbiano. En la corriente de salida del gas y acompañado con CO₂ pueden ser encontradas pequeñas cantidades de etanol volatilizado, agua y otras sustancias volátiles. Para evitar la pérdida de etanol, esta corriente gaseosa es alimentada a un depurador donde una corriente de agua a contracorriente absorbe más del 98% de etanol. El depurador es llenado con una cama empacada plástica favoreciendo el contacto entre la corriente gaseosa y la líquida. La corriente gaseosa de desecho es liberada a la atmósfera mientras que la corriente líquida conteniendo alrededor de 2.5%p de etanol es regresada a la corriente con el caldo de cultivo proveniente del fermentador para ser alimentado a la torre de destilación.

La primera columna de destilación es llamada columna de concentración. Esta columna tiene un determinado número de platos que pueden ser de varios tipos. La corriente de etanol concentrada (35%p a 50%p) es removida desde la columna por la corriente lateral. Los vapores de la cabeza de la columna contienen principalmente CO₂ aproximadamente 84%p, una significativa cantidad de etanol 12%p y el resto agua.

El fondo de la columna, llamado *vinaza*, concentra las sustancias no volátiles y los sólidos suspendidos que se encuentran en el caldo de cultivo.

La composición de la vinaza depende de la alimentación empleada para la producción de etanol. El calor de la corriente de fondo es utilizado para precalentamiento de la corriente de alimentación de la misma columna de destilación.

La segunda columna o columna de rectificación es alimentada con la corriente lateral de etanol desde la columna de concentración. La operación de esta columna permite un destilado con 90 a 92 % en masa de concentración de etanol, la cual es enviada a la etapa de deshidratación. El fondo de esta columna tiene muy

poco contenido de etanol. Menos del 1 % siendo principalmente agua. El diagrama general de la estructura de producción de etanol se muestra en la figura 2.2.

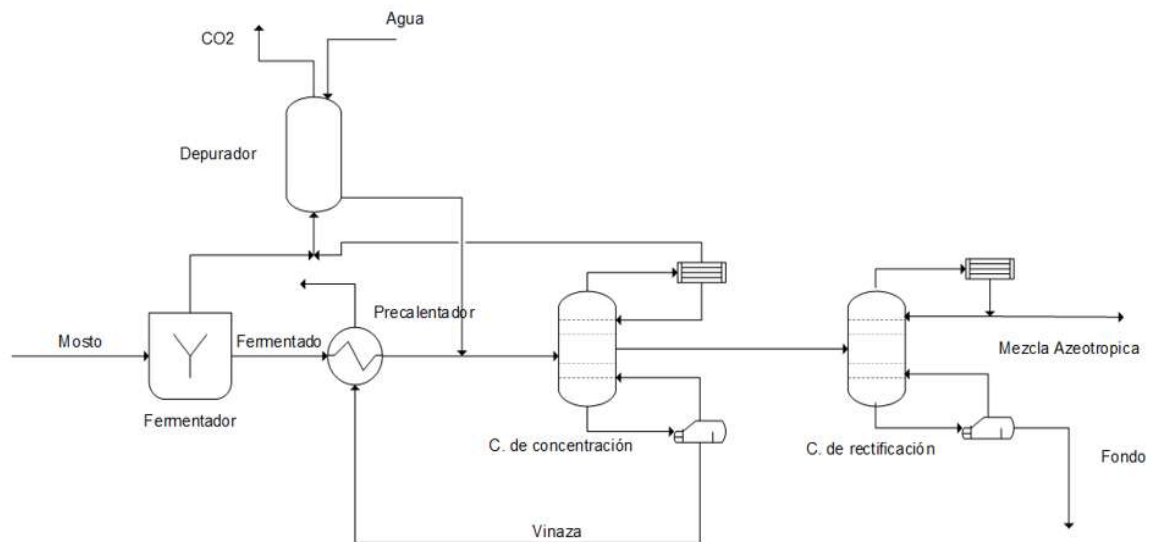


Figura 2. 2. Diagrama general de la estructura de producción de etanol.

2.1.1 Deshidratación del etanol

El destilado de la columna de rectificación representa la corriente entrante al esquema de deshidratación de etanol, donde el etanol grado combustible (>99%p) debería ser producido. Para lograr esta alta pureza partiendo de las corrientes con concentración de etanol 90%p-92%p, es necesario emplear operaciones de separación no convencionales.

Diferentes técnicas de separación han sido propuestas y evaluadas durante los años:

1. **Destilación extractiva.** En la destilación extractiva, un solvente es añadido para incrementar la volatilidad relativa de los componentes clave en la medida que la separación sea factible y económica. Esta tecnología fue ampliamente estudiada para la separación de mezclas etanol-agua con el fin de definir nuevas configuraciones o probar disolventes alternativos (Errico et al., 2013; Medina et al., 2014).
2. **Destilación azeotrópica.** En la destilación azeotrópica, un agente de arrastre forma un azeótropo heterogéneo con uno o más componentes en la alimentación. El agente se concentra en el vapor de cabeza, y cuando se condensa forma una segunda fase líquida que se recircula como reflujo. La

otra fase líquida y la corriente de fondo son los productos (Seider et al., 2010). Junto con la destilación extractiva, estas son las opciones preferidas para la producción de bioetanol a gran escala.

3. **Destilación por cambio de presión.** El cambio de presión podría ser ventajoso cuando el azeótropo binario desaparece o cambia de composición en un 5%p o más en un intervalo moderado de presión. En este caso la separación puede realizarse en dos columnas de destilación ordinarias que operan a diferentes presiones. A diferencia de los casos anteriores, la destilación por cambio de presión no requiere un agente de separación de masa. Además, la diferencia de presión entre las columnas se abre diferentes posibilidades de integración de calor (Kiran et al., 2015; Mulia et al., 2011).
4. **Destilación reactiva (RD).** El azeótropo se puede eludir en sistemas donde la destilación se combina con una reacción. La reacción y la separación simultáneas permiten superar concentraciones azeotrópicas y límites de destilación que facilitan la purificación de productos. La aplicación de la destilación reactiva está limitada a sistemas en los que la velocidad de reacción es elevada y no hay desajuste de temperaturas favorables para la reacción y separación (Errico et al., 2020).
5. **Adsorción.** Para las separaciones azeotrópicas, la adsorción se utiliza para adsorber, selectivamente, un componente en un adsorbente de lecho fijo. Diferentes trabajos se han publicado para las pruebas de separación etanol-agua de diferentes materiales adsorbentes para llevar esta separación a una potencial aplicación industrial. Revisiones de diferentes adsorbentes, proceso parámetros, cinética y modelos matemáticos son discutidos en diversas investigaciones (Karimi et al., 2019).
6. **Separación por membranas.** Las membranas se pueden definir como una interfaz delgada que modera la permeación de especies químicas en contacto con él. Dado que la separación no está limitada por la volatilidad relativa, se afirma que la separación por membrana es económicamente más conveniente en comparación con la destilación cuando las mezclas azeotrópicas son consideradas (Khalid et al., 2019). En la producción de bioetanol, las membranas pueden integrarse en diferentes secciones del proceso según lo revisado por Wei et al., (2014) y Lipnizki et al., (2010). El uso de Pervaporación ha llegado a ser muy prometedor considerando el desarrollo de membranas, las cuales han permitido aumentar la selectividad y el flujo permeable (Kaewkannetra et al., 2011; Kalyani et al., 2008).

7. **Sistemas híbridos.** Los diagramas de flujo híbridos se obtienen combinando diferentes operaciones unitarias para superar sus limitaciones individuales (Errico et al., 2017). El etanol de grado combustible se obtuvo mediante destilación extractiva asistida por separación líquido-líquido. Combinación de las membranas y la destilación ordinaria (Avilés et al., 2011). Diferentes sistemas híbridos para la deshidratación de etanol han sido revisados (Roth et al., 2013).

2.2. Estado del Arte

Se han realizado varios desarrollos en tecnologías de separación para la purificación de bioetanol. Singh et al., (2017) hicieron una revisión que se centró en los avances tecnológicos en la deshidratación del bioetanol de 2008. Esta revisión divide los métodos de deshidratación en destilación tecnologías (que incluyen columnas de pared divisoria) y tecnologías híbridas por ejemplo: columnas de destilación combinadas con adsorción, extracción líquido-líquido, pervaporación, sistemas de membranas, cambio de presión. Sin embargo, las tecnologías de destilación, como azeotrópicas o la destilación extractiva son algunas de las más utilizadas en los países productores como Estados Unidos y Brasil (Singh et al., 2017).

Acerca de las tecnologías de destilación y la destilación azeotrópica, Gomis et al., (2007) investigaron la viabilidad de un proceso de destilación azeotrópica usando 2,2,4-trimetilpentano como agente de arrastre; sin embargo, no funcionó con valores elevados de carga térmica del hervidor ($> 3,6$ kJ/g de etanol de alimentación), ni a valores bajos de carga térmica del hervidor ($< 2,2$ kJ/g de etanol de alimentación) porque o el condensado del destilado da solo una fase o produce mezclas con alto contenido de agua.

Sun et al., (2011) analizaron el diseño y optimización de una columna de pared dividida azeotrópica para destilación azeotrópica heterogénea utilizando ciclohexano como disolvente, partiendo cerca del punto azeotrópico. La simulación de procesos, en Aspen Plus, tiene energía ahorros desde 35%p a 42%p menos en el costo anual total sobre los sistemas de destilación azeotrópica utilizando ciclohexano como disolvente.

Chávez et al., (2011) examinaron un proceso de destilación extractiva utilizando un líquido iónico como disolvente (1-etil-3-metilimidazolio dimetilfosfato). Los autores llevaron a cabo un análisis de sensibilidad para estudiar el efecto de la

variación de la etapa de alimentación azeotrópica en el requerimiento de energía en el ebullidor.

Ravagnani et al., (2010) contrastaron la destilación extractiva utilizando etilenglicol y tetraetilenglicol como disolventes. Aunque la que usa tetraetilenglicol como solvente muestra mayor carga térmica en el hervidor y mayor caudal de disolvente en comparación con el otro, el tetraetilenglicol es recomendado debido a que presenta menos consecuencias ambientales y en la salud.

García et al., (2011) diseñaron un proceso que consiste en una columna de destilación extractiva utilizando glicerol y una columna de recuperación. La alimentación es una mezcla azeotrópica de etanol y agua.

Li et al., (2012) sugirieron la adición de una columna de destilación después de la columna de regeneración del solvente en destilación extractiva. La investigación encontró que el proceso propuesto es más fácil de operar como comparado con el convencional. Además, este esquema presenta un ahorro en el consumo energético del 30% sobre la destilación extractiva estudiada por Chianese et al., (1990).

Kiss et al., (2012) proponen tecnologías de destilación para ampliar el uso de columna de pared dividida en la destilación azeotrópica. Las secuencias de columnas de pared dividida conducen a ahorros de energía del 10% y 20% sobre sistemas convencionales, respectivamente.

Tututi et al., (2014) desarrollaron el diseño y el control del proceso de columna extractiva de pared dividida. Este proceso utiliza una alimentación de etanol acuoso al 93%p y es simulado en Aspen Plus. Los resultados muestran ahorros de alrededor de 12.4% en el costo anual total durante destilación extractiva convencional. Además, al utilizar Aspen Dynamics, se realizó el control de ambos procesos. Concluye que las propiedades de control para columnas de pared dividida complejas son comparables a aquellas pertenecientes a la destilación extractiva convencional.

Continuando con desarrollos intensificados García et al., (2020) estudiaron la purificación de la mezcla de etanol y agua utilizando operaciones por lotes y semicontinuas en una destilación de pared dividida experimental. Este resultado es importante ya que la mayoría de los artículos publicados sobre la purificación de etanol utilizando columnas de destilación de pared dividida se reportan resultados de simulación y en este caso, son resultados experimentales.

Oseguera et al., (2017) presentan resultados sobre los requerimientos energéticos en los calderines de una columna de destilación extractiva pared

dividida y una secuencia de destilación acoplada térmicamente con un rectificador lateral para la deshidratación de bioetanol utilizando glicerol como agente de arrastre. Durante la optimización energética, las corrientes de recirculación fueron variadas hasta obtener el mínimo consumo energético en el calderín; los estados estacionarios obtenidos pueden presentar diferencias de hasta 400%.

Long et al., (2017) proponen un diseño de biorrefinería intensificado y energéticamente integrado para la producción de etanol celulósico a partir de biomasa lignocelulósica. Para la sección de preconcentración, una destilación asistida por bomba de calor y una integración energética de doble efecto fueron evaluadas, mientras que una combinación de integración energética y una técnica intensificada, destilación extractiva de pared dividida (EDWC), se aplicó para mejorar la energía del proceso y rentabilidad para la sección de purificación.

Patrascu et al., (2017) propusieron una destilación extractiva asistida por bomba de calor en una columna de pared dividida para deshidratación de bioetanol. Esta investigación es la primera en abordar los desafíos relacionados con la dinámica de procesos y el control de este sistema altamente integrado.

Singh et al., (2018) propusieron destilación de doble efecto y tecnologías de destilación asistida por bomba de calor, como alternativas a la destilación simple. Para mejorar la eficiencia energética, antes de la deshidratación del bioetanol, utilizan una adsorción con cambio de presión.

Aurangzeb et al., (2019) investigaron que su propuesta de destilación extractiva de pared dividida con integración térmica proporciona importantes ahorros de energía y costos anuales totales con referencia a la destilación extractiva convencional, y a la columna extractiva de pared dividida.

L-S et al., (2020) investigaron la columna de pared dividida reactiva (RDWC) y la influencia de las propiedades del sistema de reacción no ideal, centrándose en el equilibrio de fase azeotrópica. Esta investigación muestra un potencial de ahorro de energía del RDWC en comparación con la secuencia de destilación reactiva (RDS); además, fue posible superar el azeótropo y logran una alta conversión molar de al menos 99,5%. Aunque el estudio no se centra en la deshidratación de etanol, marca una dirección a los desarrollos en un futuro próximo.

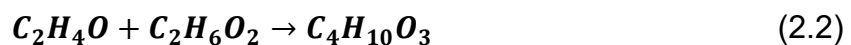
Dentro de la categoría de tecnología de destilación, Mulia et al., (2011) controlaron un proceso de destilación con integración térmica por cambio de presión. Sus resultados muestran que el proceso de separación propuesto puede lograr una pureza de etanol del 98.9%p molar y ser operado sin problemas con un arreglo de controladores PI. Asimismo, Kiran et al., (2015) propusieron un esquema

de integración térmica híbrida para una columna de destilación de cambio de presión mediante la combinación de una columna de destilación acoplada térmicamente de manera interna con una columna de recompresión de vapor.

Como parte de las tecnologías híbridas, la pervaporación y adsorción también se utilizan comercialmente. El primero representa una nueva generación de proceso de separación de membranas que implica un cambio de fase para formar un permeado gaseoso y retenido líquido usando una membrana semipermeable (Kaminski et al., 2007), mientras que este último emplea tamices moleculares o biomateriales para adsorber agua de forma selectiva (Benson et al., 2005).

Aunque se han utilizado varias alternativas para separar composiciones azeotrópicas, las tecnologías relacionadas con la destilación siguen siendo la opción de elección en el caso de la producción a gran escala de etanol de alta pureza; principalmente, la destilación azeotrópica heterogénea (Tavan et al., 2013). Esta tendencia se debe a las tecnologías relacionadas con la destilación son relativamente maduras y ampliamente utilizadas en la industria; sin embargo, siguen consumiendo mucha energía (Kaymak et al., 2019); por lo tanto, se investigan configuraciones alternativas para reducir los consumos energéticos y costos operativos para la purificación de bioetanol. Debido al apalancamiento económico de los coproductos generados y el uso de la energía térmica liberada por la reacción química, estudios sobre reactivos las separaciones han ido ganando cada vez más relevancia.

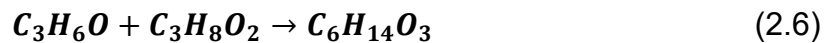
Una investigación clave para el desarrollo de la deshidratación reactiva fue la realizada por Huang et al., (2006). Aunque esta investigación no se centra en el etanol; exploró la producción de etilenglicol a través de la destilación reactiva, que se convertiría en la base de la deshidratación reactiva. En este estudio, la producción implicó un sistema de hidratación de óxido de etileno donde las reacciones y cinética se informa de la siguiente manera: El agua reacciona con óxido de etileno (C_2H_4O) para producir etilenglicol ($C_2H_6O_2$), ecuación (2.1), luego, algunos moles de etilenglicol reaccionan con el óxido de etileno para formar dietilenglicol ($C_4H_{10}O_3$), ecuación (2.2). El modelo cinético está representado por las ecuaciones (2.3 y 2.4); donde " X_i " significa fracción molar del compuesto " i ".



$$r_1 = kT^n e^{(-E/RT)} X_W X_{EO} \quad (2.3)$$

$$r_2 = kT^n e^{(-E/RT)} X_{EO} X_{EG} \quad (2.4)$$

El etilenglicol se utiliza como líquido anticongelante o difusor de calor, elaborar compuestos de poliéster, disolventes en las industrias de la pintura; además es un compuesto utilizado en los sistemas de frenos hidráulicos. De manera paralela, el propilenglicol se utiliza como anticongelante líquido en motores de avión. Empleando la hidratación con óxido de etileno y la hidratación del óxido de propileno, las cuales son reacciones exotérmicas, es posible producir una mezcla de glicoles que tienen alto valor industrial. Este último sistema es descrito por Švandová et al., (2005); donde al igual que el sistema pasado, el agua reacciona con el óxido de propileno (C_3H_6O) para producir propilenglicol ($C_3H_8O_2$), ecuación (2.5). Moles de propilenglicol reaccionan con el óxido de propileno para formar dipropilenglicol ($C_6H_{14}O_3$), ecuación (2.6). Las ecuaciones (2.7 y 2.8) muestran el modelo cinético donde “ C_i ” es la concentración molar de la especie “ i ”.



$$r_3 = kT^n e^{(-E/RT)} C_W C_{PO} \quad (2.7)$$

$$r_4 = kT^n e^{(-E/RT)} C_{PO} C_{PG} \quad (2.8)$$

Tavan et al., (2013) proponen una técnica interesante para lograr bioetanol deshidratación basada en Huang et al., (2006). Ésta consiste en una columna de destilación reactiva alimentada con la mezcla azeotrópica de bioetanol-agua y óxido de etileno. El objetivo es recuperar bioetanol anhidro del domo de la columna y etilenglicol desde el fondo. Para evaluarlo, variables como: cargas energéticas y pureza del etanol anhidro fueron tomado. La principal contribución de esta investigación es haber definido este tipo de proceso como deshidratación de etanol reactivo.

An et al., (2014) profundizan en el estudio de la destilación reactiva del etanol deshidratación analizando la selectividad de etilenglicol, óxido de etileno conversión y recuperación de etanol. De la misma manera que Tavan et al., (2013). Este proceso comienza a partir de una concentración azeotrópica.

Kaymak et al., (2019), considera el proceso presentado por Tavan et al., (2013) para desarrollar un sistema de control utilizando Aspen Dynamics. La investigación involucra una columna de preconcentración la cual es seguida por una

columna de destilación reactiva con óxido de etileno, sin embargo, la investigación propone ninguna otra configuración de deshidratación reactiva. Esta investigación es la única que ha realizado diseño y control de un proceso de deshidratación reactiva.

Errico et al., (2020) han considerado un proceso de membrana para preconcentrar la mezcla para lograr el punto azeótropo antes de comenzar la destilación reactiva con óxido de etileno; se considera como una posible alternativa a la destilación extractiva. Esta investigación concluye que la secuencia de membrana de ósmosis directa-prefraccionador-destilación reactiva-recuperación de glicol por destilación ordinaria aunque es buena alternativa, se ve penalizada por la recuperación más baja, por lo que se deben realizar esfuerzos para optimizar la separación de membranas.

Como lo han señalado las investigaciones previas, antes mencionadas, el método destilación reactiva presenta una reducción de consumo energético; sin embargo, existe la posibilidad de que las condiciones de operación en la destilación reactiva sean las más apropiadas para la reacción y no para la separación o viceversa. Por lo tanto, un proceso alternativo secuencial de reacción-separación, en equipos independientes, puede producir mejores resultados.

En este estudio, se presenta un conjunto de alternativas para la separación de bioetanol-agua que, a diferencia de lo reportado por otras investigaciones, contempla procesos donde se llevan a cabo la reacción y la separación de manera sucesiva en equipos independientes; otras opciones mostradas exploran el uso de un sistema reactivo distinto como lo es el caso de la hidratación del óxido de propileno; además, se plantean desarrollos que tienen como corriente de alimentación mezclas diluidas de bioetanol (a condiciones de salida del fermentador) en lugar de las entradas habituales a concentraciones cercanas al azeótropo; evitando así, la secuencia de columnas de preconcentración que se utilizan típicamente en las técnicas mencionadas anterioridad. De manera adicional, cada proceso reactivo propuesto aprovecha la energía térmica liberada por las reacciones y la transforma en energía eléctrica a través de ciclos orgánicos de Rankine.

Los trabajos relacionados con la deshidratación del etanol a través de óxido de etileno y destilación reactiva, como los mencionados anteriormente (Tavan et al., 2013; An et al., 2014; Kaymak et al., 2019; Errico et al., 2020), fueron diseñados usando al análisis de sensibilidad como herramienta para conocer las mejores condiciones de operación en función de: rendimientos, cargas energéticas y

conversiones; sin embargo, estos análisis no constituyen un método de optimización como tal. Aunado a ello, estas investigaciones previas pueden ser consideradas como problemas mono objetivos. Por lo tanto, este trabajo utiliza un procedimiento de optimización estocástica multiobjetivo para encontrar las mejores condiciones de operación para cada sistema de deshidratación reactiva desarrollado y acoplado a las tecnologías de recuperación de calor, como lo son los ciclos orgánicos Rankine. Las funciones objetivo consideradas para la deshidratación reactiva del etanol son:

- Maximizar la pureza de etanol,
- Maximizar la ganancia neta,
- Minimizar las emisiones de CO₂ equivalente.

La pureza del etanol es considerada por 3 situaciones:

- La primera es para explorar su influencia sobre las funciones económica y ambiental de manera simultánea.
- La segunda es porque según los estándares internacionales de bioetanol hay diferentes contenidos máximos de agua tales como: 0.2 vol.% (EN 15376, Europe), 0.4 vol.% (ABTN/Resolução ANP No. 36/ 2005, Brazil) or 1.0 vol.% (ASTM D 4806, USA), entre otros; por lo tanto, utilizando la función objetivo de la pureza de etanol, le permite a quien toma las decisiones elegir en términos de los requerimientos necesarios.
- Por último, la ganancia neta es contemplada debido a que el principal interés de todas las compañías, grupos con intereses energéticos e inversores potenciales es la generación de ganancia económica.

La reducción de emisiones de CO₂ equivalente debe ser utilizado porque el sentido y objetivo de cada investigación de biocombustibles es disminuir el impacto ambiental, por lo tanto, las principales contribuciones de la optimización son:

- Demostrar la superioridad de las destilaciones reactivas sobre la destilación azeotrópica típica, utilizando técnicas formales de optimización estocástica multiobjetivo bajo aspectos económicos, técnicos y ambientales.
- Definir el mejor proceso de deshidratación reactiva entre los diferentes esquemas.

- Describir la interacción entre las tres importantes funciones objetivo: la ganancia neta; las emisiones de CO₂ equivalente y la pureza de etanol.
- Corroborar la intensificación de proceso en el proceso global de producción de etanol anhidro a través de la factibilidad del uso de deshidratación reactiva a la salida del fermentador.
- Resaltar la importancia de la optimización multiobjetivo en el diseño de proceso.

Pese a ser demostrada con esta investigación que la remoción de agua, a condiciones a la salida del fermentador, utilizando procesos reactivos trae muchas ventajas (como lo son: la reducción en la demanda energética; la disminución del número de equipos en el proceso global; trabajar sin solvente; la contracción de los costos capital y de operación por el apalancamiento económico derivado a los coproductos (incluida la electricidad generada); y proveer mejores valores en el aspecto económico-técnico-ambiental que la destilación azeotrópica.), desafortunadamente, estas configuraciones reactivas no cuentan con un esquema de control que garantice la operación estable de los procesos propuestos. Por lo tanto, como otro propósito importante de la investigación es proponer una estructura de control a través de la simulación dinámica, para cada proceso de deshidratación reactiva, a condiciones de la salida del fermentador; utilizando óxido de etileno y óxido de propileno. Con ello, se garantizan: las condiciones de operación; proveer procesos eficientes mientras se satisfacen los requerimientos ambientales y la calidad del producto durante perturbaciones.

Es hipotético que el control de la destilación reactiva para la deshidratación de etanol podría llegar a ser más complicada que las configuraciones donde las operaciones de reacción y separación son independientes porque la interacción de estas dos acciones podría exhibir un comportamiento complejo y reducir la flexibilidad del sistema, por lo tanto, como parte del propósito del diseño de control, se define el esquema de control más rápido y estable entre los procesos convencional e intensificado.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

Para desarrollar el presente proyecto, la metodología se divide en tres etapas:

1. Diseño y simulación.
2. Optimización multiobjetivo.
3. Control de procesos.

Cada etapa del proyecto es desarrollada utilizando una computadora con procesador Intel® Core™ i7-4700MQ CPU @2.40 GHz 2.40 GHz. y 24.0 GB de memoria RAM. Los softwares empleados para cada simulación y para la optimización es Matlab R2019a, Microsoft® Excel 2019, Aspen Plus® V8.8 y Aspen Dynamics® V8.8.

3.1 Diseño y simulación

Los modelos cinéticos utilizados para el diseño de procesos son los reportados por Huang et al., (2006) y Švandová et al., (2005) para la hidratación de óxido de etileno y la hidratación de óxido de propileno, respectivamente. Los parámetros cinéticos reportados (Huang et al., 2006; Švandová et al., 2005) se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3. 1.- Parámetros cinéticos.

	Ecuación (3)	Ecuación (4)	Ecuación (7)	Ecuación (8)
$k\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ s}}\right)$	3.15×10^{15}	6.3×10^{15}	9.6×10^4	9.6×10^3
$E\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}\right)$	7.93776×10^4	7.93776×10^4	7.5362×10^4	8.2899×10^4
$\Delta H\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)$	-8.0×10^4	-1.31×10^4	-9.136×10^4	-1.11×10^5

Una vez recopilada la información de la cinética química para cada sistema reactivo, se realiza una búsqueda de azeótropos entre todos los compuestos de los diversos sistemas, utilizando: Aspen Plus (Schefflan et al., 2011); los coeficientes de actividad UNIQUAC para la fase líquida; y el modelo Redlich-Kwong para la fase

de vapor como modelos termodinámicos (An et al., 2014). Los resultados son validados a través de los datos experimentales obtenidos por Lai et al., (2013).

Se analizan dos estudios de caso. Ambos casos tienen un flujo de alimentación con un caudal de 100 kmol/h a 30° C pero concentraciones diferentes. El primer estudio de caso involucra una mezcla etanol-agua con una concentración de 80 %mol de etanol; esta mezcla representa el producto que se obtendría a partir de un tren de pasos de preconcentración. El segundo caso de estudio consiste en la misma mezcla pero con 4 %mol de etanol, la cual corresponde a la concentración de la corriente a la salida del fermentador. Con estos casos de estudio, es posible identificar ventajas y diferencias entre trabajar bajo condiciones cerca del azeótropo y trabajar bajo condiciones diluidas.

Hay tres procesos diferentes desarrollados para deshidratar estas corrientes de mezcla. Estos procesos son la destilación azeotrópica, la destilación reactiva y el sistema reactor - separador. Cada proceso se realizó cambiando el agente reactivo o el agente de arrastre según el caso. Se obtuvieron destilaciones azeotrópicas con fines de comparación con los sistemas reactivos.

Los agentes reactivos utilizados para realizar la deshidratación reactiva son: óxido de etileno y óxido de propileno. Del mismo modo, se utilizaron benceno y ciclohexano para las destilaciones azeotrópicas.

Es importante mencionar que las siglas utilizadas para nombrar los procesos descritos fueron diseñadas de la siguiente manera:

Las dos primeras letras se refieren al tipo de proceso (RD: destilación reactiva; RS: Sistema reactor-separador; y AZ: destilación azeotrópica). Las dos letras siguientes son el agente reactivo o el agente de arrastre según el caso (EO: óxido de etileno; PO: óxido de propileno; BE: benceno; y CH: ciclohexano). Luego, los dos números siguientes son el porcentaje molar de agua en la corriente de mezcla etanol/agua, y finalmente, los dos últimos números representan el porcentaje molar de etanol. La figura 3.1 muestra un resumen de los procesos desarrollados en esta investigación.

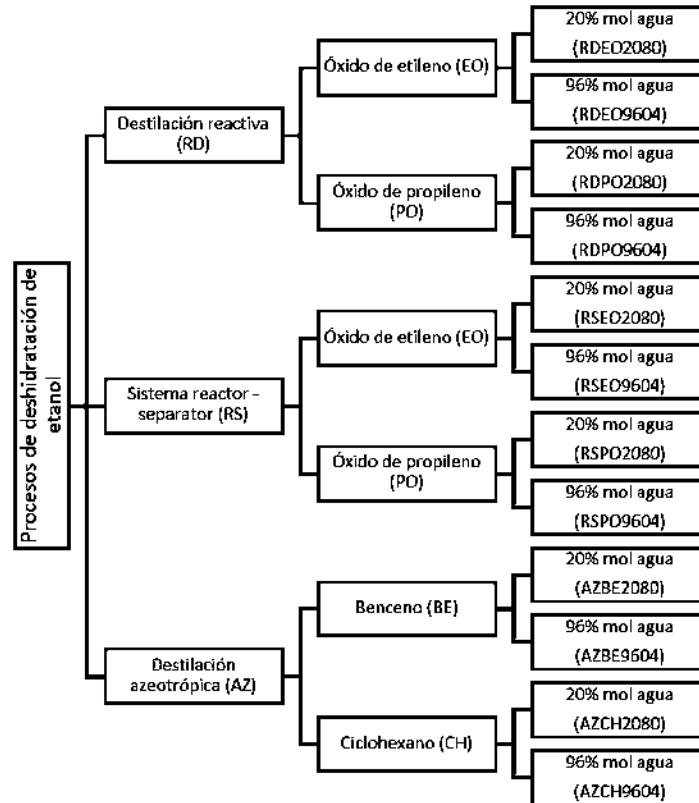


Figura 3. 1. Resumen de los procesos desarrollados.

Se hace la suposición de que los procesos diluidos son mezclas binarias de etanol-agua, en otras palabras, los componentes adicionales de la vinaza se consideran despreciables; esto con la finalidad de estimar las propiedades termodinámicas.

Como se ha mencionado anteriormente, las reacciones involucradas son altamente exotérmicas, tabla 3.1, por lo que la energía térmica se utiliza para generar electricidad a través de un ciclo orgánico de Rankine (ORC). Los componentes del ORC son intercambiador de calor (modelo HeatX), turbina (modelo “Compr”), condensador (modelo “Heater”) y bomba (modelo “Pump”). Se utilizó 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R245FA) como fluido de trabajo en el ORC (Esquivel et al., 2017; Orosz et al., 2010; Tchanche et al., 2011; Wang et al., 2019).

Wang et al., (2010) hizo una comparación entre diferentes fluidos de trabajo potenciales para los ORC considerando el medio ambiente, la seguridad, los impactos en la salud y la eficiencia térmica; los resultados de la investigación muestran que R245FA tiene la mejor eficiencia térmica dentro de los límites de seguridad y medio ambiente. Además, R245FA es un fluido de trabajo a baja temperatura que se utiliza principalmente en la recuperación de calor residual. Se

analizan todos los flujos dentro de cada proceso, si una corriente tiene un potencial térmico, se añade un ORC.

3.1.1 Destilación reactiva

El diagrama general de proceso de destilación reactiva se muestra en la figura 3.2. Estos procesos se desarrollan por el método riguroso; el proceso de destilación reactiva está representado por el modelo de columna RadFrac (Gangadwala et al., 2008).

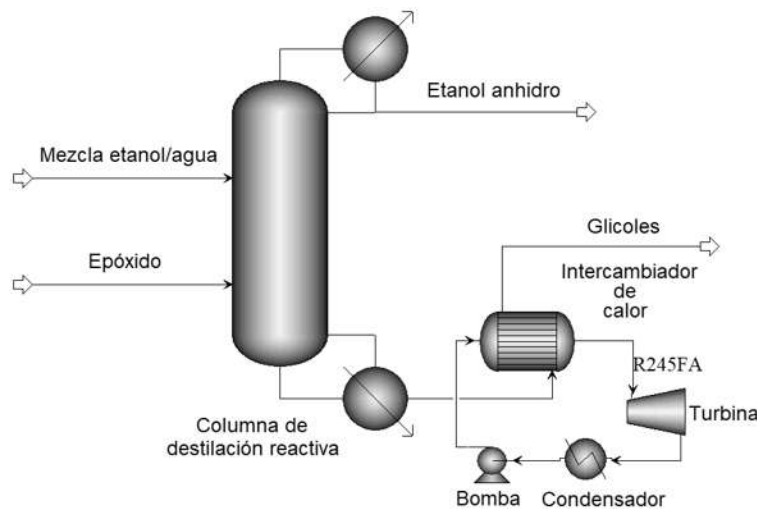


Figura 3. 2. Destilación reactiva, esquema general.

Una vez que los parámetros cinéticos han sido especificados, definimos los siguientes parámetros como variables de proceso: número de etapa, etapa de alimentación, relación de reflujo, flujo de destilado, hold-up, presión del sistema, número de etapas reactiva y flujo de alimentación de epóxido. Estas variables independientes, así como los de los demás procesos, se seleccionaron para el diseño apropiado del equipo. Como variables de respuesta, seleccionamos la fracción molar de etanol y el flujo molar de etanol en la corriente de *etanol*; estas variables dependientes, a efectos de toma de decisiones, se seleccionaron para garantizar los requisitos de pureza del etanol y obtener un rendimiento ventajoso, respectivamente.

Los valores iniciales de las diferentes variables de proceso fueron asignados con base en los trabajos previos, tales como: Huang et al., (2006); Tavan et al., (2013); y An et al., (2014). Luego se realizó un análisis paramétrico de las variables

mencionadas anteriormente. Este análisis consiste en obtener un escaneo de variables de proceso dentro de amplios límites, mientras que el resto de las variables de proceso permanece fijo; el propósito del escaneo es evaluar cómo cambia la variable dependiente en función de las variables independientes; por lo tanto, será posible examinar la topología de la función en términos de los puntos mínimos y máximos.

Las etapas reactivas para todas las configuraciones son desde la etapa del ebullidor hasta la última etapa antes del condensador, ya que ambas reacciones son no catalizadas; por lo tanto, en cualquier lugar donde el agua y los moles reactivos están presentes, la reacción tendrá lugar. Esta condición ayuda a reducir las necesidades de la carga térmica en el ebullidor.

Una vez definidos los valores variables independientes mediante análisis paramétrico, se introdujo un ORC para utilizar el flujo de glicol debido a su potencial térmico.

La única variable independiente para el escaneo paramétrico ORC es el flujo másico R245FA; como variable dependiente, se seleccionó el flujo de calor extraído de la fuente de calor al fluido de trabajo. Este último enfoque se debe a que el intercambiador de calor tiene que ser capaz de vaporizar el fluido de trabajo muy cerca de la presión crítica para aprovechar la energía de la fuente de calor.

3.1.2 Sistema reactor-separador

El esquema general del proceso del reactor-separador se muestra en la figura 3.3. Esta disposición tiene algunas variaciones entre los diferentes sistemas. Estas diferencias están en el número de sistemas ORC que se utilizan debido al potencial térmico de las corrientes y la necesidad de tener una segunda columna que puede separar el exceso de epóxido proveniente del domo de la columna-01. Para ser más precisos, RSPO9604 tiene la estructura de proceso mostrada en la figura 3.3; RSPO2080 tiene todos los componentes excepto ORC-1, figura 3.4; RSEO9604 no posee ORC-2, figura 3.5; RSEO2080 no tiene columna-02, ni una corriente de recirculación al reactor, figura 3.6. Estos procesos son simulados por métodos rigurosos. El reactor está representado por el modelo "CSTR". Una vez definido el equipo, se introdujeron los parámetros cinéticos en el modelo de reacción. Las columnas 1 y 2 se caracterizaron por el método Fenske-Underwood-Gilliland como una primera aproximación y luego se caracterizaron por el modelo de columna "RadFrac". Finalmente, las bombas de reciclaje fueron representadas por un modelo

de "Pump". Es importante señalar que la función principal de ORC-2 es aprovechar el gradiente de presión existente entre el reactor y la columna-01 en el sistema de separación del reactor.

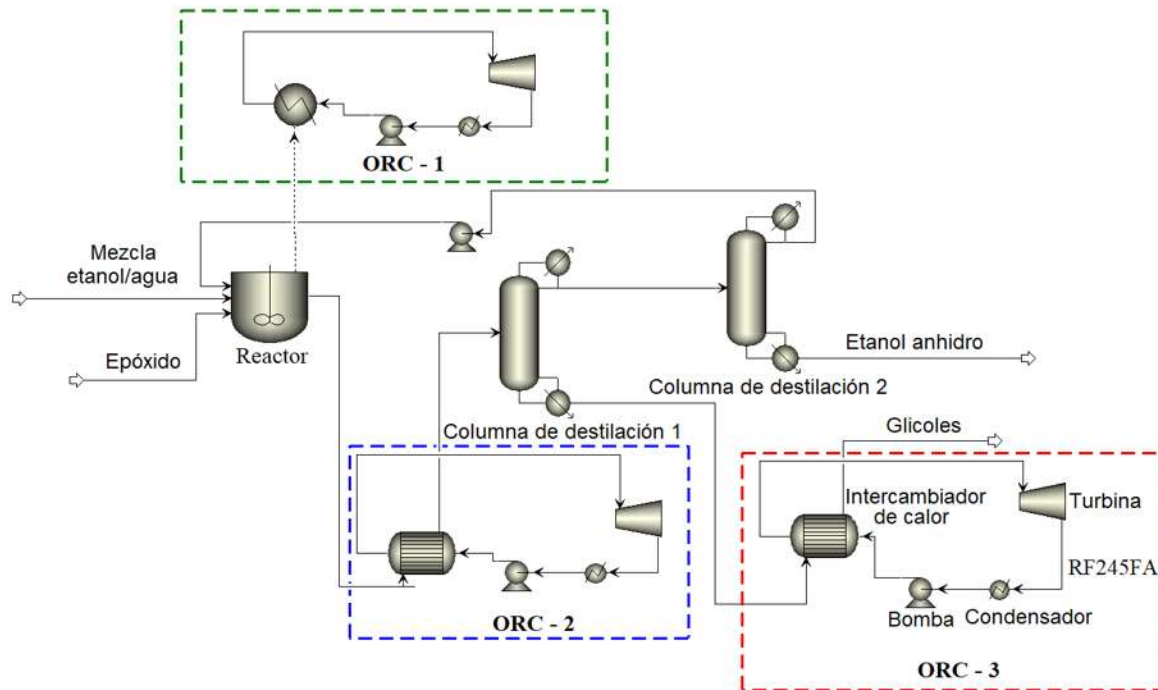


Figura 3. 3. Sistema reactor - separador, esquema general.

Los sistemas de reactor - separador fueron desarrollados, utilizando análisis paramétricos, como se describe para los procesos de destilación reactiva. Las variables independientes para el reactor son: la presión, el flujo de alimentación del epóxido y el tiempo de residencia. Las reacciones ocurren en la fase líquida. Las variables independientes de las columnas comprenden: la etapa de alimentación, la relación de reflujo y el flujo de destilado. El objetivo principal del reactor es eliminar la fracción molar de agua, generando así, una fracción molar de producto. Las variables de respuesta para el reactor son: fracción molar de agua; fracción molar de epóxido; flujo molar de agua; y flujo molar de epóxido en la corriente de salida del reactor. Las columnas se utilizan con fines de purificación; por lo tanto, las variables de respuesta son: fracción molar de etanol y el flujo molar de etanol tanto del domo de la columna-01, como la corriente de etanol anhidro (corriente de fondo) de la columna-02.

No sólo se utilizan sistemas ORC en los flujos de glicol debido a su potencial térmico, sino que también se asigna un sistema ORC a los reactores para

aprovechar la energía liberada por las reacciones exotérmicas. Para el ORC que utiliza el calor del reactor, el modelo de “Heater”, en Aspen Plus, reemplaza al modelo “HeatX”. Este enfoque es suponiendo que el “Heater” es el enchaquetado del reactor. Las especificaciones del modelo “Heater” son: la corriente de calor de entrada proveniente del reactor y la presión del fluido de trabajo.

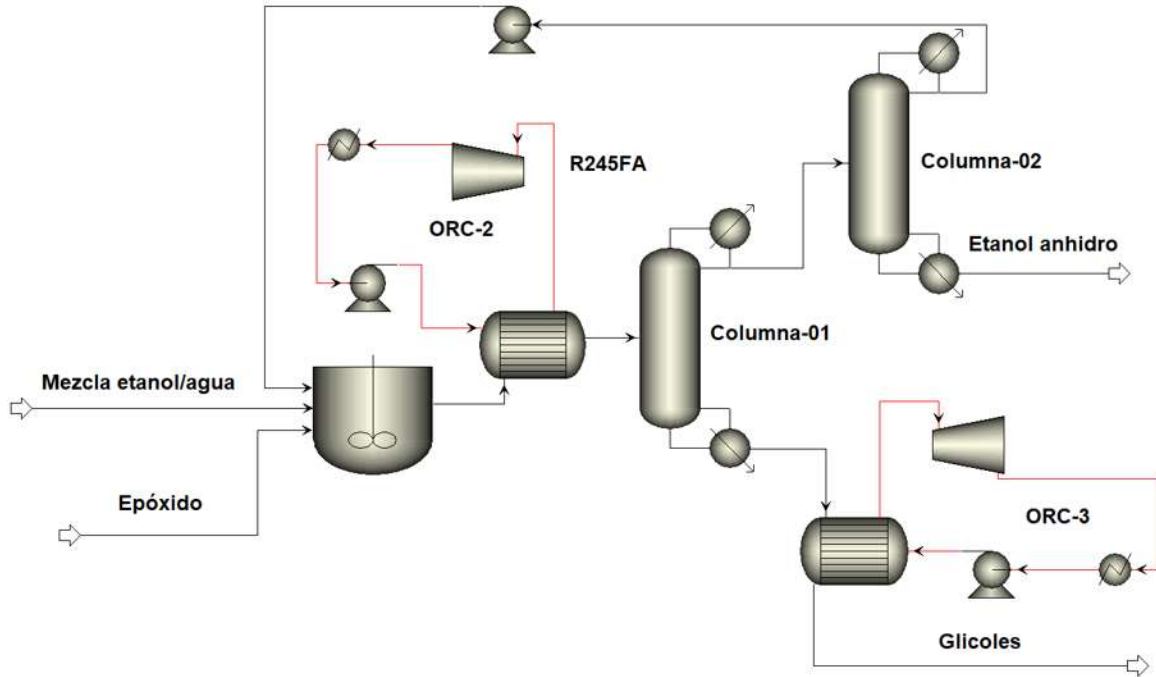


Figura 3. 4. Configuración RSPO2080.

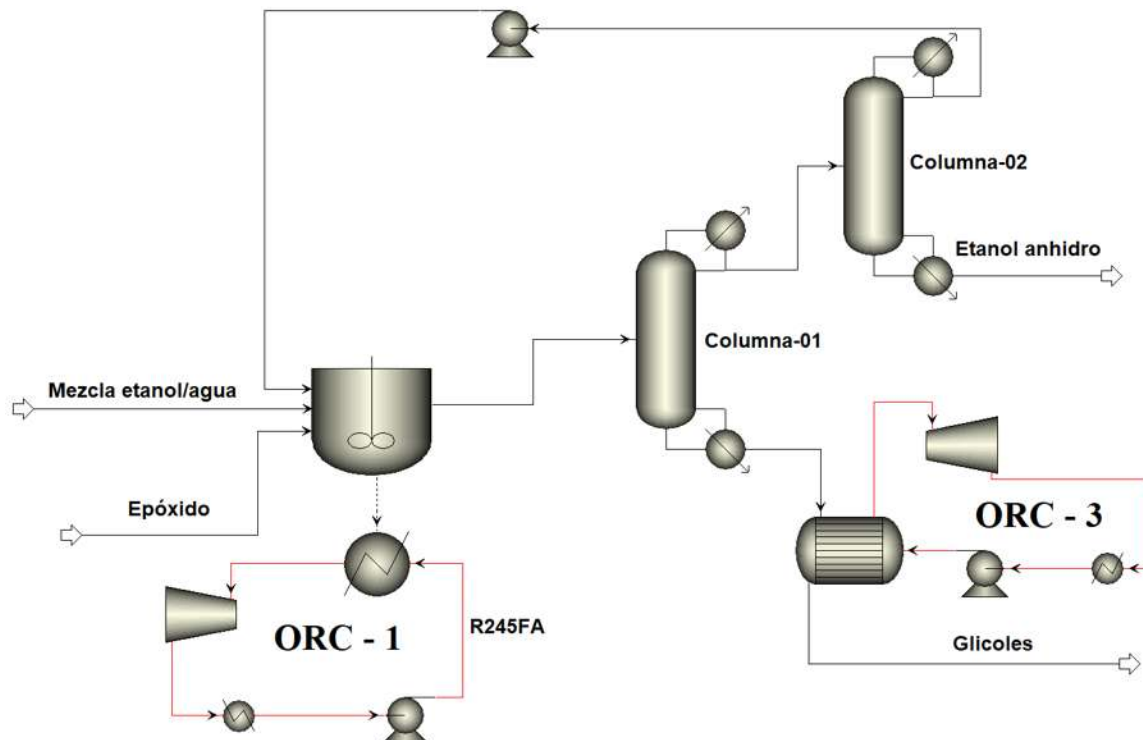


Figura 3. 5. Configuración RSE09604.

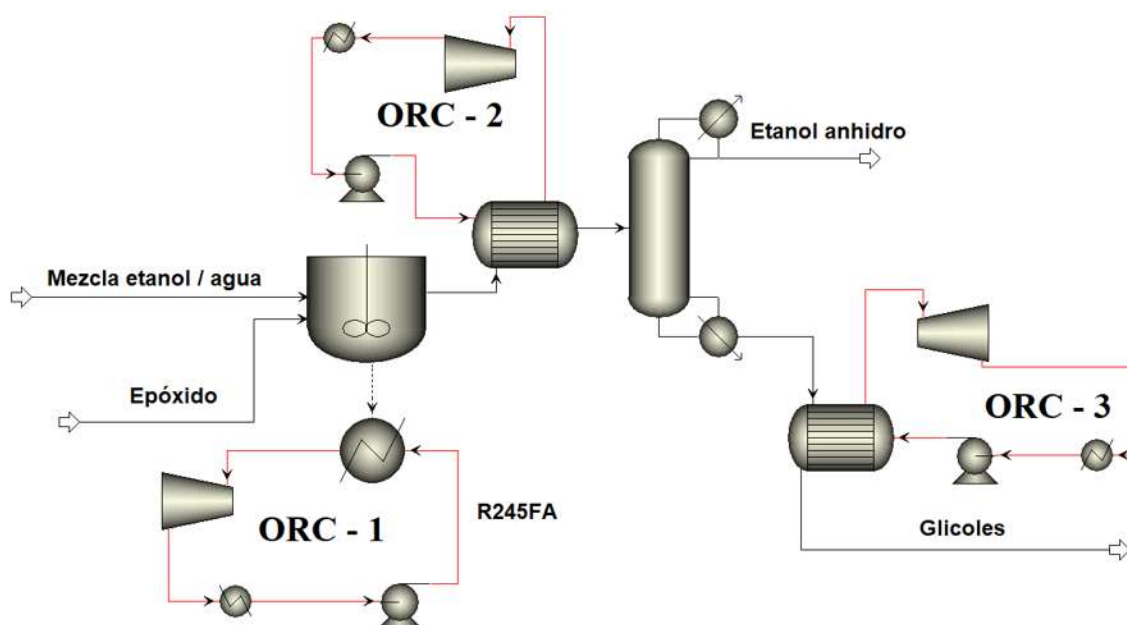


Figura 3. 6. Configuración RSE02080.

3.1.3 Destilación azeotrópica

El esquema general del proceso de destilación azeotrópica se muestra en la figura 3.7. Esta disposición tiene variaciones dependiendo del agente de arrastre y la concentración de la mezcla etanol/agua. Para ser más precisos, AZBE2080 y AZCH2080 no contienen columnas de preconcentración. Cuando el benceno se utiliza como agente de arrastre, para ambas concentraciones de etanol, una corriente de suministro para dicho agente se incluye; esto debido a que es necesario para suministrar el benceno perdido a través del proceso. Si el ciclohexano se utiliza en ambas concentraciones de etanol, la corriente de suministro para el flujo del agente de arrastre no sería necesario porque no hay liberación de ciclohexano; este permanece en recirculación constante dentro del proceso. Otra diferencia entre las configuraciones benceno y ciclohexano es que el condensador de la columna-02 no está incluido en los procesos de ciclohexano.

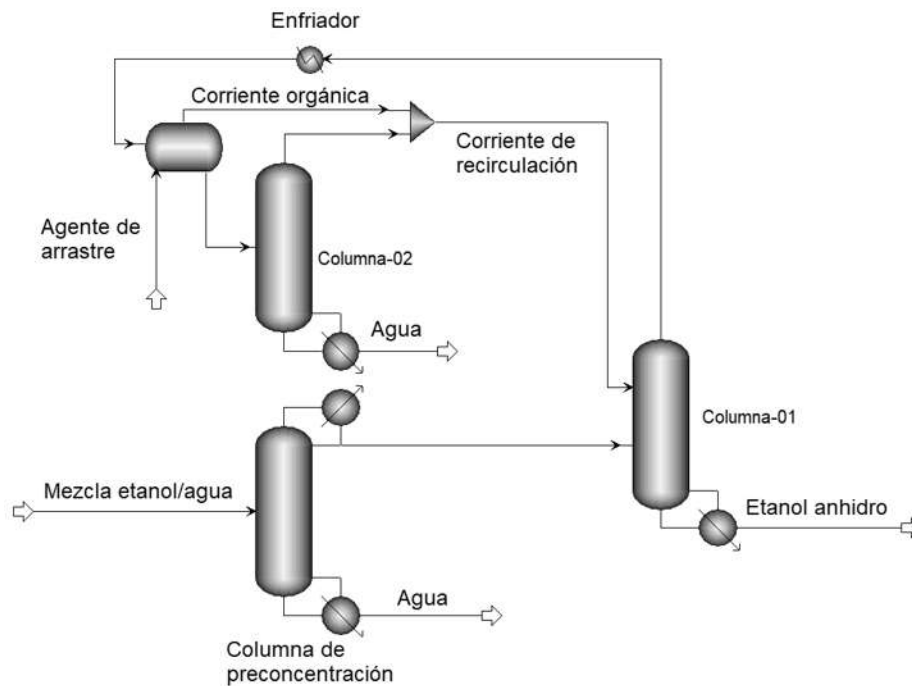


Figura 3. 7. Destilación azeotrópica, esquema general.

Las columnas preconcentración, columna-01 y columna-02, se caracterizan por un modelo riguroso, el modelo de columna “RadFrac”. El decantador está representado por un modelo de “Decanter”. Cabe mencionar que todos los sistemas funcionan a presión atmosférica (Avilés et al., 2015).

Las destilaciones azeotrópicas se realizaron a través de mapas ternarios de equilibrio vapor-líquido-líquido para obtener la primera aproximación de los flujos de recirculación. Es de gran importancia definir la composición de la alimentación en la columna – 1 ya que de ella depende lograr la pureza requerida. Esta alimentación se define por la mezcla de las corrientes de etanol-agua y la corriente de recirculación la cual contiene el agente de arrastre.

Al igual que los procesos de deshidratación reactiva, se realizan análisis paramétrico de las variables de proceso como los flujos de fondo, número de etapas y etapas de alimentación para las respectivas columnas en los procesos de ciclohexano. Para las columnas en los procesos con benceno, las variables utilizadas son: flujos de destilado, tasas de reflujo, número de etapas y etapas de alimentación. Por otro lado, las variables de respuesta para todos los procesos son los flujos de fondo de las columnas y su composición. En el caso de los decantadores, fue la temperatura la variable independiente y como variable dependiente la composición de la corriente acuosa; minimizando la cantidad de agente de arrastre que entra a la columna – 2. Para definir el número de etapas, se obtuvo una primera aproximación mediante el método Fenske-Underwood-Gilliland; posteriormente, se realizó un análisis de sensibilidad.

Finalmente, se asignaron los servicios para cada componente del equipo, en cada proceso reactivo o no reactivo, como ebulliciones, condensadores y decantadores.

3.1.4 Comparación y evaluación

Para evaluar y comparar todos los sistemas reactivos y azeotrópicos propuestos, es necesario garantizar la pureza del etanol, realizar un análisis económico y cuantificar las emisiones equivalentes de CO₂; por lo tanto, las variables globales dependientes para la toma de decisiones se definen como: la ganancia neta, las emisiones totales de CO₂ equivalente y la fracción de etanol mol en la corriente de etanol anhidro. La ganancia neta (N_p) se define por las ecuaciones (3.1) a (3.6) (Martínez et al., 2017). Esta resulta de la diferencia entre los ingresos (Ventas anuales) y los gastos (Costo de las materias primas; costo de los servicios; costo de la tecnología), ecuación (3.1).

$$N_p = (H)(A_s - R_m - U) - (k_f)(T_c) \quad (3.1)$$

En la ecuación (3.1), “As” son las ventas anuales y se definen en la ecuación (3.2) como la suma de cada flujo másico de producto (Mfo) multiplicada por su precio de venta (Sp) donde el subíndice (p) define la corriente del producto, tales como: corriente de glicoles y corriente de etanol.

$$As = \sum_p (Mfo)_p (Sp)_p \quad (3.2)$$

La materia prima (Rm) es la suma de flujo másico de cada entrada (Mfe) multiplicada por su respectivo precio (Rmp); ecuación (3.3). El subíndice (j) define la corriente de materia prima, tales como: la corriente de la mezcla etanol - agua y la corriente de epóxido.

$$Rm = \sum_j (Mfe)_j (Rmp)_j \quad (3.3)$$

Los servicios (U) son la suma de cada costo de servicios (Uc) de cada equipo, ecuación (3.4). El subíndice (m) define el tipo de servicio utilizado y (q) describe el equipo; por ejemplo, servicio del condensador en la columna-01 o la columna-02 y servicio del ebullidor en la columna-01 o la columna-02.

$$U = \sum_m \sum_q (Uc)_{m,q} \quad (3.4)$$

El último término en la ecuación (3.1) representa el costo de la tecnología (Tc), el cual se define por la suma del costo de cada equipo (q). Para obtener dicho precio (Ec), se utiliza la herramienta económica de Aspen Plus (Aspen economical analyzer), por lo tanto, “Tc” queda definido por la ecuación (3.5).

$$Tc = \sum_q (Ec)_q \quad (3.5)$$

Para obtener un costo de la tecnología anualizado, es necesario multiplicar por el *factor de anualización* (k_f), ecuación (3.6). Donde la tasa de interés (i) es definida como 0.1 y el periodo (n) se supone como 20 años. (Martínez et al., 2017).

$$k_f = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (3.6)$$

Los precios de las materias primas se resumen en la tabla 3.2. Los precios de los servicios se obtuvieron de la base de datos Aspen Plus V 8.8. Los costos de mezcla azeotrópica son definidos por la ecuación (3.7); donde se supone que el costo de la mezcla azeotrópica (A_{mp}) es una relación lineal del precio del etanol anhidro (A_{ep}) y la composición en masa de la mezcla acuosa (E_{mfe}).

$$A_{mp} = (E_{mfe})(A_{ep}) \quad (3.7)$$

Los términos económicos “ A_s ”, “ R_m ” y “ U ” tienen unidades (USD/h), por lo que, para anualizar, es necesario multiplicarlos por las horas de trabajo anuales, (H).

Las emisiones de CO_2 solo están asociadas con los servicios utilizados en los equipos (Aguilar et al., 2018). Aspen Plus reporta las emisiones de gases de efecto invernadero en términos de CO_2 equivalente del potencial de calentamiento atmosférico (GWP). Las emisiones totales de CO_2 se evalúan con la ecuación (3.8).

$$T_e = (H) \left(\sum_m \sum_q (C_e)_{m,q} \right) \quad (3.8)$$

Donde “ T_e ” se define como la suma de las emisiones equivalentes de CO_2 (C_e) de cada servicio (m) para cada equipo (q). Dado que “ C_e ” es un flujo de CO_2 por hora, es necesario anualizar con el término “ H ”.

Tabla 3. 2. Precio de la materia prima (Chang, 2006).

Etanol	\$0.6855	USD/kg	\$31.58	USD/kmol
Óxido de etileno	\$1.4890	USD/kg	\$65.59	USD/kmol
Óxido de propileno	\$2.1584	USD/kg	\$125.36	USD/kmol
Propilenglicol	\$2.3051	USD/kg	\$175.40	USD/kmol
Etilenglicol	\$1.4317	USD/kg	\$88.87	USD/kmol
Mezcla etanol/agua 2080	\$0.6245	USD/kg	\$28.77	USD/kmol
Mezcla etanol/agua 9604	\$0.066	USD/kg	\$3.04	USD/kmol
Ciclohexano	\$0.7553	USD/kg	\$63.57	USD/kmol
Benceno	\$1.3765	USD/kg	\$107.52	USD/kmol
R245FA	\$8	USD/kg	\$1072.40	USD/kmol

3.2 Optimización multiobjetivo

Como primer paso, los casos de estudio, para ser optimizados y comparados, deben ser definidos. Para ello, los procesos desarrollados en la sección pasada titulada “diseño y simulación” se toman como base de simulación [Sim]. Esta decisión se basa en su amplia oferta de procesos de deshidratación reactiva y diferentes destilaciones azeotrópicas a comparar. En ellas, se muestran evaluaciones económicas y ambientales, a diferencia de otros trabajos de investigación como los citados anteriormente (Tavan et al., 2013; An et al., 2014; Kaymak et al., 2019; Errico et al., 2020). Es preciso mencionar, de la misma manera como se hizo antes, que dichos autores que han trabajado con la deshidratación reactiva han hecho sus procesos a través de análisis de sensibilidad como método de optimización; orientando dicha herramienta a la pureza del etanol y disminución del consumo energético con enfoque mono objetivo.

Los casos de estudio son resumidos en la figura 3.1. Es importante recordar que la mezcla de etanol concentrado es una aproximación de las condiciones de producción de una columna de rectificación en un proceso de preconcentración. Asimismo, la mezcla diluida con etanol es la condición de salida estimada del fermentador.

- El caldo de la etapa de fermentación contiene 4-12 %p de etanol según el tipo de materia prima utilizada y las condiciones de fermentación (Singh et al., 2017); también se debe al efecto tóxico del etanol sobre los microorganismos. De esta manera, la concentración utilizada de etanol

diluido es 96%mol agua y 4% mol etanol, que es igual a 90.4%p agua y 9.6%p etanol.

- La segunda mezcla es obtenida después de la etapa de preconcentración. En este proceso, se utilizan dos columnas de destilación para elevar la concentración de etanol de la condición de fermentación hasta 90%p – 92%p (Cardona et al., 2007). Para esta investigación, la concentración utilizada de etanol concentrado es 20% mol agua y 80%mol etanol, que es igual a 9%p agua y 91%p etanol.

La base de simulación (Sim) se utiliza como punto de inicialización para cada proceso. Estos se reproducen, en Aspen Plus, tomando los datos obtenidos en la sección pasada. Los valores de las variables de diseño se encuentran en las tablas 4.4 a 4.6.

Una vez definidos los Sim, se establece el modelo de optimización multiobjetivo para cada proceso. El conjunto de funciones objetivo es el siguiente:

- Maximizar la pureza de etanol.
- Maximizar la ganancia neta.
- Minimizar las emisiones de CO₂ equivalente.

La primera función objetivo tiene el propósito de maximizar la pureza del etanol, ecuación (3.9). La ecuación (3.10) define la pureza del etanol (E_p) como la fracción de masa de etanol (Emf) de la corriente de etanol anhidro (es). Se rechazan todas las soluciones con concentraciones menores a las señaladas por la restricción, ecuación (3.11).

$$\text{Maximizar } (E_p) \quad (3.9)$$

$$E_p = (Emf)_{es} \quad (3.10)$$

$$E_p \geq 0.99 \quad (3.11)$$

La función objetivo económica, sin restricción, implica la maximización de la ganancia neta, ecuación (3.12). La ganancia es definida por la ecuación (3.1).

$$\textit{Maximizar } _ (Np) \quad (3.12)$$

Los componentes de la ecuación (3.1) son descritos por las ecuaciones (3.2-3.4) y la ecuación (3.6); sin embargo, el costo de la tecnología (T_c) es descrito diferente, ecuación (3.13). Para la optimización, se requiere obtener dichos costos de manera automática (esto debido a que la herramienta de Aspen economical analyzer no puede ser activada utilizando el algoritmo de optimización), por lo tanto, se realizan varias simulaciones en Aspen Plus y después su respectiva evaluación en Aspen economical analyzer para diferentes valores de variables manipulables. Luego, se efectúan regresiones lineales y polinómicas para relacionar el costo de la tecnología con respecto a una variable representativa para cada equipo; de esta manera se obtiene una ecuación de costo explícita para cada equipo. Por lo tanto, T_c , ecuación (3.13), es la suma de cada función de costo de equipo (E_{cf}) derivada de cada variable manipulable (mv) representativa.

$$T_c = \sum_q \left(E_{cf} (mv) \right)_q \quad (3.13)$$

De la misma manera que la descripción pasada, los términos económicos con unidades (USD/h) son anualizados por "H"; así como " T_c " es anualizado al multiplicar por el factor de anualización (k_f). Para finalizar con el modelo económico, los valores de la tabla 3.2 son utilizados.

La función objetivo ambiental, sin restricción, es minimizar las emisiones totales de CO_2 equivalente (T_e), ecuación (3.14). La ecuación (3.8) describe el desempeño ambiental de los sistemas.

$$\textit{Minimizar } _ (T_e) \quad (3.14)$$

Si se requiere un resultado más riguroso en relación con el impacto ambiental, debe realizarse un análisis completo del ciclo de vida que se incluya una nueva función objetivo ambiental.

Una vez formulado el modelo, los tres objetivos deben ser resueltos simultáneamente. Estos son resueltos acoplando MATLAB, Visual Basic para aplicaciones (Excel) y Aspen Plus. La secuencia de cálculo comienza en MATLAB, que genera, a través de algoritmos genéticos, un conjunto de datos que corresponde

a los valores de las variables manipulables de cada proceso. Estos datos se envían a Visual Basic, que funciona como interfaz, almacenando el vector de datos generado de MATLAB y pasándolo a Aspen Plus. Aspen Plus recibe el conjunto de datos y resuelve los balances de masa y energía con cálculos termodinámicos rigurosos y ecuaciones de diseño. Los datos obtenidos de Aspen Plus son los siguientes: flujos de productos, flujos de materia prima, costos de servicios, fracción masa de etanol en corrientes de etanol, emisiones de CO₂ equivalente de los servicios y el valor de la variable específica para calcular el costo del equipo. Los datos recopilados de Aspen Plus se devuelven a Visual Basic, que lee el conjunto de datos y evalúa: las ventas anuales, los costos de las materias primas, los costos de los servicios y los costos de la tecnología para las funciones económicas, ambientales y de pureza. El resultado se envía a MATLAB, donde se evalúan las funciones objetivo. El proceso es iterativo; de esta manera, MATLAB genera otro conjunto de datos, y el proceso se repite, figura 3.8. Las variables manipuladas y sus límites para cada proceso se muestran en las tablas 4.1 a 4.3. Los intervalos límite se basan en los utilizados en análisis de sensibilidad en desarrollos de Sim; se toma la decisión de comparar los resultados alcanzados para ambos métodos: análisis de sensibilidad y algoritmo genético.

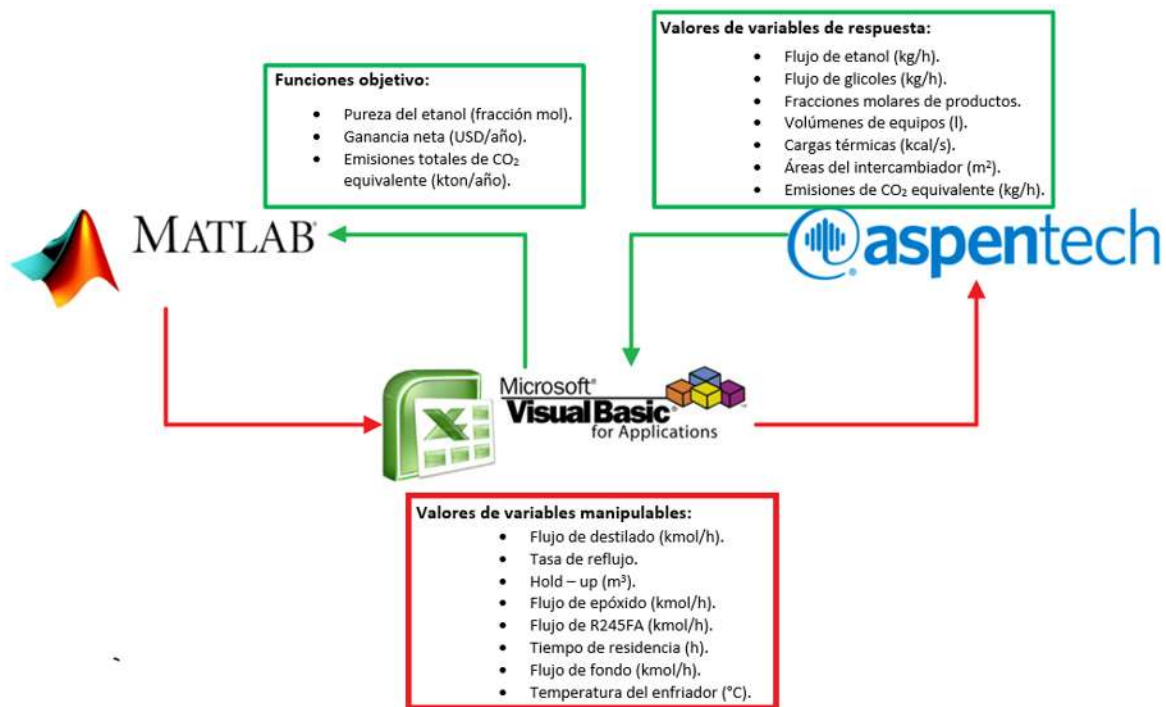


Figura 3. 8. Algoritmo de optimización.

Como la exploración anterior, mediante el uso de análisis de sensibilidad, delimitó los intervalos de búsqueda y el algoritmo genético tiene la habilidad de hacer una búsqueda aleatoria en el intervalo de valores (capacidad representativa de los métodos estocásticos), la estrategia de optimización diseñada es:

- Para tener una amplia diversidad de genes/vectores, el tamaño de población de individuos se define como 40.
- Para dirigir la optimización al punto óptimo global, en la medida de lo posible, sólo 1 vector por cada generación estará en la próxima generación por lo que “elite count” es 1 y la siguiente generación es el producto de cruce de 90% de los individuos “no-elite-count”.
- Para tener las posibilidades de redirigir la optimización (en otras palabras, para promover la exploración), el 10 % de los individuos “no-elite-count” mutará.
- Dada la variabilidad ofrecida por el tamaño de la población; la dirección dada por los parámetros del algoritmo genético; el soporte de preoptimización; y la incertidumbre natural del uso de un método estocástico, se supone que 8 generaciones es suficiente para alcanzar puntos óptimos adecuados.

Resumiendo, el algoritmo genético se realizó utilizando 8 generaciones, tamaño de población de 40 individuos, “elite count” de 1 y la fracción de cruce 0.9 para cada proceso. Estos valores fueron seleccionados para reducir el tiempo de cómputo, que debido al vínculo entre los tres softwares es extremadamente grande; además, el aumento del número de generaciones y el tamaño de la población no tuvo un efecto en las soluciones finales. Los frentes de Pareto de 3 dimensiones para cada proceso se trazan una vez que se ha realizado la optimización multiobjetivo.

Los criterios utilizados para seleccionar el mejor proceso en cada tipo de deshidratación de etanol son:

1. Los procesos deben tener una pureza, en la corriente de etanol anhidro, de al menos 99% (fracción de masa $\geq 0,99$; composición mínima de etanol deshidratado).
2. Entre todos los procesos que cumplen el criterio 1, los que satisfacen la siguiente restricción se seleccionan como candidatos:

$$\frac{CS}{MPC} \geq 0.9 \quad (3.15)$$

Donde “CS” es la ganancia neta de un solo punto dividido por “MPC” que es el escenario más rentable para esa configuración. Esta ecuación (3.15) implica que sólo las soluciones que tienen un beneficio de al menos el 90% del escenario más rentable son seleccionadas. Este criterio puede modificarse en consecuencia a las prioridades de los responsables de la toma de decisiones.

3. Finalmente, de los procesos que satisfacen las restricciones 1 y 2, el que tiene las emisiones más bajas de CO₂ equivalente es seleccionado como la mejor alternativa. Este criterio también puede modificarse para adaptarse mejor a las prioridades y necesidades requeridas.

Una vez que se ha seleccionado alguna solución que satisface los criterios definidos para cada proceso, se realiza una comparación entre los diferentes tipos de procesos. Además, el contraste entre los resultados obtenidos sin optimización (base de simulación, SIM) y el óptimo seleccionado por los criterios establecidos. La comparación incluye la pureza del etanol, las emisiones totales de CO₂ y la ganancia neta.

3.3 Control de procesos

Como se ha mencionado anteriormente, es necesario determinar las estrategias de control adecuadas para las configuraciones previamente simuladas con el fin de reforzar y completar su desarrollo; además de garantizar su aplicación. Por lo tanto, como primer paso, deben definirse los casos de estudio a controlar.

Dado que los esquemas de deshidratación reactiva, a concentración diluida de etanol, son los que presentan mayor potencial de: apalancamiento económico, generación de energía e intensificación de procesos, se precisan como las configuraciones a controlar. Recapitulando su descripción, cada caso de estudio tienen el mismo flujo de alimentación respectivamente. Esta corriente se define por flujo de 100 kmol/h, a 30° C, la cual es aproximada a la salida fermentador. La composición es la mezcla de agua (96%mol) y bioetanol (4%mol) que representa,

en promedio/aproximación, a las condiciones de salida de la etapa de fermentación; que puntualizando de manera particular, son: el proceso convencional (sistema reactor - separador, RS) y el intensificado (destilación reactiva, RD). Ambos tipos de procesos se llevan a cabo con dos reactivos diferentes: óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO). Un resumen de ellos se muestra en la figura 3.9.

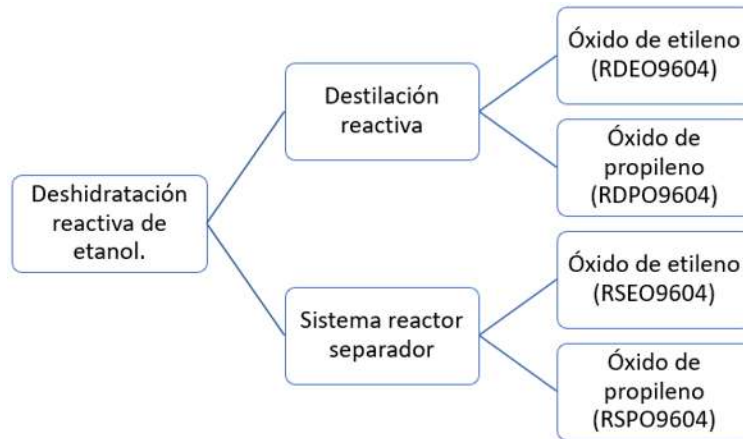


Figura 3. 9. Resumen de procesos para desarrollo de control.

Durante el diseño, simulación y optimización, se colocaron ORC en diferentes etapas dentro de cada proceso; sin embargo, los ORC no tienen influencia sobre la reacción, ni la separación de manera directa; su función es auxiliar en pasos específicos del proceso al eliminar el exceso de energía. Asimismo, existen ORCs que no tienen un papel esencial, tales como los ubicados en las salidas de la corriente de glicol. Ante este hecho, se toma la decisión de omitir los ORCs no esenciales y de representar los restantes utilizando un método menos elaborado, en la simulación dinámica, para facilitar la convergencia de modelos. Los ORCs están representados de la siguiente manera:

- En los diseños en estado estacionario, RSEO9604 tiene 2 ORC. El primero está acoplado al reactor; su propósito es eliminar el calor liberado por la reacción exotérmica. El segundo se encuentra en el flujo de glicol cuyo propósito es aprovechar el potencial térmico para generar energía eléctrica. En estado dinámico, el ORC del reactor está representado por la evaporación de un fluido refrigerante. Ese fluido refrigerante corresponde al fluido de trabajo ORC, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (Esquivel et al., 2017). El segundo ORC, se omite por las razones antes mencionadas.

- RSPO9604 tiene 3 ORC en estado estacionario; 2 de ellos son el mismo caso que RSEO9604. La función del ORC restante es tomar el calor liberado por el cambio de presión entre el reactor y la columna-01, ORC-2. En estado dinámico, los ORCs que comparten ubicación y función con RSEO9604 están representados por: la evaporación de fluido refrigerante para el ORC del reactor y por otro lado, siendo omitido el ORC de la corriente de glicol debido a las mismas razones antes mencionadas. ORC-2 se representa por el modelo “Heater” que se enfría por la evaporación del líquido refrigerante.
- Los procesos de destilación reactiva (RDPO9604 y RDEO9604) solo tienen 1 ORC localizado en cada corriente de glicol respectivamente; en estado estacionario. Debido a las mismas razones anteriores, estos ORCs se evitan en la simulación dinámica.

Para llevar a cabo la simulación en estado estacionario en Aspen Plus, se toman los valores de las variables obtenidos de la sección “*Diseño y simulación*” (figuras 4.15 a 4.18). El objetivo de esta acción es respetar los desarrollos realizados y sus resultados. Es clave y muy importante tener en cuenta que el objetivo, de este subcapítulo, es proporcionar el sistema de control en esos procesos para garantizar su aplicación, no ofrecer un nuevo diseño de proceso en estado estacionario. En resumen, los valores variables, tales como: tasa de destilación; relación de reflujo; flujo de epóxido; presión; retención; tiempo de residencia; etapa de alimentación; número de etapas, se obtuvieron mediante análisis de sensibilidad, buscando las condiciones para lograr el mejor rendimiento y pureza de etanol.

Las simulaciones de estado estacionario utilizan ecuaciones MESH proporcionadas por los modelos “RCSTR”; “RadFrac”; “Heater”; y “Pump”. Dado que la simulación dinámica es impulsada por presión, deben definirse las caídas de presión entre equipos y dentro de columnas (figuras 4.15 a 4.18).

Para el dimensionamiento requerido de reactores, columnas, condensadores y ebulliciones, se utilizan las siguientes heurísticas (Lyuben et al., 2013): El volumen del reactor se define como el doble del obtenido en estado estacionario; los volúmenes de los condensadores y ebulliciones se definen como los necesarios para contener 10 min de flujo volumétrico líquido interno en estado estacionario, respectivamente; se aplica la heurística, que define la altura de las columnas como el doble de su diámetro; para dimensionar el resto de la columna, se utiliza una heurística de diseño que proporciona un espacio entre bandejas de 0,61 m. El dimensionamiento de equipos para procesos de óxido de etileno, RSEO9604 (figura

4.15); RDEO9604 (figura 4.16), y óxidos de propileno RSPO9604 (figura 4.17); RDPO9604 (figura 4.18), se muestra en las respectivas figuras.

Para completar la simulación de estado estacionario, es necesario estipular las especificaciones de transferencia de energía, antes de exportar a la simulación dinámica. Los condensadores de columna y las ebulliciones se definen con una carga energética constante. Puesto que el reactor está enchaquetado, su temperatura está controlada por la evaporación de un fluido refrigerante; por lo tanto, se necesita establecer el calor latente de la vaporización como 183,364 kJ / kg, que es correspondiente al 1,1,1,1,3,3- pentafluoropropano (Wang et al., 2019), el cual se establece como el fluido de trabajo ORC.

Para ubicar la etapa de control de temperatura en las columnas de destilación convencional y reactiva, los análisis de sensibilidad se realizan en estado estacionario en Aspen Plus. Estos estudios consisten en generar un cambio porcentual en la carga térmica del ebullición y un cambio de flujo de epóxido, para los casos de columnas reactivas, con el fin de detectar cómo varía la temperatura de cada etapa con respecto a las variables mencionadas, es decir, la etapa más sensible a cada cambio. Por último, las simulaciones en estado estacionario se exportan al software Aspen Dynamics V8.8.

Una vez en el software Aspen Dynamics V8.8, se proponen estructuras de control; para ello, las variables de control están vinculadas a variables manipulables; la asociación es: presión de columna con calor eliminado del condensador; temperatura de la columna con calor aplicado al ebullición y con el flujo de epóxido si la columna es reactiva; flujos de alimentación, niveles de condensador y ebullición con porcentaje de apertura de válvula.

La sintonización de los controladores se realiza en dos pasos. En primer lugar, individualmente, utilizando dos tipos de pruebas de respuesta para las variables de control: el método Tyreus-Luyben (Haugen et al., 2010) se utiliza para los controladores con tiempo muerto (DT) en modo de lazo cerrado y el método Ziegler-Nichols (Hägglund et al., 2002) para el resto de los controladores en modo de lazo abierto [El método Ziegler-Nichols, desde la perspectiva de 60 años de desarrollo de control automático, ha proporcionado una metodología de ajuste simple que ofrece un rendimiento significativamente bueno para una amplia gama de procesos (Hägglund et al., 2002)]. En segundo lugar, si la variable de control alcanza el estado estacionario después de la sintonización individual, entonces el modo de lazo cerrado simultáneo se prueba con sus respectivas perturbaciones. Es conveniente mencionar que la sintonía de control, realizada en todos los

controladores al mismo tiempo, se lleva a cabo para incluir la influencia del comportamiento de todos los controladores en el proceso completo; esto cuando está operando en lazo cerrado (Chen et al., 2002; Drexler et al., 2018; Maya et al., 2003).

Aspen Dynamics, proporciona acceso a capacidades de ajuste automático que se pueden utilizar para determinar los valores adecuados para los parámetros de ajuste del controlador. Esta técnica (PIDIncr Tune) es útil a la hora de diseñar sistemas de control para nuevos procesos o mejorar los existentes.

Las perturbaciones inducidas, para probar el lazo cerrado, son: los flujos másicos y las concentraciones molares de bioetanol en la alimentación de los sistemas reactivos de deshidratación. Después de la acción ejecutada, si el flujo de etanol anhidro puede mantenerse estable y se logra la pureza del etanol, tanto el diseño de control como los parámetros de control se conservan. Por el contrario, si no se logra la estabilidad o la pureza del etanol no es la apropiada, se reajustan los parámetros de control o se rediseña el sistema de control; esto significaría que no solo el ensayo de lazo abierto, sino también, la prueba de lazo cerrado se reinicia hasta que el proceso controlado puede ser estable. La figura 3.10 muestra el diagrama metodológico que se utiliza para cada proceso, previamente definido en la figura 3.9.

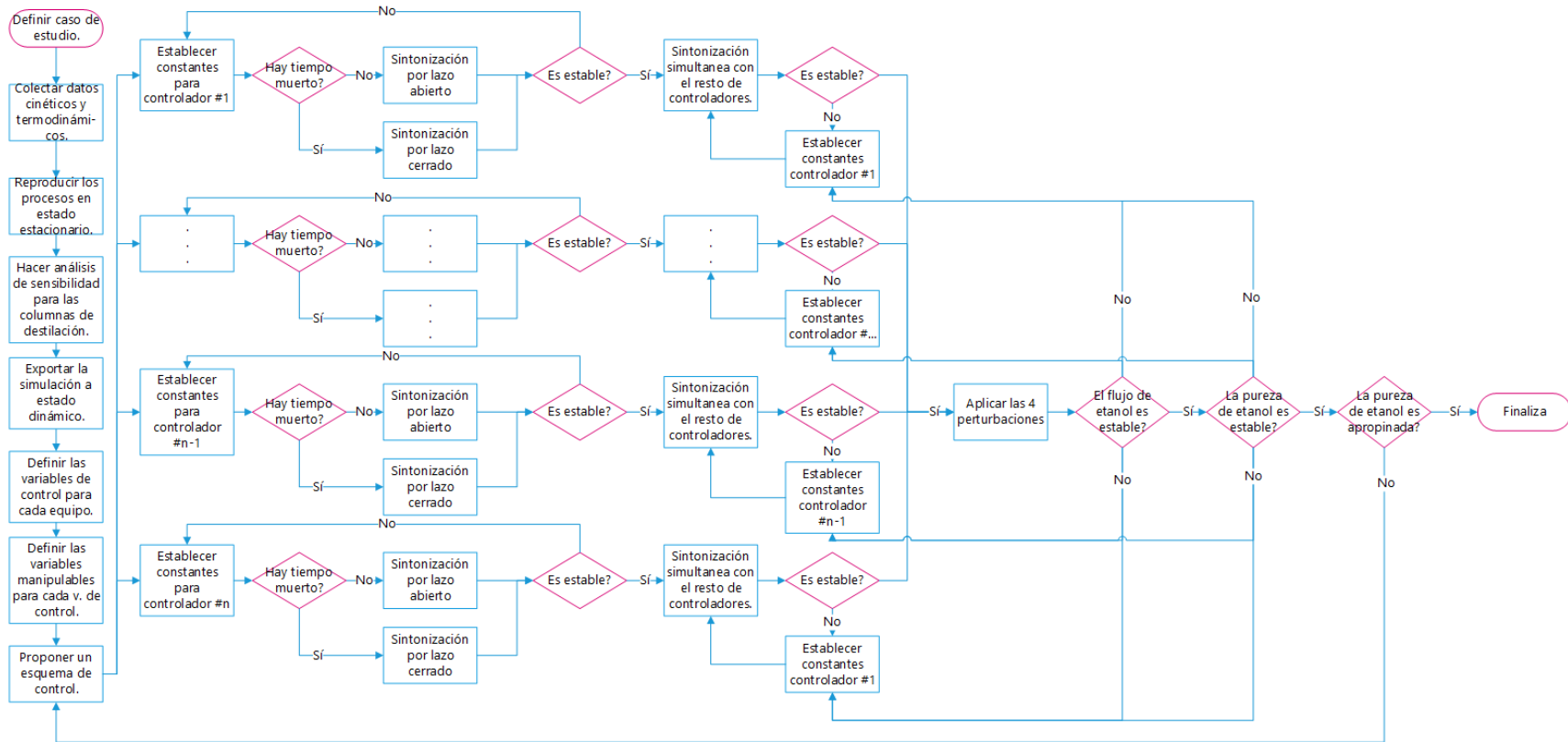


Figura 3. 10.- Metodología para el control de procesos.

El tiempo muerto (DT) tiene una importancia significativa porque hay un retraso de tiempo entre los actos de perturbación en el equipo y el controlador lo percibe. Acerca de DT utilizado en todos los procesos, hay dos diferentes: DT para la medición de masa y DT para la medición de temperatura. En el analizador de composición se utiliza un DT de 3 min, mientras que la medición de la temperatura incluye un DT de 1 min (Kaymak et al., 2019). El tiempo para la medición de masa es mayor que la temperatura porque normalmente se lleva a cabo con espectrómetro de masas que tiene que hacer cálculos y análisis complejos a diferencia de un termómetro para la medición de temperatura.

Siguiendo esta metodología, los sistemas de control final no son los mismos para ambos epóxidos, aunque los procesos tienen el mismo esquema (en el caso de la destilación reactiva) o al menos el 80% de equipos similares (para los sistemas reactor - separador). Esto se debe al resultado de la interacción molecular entre los diferentes reactivos y productos; también, a la cinética, los volúmenes y las condiciones de operación que afectan el comportamiento de las mezclas. Por lo tanto, hay diferentes diseños de control, y cada uno de ellos se estudia individualmente.

CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Diseño y simulación

El modelo termodinámico propuesto para representar los datos experimentales es el reportado por Lai et al., (2013), de alta precisión. La temperatura calculada para el azeótropo de bioetanol-agua con este modelo es 351.29 K, y la concentración de bioetanol es 95.6%p (Figura 4.1), la cual es muy cercana a los datos experimentales.

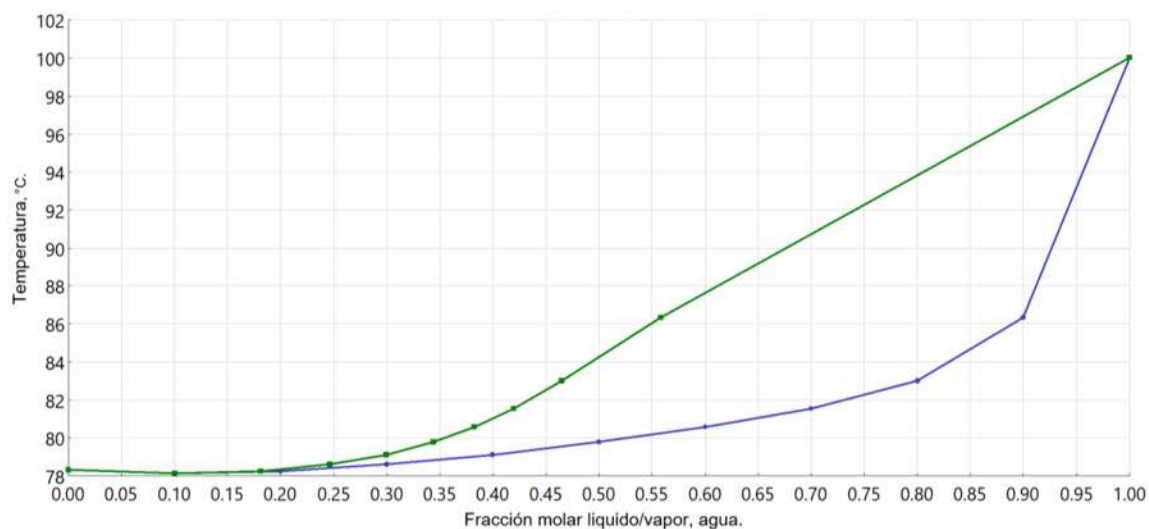


Figura 4. 1. Diagrama T-xy para etanol/agua (1 atm) utilizando el modelo termodinámico UNIQU-RK.

En la búsqueda de azeótropos, sólo el 'etanol-agua' está presente entre los compuestos involucrados en ambos sistemas reactivos de deshidratación; los informes azeótropos se incluyen como figuras 4.2 y 4.3.

AZEOTROPE SEARCH REPORT

Physical Property Model: UNIQ-RK Valid Phase: VAP-LIQ

Mixture Investigated For Azeotropes At A Pressure Of 101325 N/SQM

Comp ID	Component Name	Classification	Temperature
WATER	WATER	Saddle	100.02 C
ETHANOL	ETHANOL	Saddle	78.31 C
ETHYL-01	ETHYLENE-GLYCOL	Saddle	197.08 C
DIETH-01	DIETHYLENE-GLYCOL	Stable node	244.94 C
ETHYL-02	ETHYLENE-OXIDE	Unstable node	10.34 C

The Azeotrope

01	Number Of Components: 2		Temperature 78.14 C	
	Homogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
	WATER	0.1053	0.0440	
	ETHANOL	0.8947	0.9560	

Figura 4. 2. Reporte de búsqueda de azeótropos para el sistema reactivo del óxido de etileno.

AZEOTROPE SEARCH REPORT

Physical Property Model: UNIQ-RK Valid Phase: VAP-LIQ

Mixture Investigated For Azeotropes At A Pressure Of 101325 N/SQM

Comp ID	Component Name	Classification	Temperature
WATER	WATER	Saddle	100.02 C
ETHANOL	ETHANOL	Saddle	78.31 C
PROPA-01	PROPANEDIOL-1,2	Saddle	187.72 C
PROPY-01	PROPYLENE-OXIDE	Unstable node	34.48 C
DIPRO-01	DIPROPYLENE-GLYCOL	Stable node	232.27 C

The Azeotrope

01	Number Of Components: 2		Temperature 78.14 C	
	Homogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
	WATER	0.1053	0.0440	
	ETHANOL	0.8947	0.9560	

Figura 4. 3. Reporte de búsqueda de azeótropos para el sistema reactivo del óxido de propileno.

Las figuras 4.4 a 4.8 muestran algunos de los análisis paramétricos desarrollados para cada variable de diseño en todos los equipos y procesos. Las tablas 4.1 a 4.3 muestran los límites explorados.

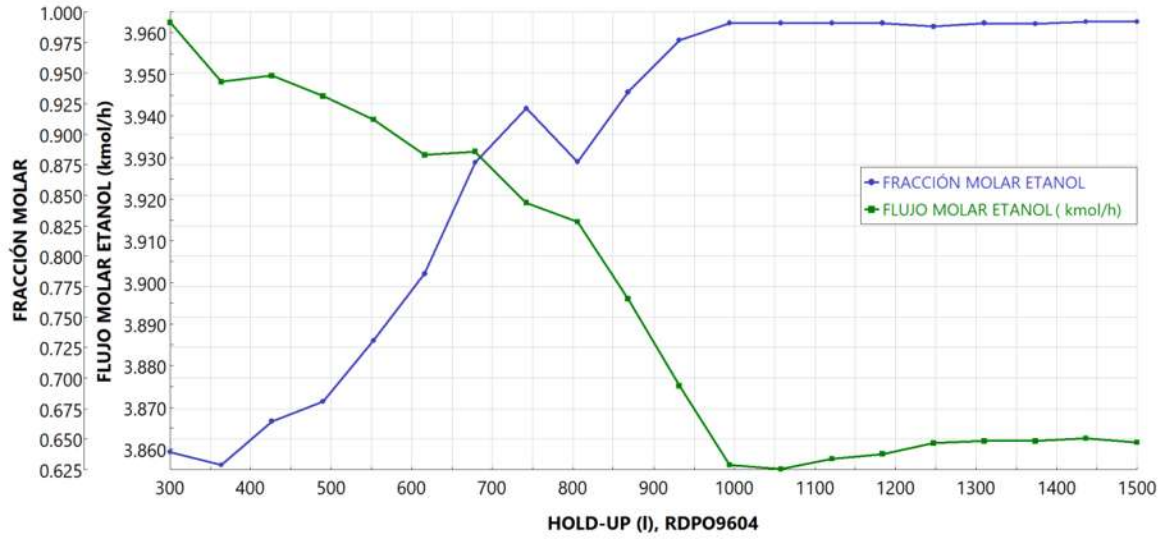


Figura 4. 4. RDPO9604 análisis paramétrico, Hold-up (l).

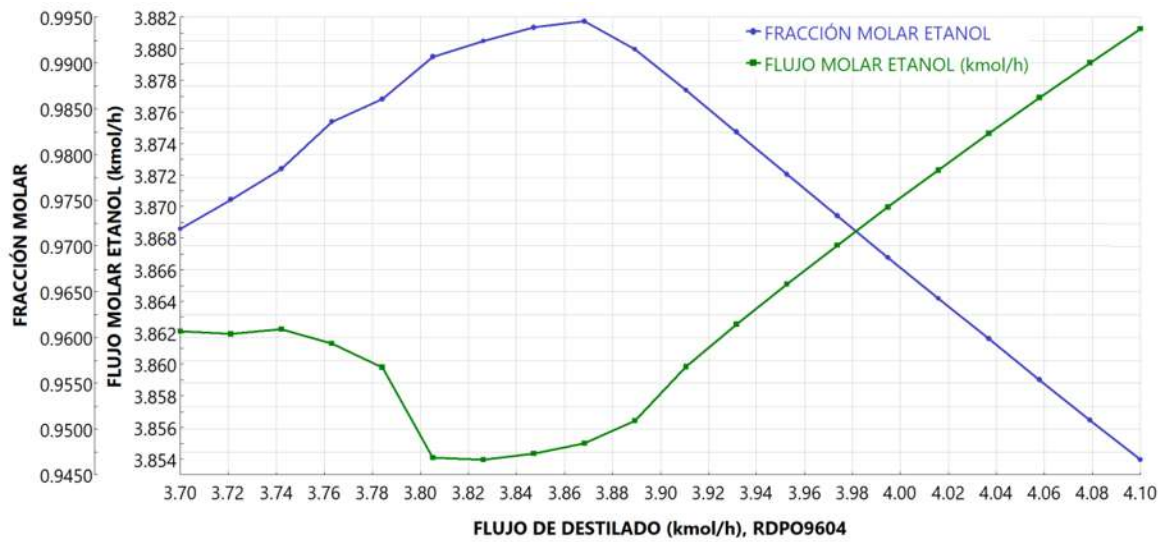


Figura 4. 5. RDPO9604 análisis paramétrico, flujo de destilado (kmol/h).

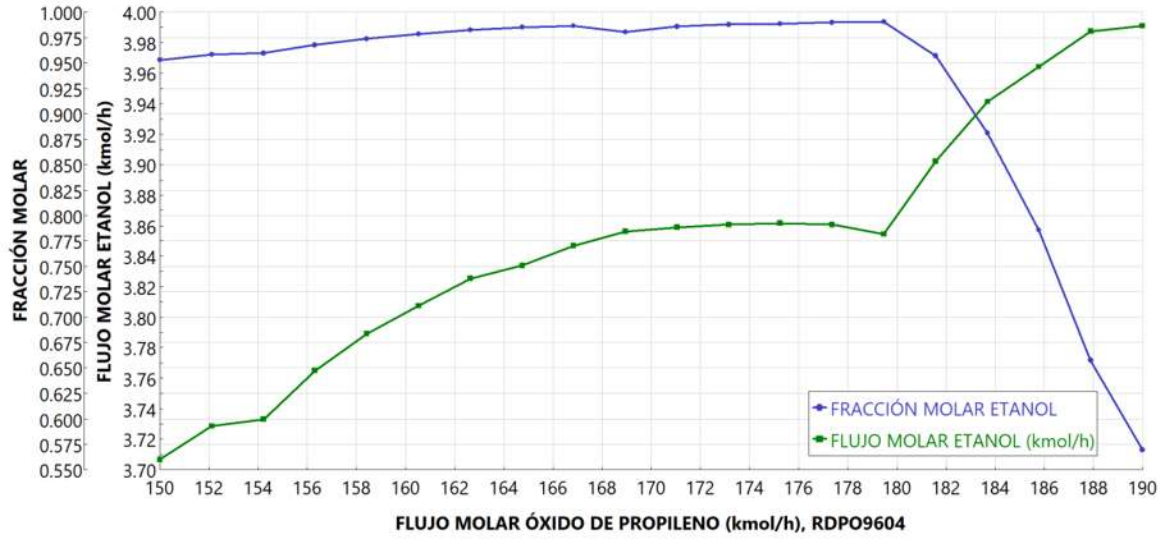


Figura 4. 6. RDPO9604 análisis paramétrico, flujo óxido de propileno (kmol/h).

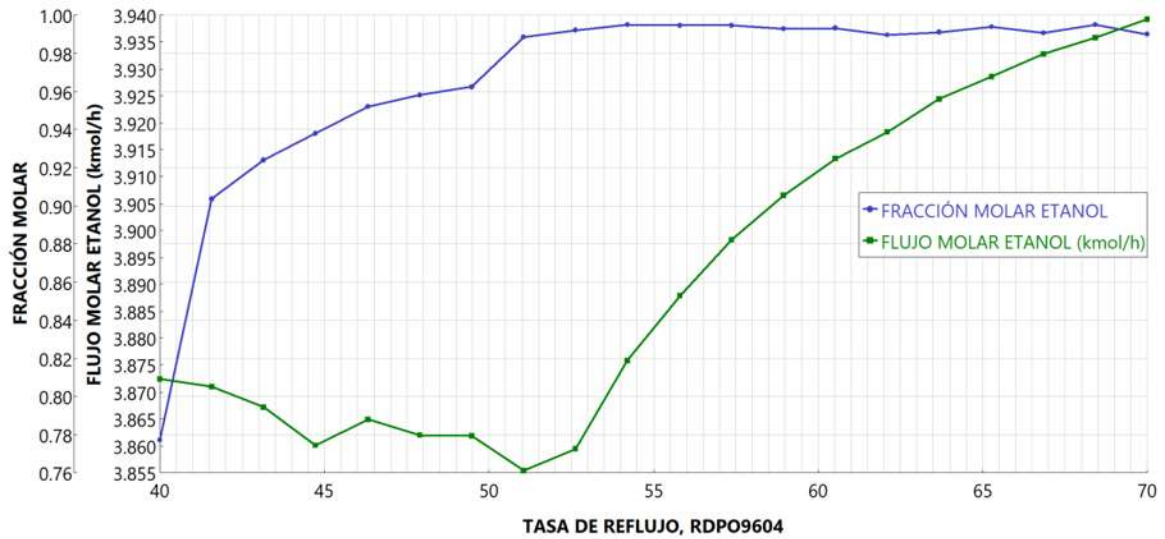


Figura 4. 7. RDPO9604 análisis paramétrico, tasa de reflujo.

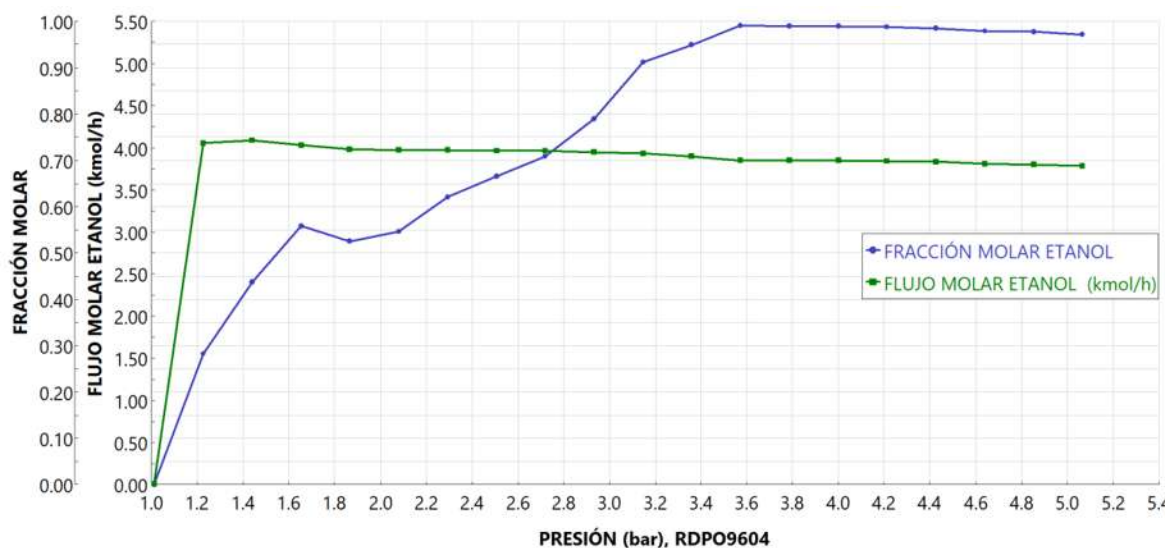


Figura 4. 8. RDPO9604 análisis paramétrico, presión (bar).

Tabla 4. 1. Límites para análisis paramétrico de variables manipulables. Destilación reactiva.

	RDEO9604		RDPO9604		RDPO2080		RDEO2080	
	L. Inf	L. Sup.	L. Inf	L. Sup.	L. Inf	L. Sup.	L. Inf	L. Sup.
Flujo destilado (kmol/h)	3	4	3.7	4.1	78	81	78	81
Tasa de reflujo	70	90	40	60	0.1	3	0.1	3
Hold up (m ³)	0.1	1	0.3	2	0.1	2	0.1	2
Flujo epóxido (kmol/h)	180	200	150	190	18	25	37	41
Flujo R245FA (kmol/h)	150	178	140	240	20	27	20	25.6

Tabla 4. 2. Límites para análisis paramétrico de variables manipulables. Sistemas reactor - separador.

	RSPO9604		RSEO9604		RSPO2080		RSEO2080	
	L. Inf	L. Sup.	L. Inf	L. Sup.	L. Inf	L. Sup.	L. Inf	L. Sup.
Flujo epóxido (kmol/h)	189	193	189	193	33	37	37	40
Tiempo residencia (h)	0.1	1	0.5	1.5	0.1	1	0.1	1
Flujo destilado C-01 (kmol/h)	12	15.5	4.5	6	88	91	78	81
Tasa reflujo C-01	0.1	2	50	100	0.5	1.5	0.05	2
Flujo destilado C-02(kmol/h)	9	11	0.5	3	9	11	NA	NA
Tasa reflujo C-02	0.5	2	7	15	11	19	NA	NA
Flujo R245FA ORC-3 (kmol/h)	100	193	130	166	25	33.6	19	25
Flujo R245FA ORC-2 (kmol/h)	180	240	NA	NA	70	97	70	88
Flujo R245FA ORC-1 (kmol/h)	2000	2600	900	1300	NA	NA	500	800

Tabla 4. 3. Límites para análisis paramétrico de variables manipulables. Destilación azeotrópica.

	AZCH9604		AZCH2080		AZBE9604		AZBE2080	
	L. Inf	L. Sup.	L. Inf	L. Sup.	L. Inf	L. Sup.	L. Inf	L. Sup.
Flujo fondo C-01 (kmol/h)	2.5	4.1	68	88	2.7	4	69	74.2
Temperatura enfriador (°C)	26	40	26	40	50	59	50	61.5
Flujo A. arrastre(kmol/h)	NA	NA	NA	NA	0.001	0.01	0.05	0.11
Temperatura decantador (°C)	15	35	18	40	50	59	50	61.5
Flujo fondo C-02 (kmol/h)	0.5	4.1	16	30	NA	NA	NA	NA
Flujo destilado C-02(kmol/h)	NA	NA	NA	NA	1.5	2.08	39	45
Tasa de reflujo C-02	NA	NA	NA	NA	15	35	0.1	2

Los valores finales de las variables independientes obtenidos a partir del análisis paramétrico para cada proceso se resumen en las tablas 4.4 a 4.6.

Tabla 4. 4. Variables de diseño. Destilación reactiva.

	RDEO9604	RDPO9604	RDPO2080	RDEO2080
Número de etapas	5	13	16	5
Etapas de alimentación	5	12	15	5
Flujo de destilado (kmol/h)	3.95	3.89	79.667	79.2
Tasa de reflujo	75	52	0.4625	0.4
Presión (MPa)	0.17	0.35	0.35	0.17
Hold up (m ³)	0.5	1	1.3	0.5
Flujo de epóxido (kmol/h)	191.99	180.13	23.5	39.9
Servicio condensador	Agua	Aire	Aire	Aire
Servicio ebullición	Calentador con fuego	Calentador con fuego	Vapor de alta presión	Vapor de alta presión
ORC				
Flujo R245FA (kmol/h)	178	240	27	25.6
Presión de la bomba (MPa)	3.04	3.04	2.53	3.04
Servicio de la bomba ORC	Electricidad	Electricidad	Electricidad	Electricidad
Temperatura del condensador (°C)	42	42	42	42
Servicio del condensador ORC	Aire	Aire	Aire	Aire
Presión de la turbina (MPa)	0.27	0.27	0.27	0.27

Tabla 4. 5. Variables de diseño. Sistemas reactor – separador.

	RSPO9604	RSEO9604	RSPO2080	RSEO2080
Flujo de epóxido (kmol/h)	191.6	192.01	35.19	38.7
Tiempo de residencia (h)	0.2	1	0.5	0.06
Presión reactor (MPa)	1.52	0.12	1.61	1.52
Número de etapas C-01	10	5	7	5
Etapas de alimentación C-01	4	5	4	4
Flujo de destilado C-01 (kmol/h)	14	5.05	89.99	79.8
Tasa de reflujo C-01	0.5	90	0.7	0.6
Presión C-01 (MPa)	0.101	0.101	0.101	0.101
Servicio del condensador C-01	Aire	Agua	Aire	Aire
Servicio ebullición C-01	Vapor de alta presión	Aceite caliente	Vapor de alta presión	Vapor de alta presión
Número de etapas C-02	9	5	10	-----
Etapas de alimentación C-02	3	3	5	-----
Flujo de destilado C-02 (kmol/h)	10	1.09	10	-----
Tasa de reflujo C-02	1	10	15	-----
Presión C-02 (MPa)	0.101	0.101	0.101	0.101
Servicio del condensador C-02	Agua	Refrigerante 1	Agua	-----
Servicio ebullición C-02	Vapor de baja presión	Vapor de baja presión	Vapor de baja presión	-----
ORC-3				
Flujo R245FA 3 (kmol/h)	193	166	33.6	25
Presión de la turbina 3 (MPa)	0.27	0.27	0.27	0.27
Temperatura condensador 3 (°C)	42	42	42	42
Servicio del condensador ORC-3	Aire	Aire	Aire	Aire
Presión de la bomba 3 (MPa)	3.04	3.04	3.04	2.53
Servicio de la bomba ORC-3	Electricidad	Electricidad	Electricidad	Electricidad
ORC-2				
Flujo R245FA 2 (kmol/h)	240	-----	97	88
Presión de la turbina 2 (MPa)	0.27	-----	0.27	0.27
Temperatura condensador 2 (°C)	42	-----	42	42
Servicio del condensador ORC-2	Aire	-----	Aire	Aire
Presión de la bomba 2 (MPa)	3.04	-----	1.01	1.01
Servicio de la bomba ORC-2	Electricidad	Electricidad	Electricidad	Electricidad
ORC-1				
Flujo R245FA 1 (kmol/h)	2,600	1100	-----	800
Presión de la turbina 1 (MPa)	0.27	0.27	-----	0.27
Temperatura condensador 1 (°C)	42	42	-----	42
Servicio del condensador ORC-1	Aire	Aire	-----	Aire
Presión de la bomba 1 (MPa)	3.64	3.04	-----	3.64
Servicio de la bomba ORC-1	Electricidad	Electricidad	Electricidad	Electricidad

Tabla 4. 6. Variables de diseño. Destilación azeotrópica.

	AZCH9604	AZCH2080	AZBE9604	AZBE2080
Número de etapas C-00	34	-----	34	-----
Etapas de alimentación C-00	33	-----	29	-----
Flujo de destilado C-00 (kmol/h)	4	-----	5	-----
Tasa de reflujo C-00	10	-----	7	-----
Presión C-00(MPa)	0.101	-----	0.101	-----
Servicio del condensador C-00	Aire	-----	Aire	-----
Servicio ebullición C-00	Vapor de baja presión	-----	Vapor de baja presión	-----
Corriente de recirculación				
Temperatura (°C)	62.38	60	63.84	61.04
Presión (MPa)	0.101	0.101	0.101	0.101
Flujo molar (kmol/h)	268.68	7347.48	6.14	181.59
Fracción molar				
Agua	0.0671	0.0653	0.0416	0.0518
Etanol	0.3958	0.3903	0.2541	0.3279
Ciclo hexano	0.5371	0.5444	0	0
Benceno	0	0	0.7044	0.6202
Número de etapas C-01	18	18	17	15
Etapas de alimentación C-01 (Etanol/agua)	1	1	2	1
Etapas de alimentación C-01 (Corriente de recirculación)	1	1	1	1
Flujo de fondo C-01 (kmol/h)	3.82	80	3.03	69.7
Presión C-01 (MPa)	0.101	0.101	0.101	0.101
Servicio ebullición C-01	Vapor de baja presión	Vapor de baja presión	Vapor de baja presión	Vapor de baja presión
Enfriador				
Temperatura (°C)	26	26	59	61.05
Presión (MPa)	0.101	0.101	0.101	0.101
Servicio	Agua	Agua	Aire	Aire
Decantador				
Flujo A. arrastre (kmol/h)	-----	-----	0.0076	0.055
Temperatura	20	20	59	61.05
Presión (MPa)	0.101	0.101	0.101	0.101
Servicio decantador	Refrigerante	Refrigerante	Aire	Aire
Número de etapas C-02	5	5	19	15
Etapas de alimentación C-02	1	1	19	15
Flujo de fondo C-02 (kmol/h)	2.44	20	-----	-----
Flujo de destilado C-02 (kmol/h)	-----	-----	1.8	42
Tasa de reflujo C-02	-----	-----	30	0.5
Presión C-02(MPa)	0.101	0.101	0.101	0.101
Servicio ebullición C-02	Vapor de baja presión	Vapor de baja presión	Vapor de baja presión	Vapor de baja presión
Servicio del condensador C-02	-----	-----	Aire	Aire

Tabla 4. 7. Variables de decisión. Resumen procesos.

Ganancia (Millón USD/año)		Emisiones CO ₂ (kton/año)		Fracción mol etanol	
	Simulación		Simulación		Simulación
RSPO9604	\$ 45.326	RSPO9604	-6.597	RSPO2080	0.9989
RDPO9604	\$ 43.840	RDPO9604	0.289	RSPO9604	0.9987
RDEO96.4	\$ 15.745	RDEO9604	0.692	RSEO2080	0.9921
RSEO9604	\$ 15.663	RSEO2080	0.699	RDPO9604	0.9914
RSPO2080	\$ 8.667	RDEO2080	1.385	RDEO2080	0.9904
RDPO2080	\$ 7.442	RDPO2080	1.634	RDEO9604	0.9902
RSEO2080	\$ 2.867	AZBE9604	2.326	RDPO2080	0.9900
RDEO2080	\$ 2.093	AZBE2080	5.507	RSEO9604	0.9883
AZCH9604	-\$ 0.232	RSEO9604	6.297	AZBE2080	0.9855
AZBE9604	-\$ 0.399	RSPO2080	6.398	AZBE9604	0.9776
AZBE2080	-\$ 3.078	AZCH9604	7.249	AZCH9604	0.9705
AZCH2080	-\$ 8.262	AZCH2080	220.841	AZCH2080	0.9540

4.1.1 Discusión del diseño y simulación

Al comparar todos los procesos, tabla 4.7, cabe destacar los siguientes aspectos: Desde la perspectiva de la liberación de energía, en todos los sistemas reactivos, el potencial térmico residual se transforma en energía eléctrica por el proceso ORC. En los esquemas que son alimentados con etanol diluido, se libera más energía que los suministrados con etanol concentrado debido a que reaccionan más moles de agua; además, los procesos de óxido de propileno son más ventajosos que los procesos de óxido de etileno porque tienen una entalpía de reacción más negativa, lo que significa que la hidratación del óxido de propileno es más exotérmica que la hidratación del óxido de etileno. En ausencia de energía residual térmica y sistemas ORC, la energía eléctrica no se genera en la destilación azeotrópica.

En cuanto a la pureza del etanol, en todos los casos reactivos, los sistemas reactor – separador alcanzan una pureza superior a las destilaciones reactivas, excepto en el caso de RSEO9604. Este resultado confirma la hipótesis de que es mejor, al menos con respecto a la pureza, tener unidades de proceso separadas en lugar de procesos intensificados para este propósito; el primer enfoque es mejor porque las condiciones de separación no interfieren con las condiciones reactivas y viceversa, como muestran los resultados de la destilación reactiva. Sin embargo, el esquema RSEO9604 no sigue esta tendencia porque en esta configuración en particular, no todos los equipos funcionan en condiciones óptimas; el reactor y la

columna de destilación 1 funcionan en condiciones óptimas, pero la columna de destilación 2 no; esta configuración puede mejorarse ajustando la velocidad del destilado en la columna-02, sacrificando así el rendimiento del etanol, lo que tendrá un impacto negativo en la variable dependiente económica. Incluso con esta excepción, la tendencia indicada por los resultados de los sistemas reactivos es clara con respecto al sistema reactor – separador; el cual obtiene una mayor pureza de etanol.

Cabe señalar que las destilaciones azeotrópicas alcanzan un rendimiento y una pureza de etanol inferiores a los sistemas reactivos; este fenómeno es independiente del agente de arrastre utilizado o de la concentración de etanol de la corriente de alimentación etanol/agua. Esta última, define la composición que debe tener la corriente de recirculación para obtener la mezcla de entrada exigida por la columna azeotrópica, el azeótropo ternario; por lo tanto, la cantidad del agente de arrastre y la fase acuosa de la corriente que se dirige desde el decantador hasta la segunda columna de destilación (o columna de recuperación).

Lamentablemente, las columnas azeotrópicas no funcionan en condiciones óptimas. Otra característica que hace que los sistemas reactivos sean mejores que la destilación azeotrópica, con respecto a la pureza del etanol, es que los sistemas reactivos apuntan directamente a consumir los moles de agua; por lo tanto, los sistemas reactivos logran una separación más fácil mediante la obtención de glicoles. La comparación entre destilaciones azeotrópicas no es relevante para este estudio. El propósito de su desarrollo sólo se llevó a cabo para la comparación con los sistemas reactivos.

Por el lado medioambiental, la investigación muestra que RSPO9604 es el único proceso que tiene emisiones negativas de CO₂ equivalente. Este proceso evita emisiones equivalentes de CO₂ en comparación con la energía eléctrica generada por los procesos de carbono.

Se pueden observar ciertos aspectos característicos entre los procesos con respecto a las emisiones de CO₂. El primero de ellos es que a concentraciones de etanol diluido, el proceso es menos contaminante, lo que está relacionado con la cantidad de agua inicial. En los sistemas reactivos, cuanto más agua hay, más energía se libera y menos servicios se utilizan debido a la integración térmica. En los sistemas azeotrópicos, a medida que aumenta la cantidad de agua, se aumenta la cantidad de los otros componentes para alcanzar la composición de alimentación necesaria para lograr la separación ternaria en la columna de destilación

azeotrópica; por lo tanto, se deben utilizar más servicios para mover la cantidad de masa requerida en todo el sistema; por lo tanto, mayores emisiones de CO₂.

El segundo aspecto, al comparar los procesos, es que los sistemas reactivos emiten menos CO₂ que la destilación azeotrópica. Este fenómeno se debe a la implementación de los ORC y la integración térmica natural presente en la destilación reactiva. Puede parecer que RSEO9604 y RSPO2080 no muestran esta tendencia, pero RSEO9604 no tiene ORC-2, y su columna-01 utiliza servicios más contaminantes que los otros procesos en su columna-01 (RSEO2080 y RSPO9604). RSPO2080 no tiene ORC-1 porque se libera muy poca energía del reactor, que es el sitio más importante para un ORC. La causa por la que AZBE9604 y AZBE2080 mejoraran a RSEO9604 y RSPO2080 es debido a que estas destilaciones azeotrópicas utilizan servicios menos contaminantes.

El tercer aspecto de sobre el comportamiento, entre los procesos reactivos, es que el uso de óxido de propileno, como agente reactivo, es menos contaminante que el óxido de etileno. Este resultado se debe a la entalpía de reacción; la perteneciente a la hidratación del óxido de propileno es menor que la entalpía del óxido de etileno; por lo tanto, libera más energía y los requerimientos en la carga térmica del ebullidor disminuyen (Es importante señalar que los servicios de calor pueden tener un gran impacto negativo en las emisiones totales de CO₂). Este aspecto podría parecer que no se aplica a pares similares de procesos, como RSPO2080 - RSEO2080 y RDPO2080 - RDEO2080; sin embargo, la explicación para el par RSPO2080 - RSEO2080 es que RSEO2080 sólo tiene una columna de destilación, mientras que RSPO2080 tiene dos columnas; lo cual aumenta la cantidad de servicios. Además, RSEO2080 tiene tres ORC, y RSPO2080 sólo tiene dos ORC. Finalmente, RSEO2080 no tiene una bomba de recirculación, en contraste con RSPO2080. Todas estas condiciones del sistema hacen que el caso para este par no siga la tendencia esperada. Para el par RDPO2080 - RDEO2080, no hay diferencia significativa porque el "Hold-up" de RDPO2080 es casi tres veces mayor que el de RDEO2080; la consecuencia es un aumento en los servicios de calor en el ebullidor para mover mayores cantidades de masa a través de la columna, aumentando así las emisiones de CO₂.

Es importante señalar que entre los procesos de destilación azeotrópica, como como los que usan con benceno agente de arrastre, son menos contaminantes porque la masa recirculante (corriente de recirculación), para alcanzar el azeótropo ternario, es menor que la de los procesos con ciclohexano;

por lo tanto, se requiere más energía para mover la masa de este último esquema, y se emite más CO₂.

El aspecto más importante para los inversores es la ganancia neta. Hay tendencias claras indicadas por los resultados listados en la tabla 4.7: Los sistemas reactivos son más rentables que la destilación azeotrópica. Este hallazgo se debe a que los sistemas reactivos ofrecen dos productos al mercado, mientras que la destilación azeotrópica sólo ofrece un producto. Además, la energía térmica generada por las reacciones exotérmicas se aprovecha para generar energía eléctrica, que se puede vender o utilizar para disminuir los requerimientos de calor dentro del propio proceso reactivo, lo que disminuye los costos de operación.

Para pares similares, como RSPO9604 - RSEO9604 y RDPO9604 - RDEO9604, otra tendencia observada es que la deshidratación del óxido de propileno resulta en una mayor ganancia que la deshidratación del óxido de etileno. Este resultado se debe a que la energía térmica generada es mayor debido a la menor entalpía de reacción.

Al comparar las configuraciones de reactor-separador y destilación reactiva, se observó la siguiente predisposición: El sistema de reactor-separador proporciona una mayor ganancia que el proceso de destilación reactiva que opera en las mismas condiciones. Estos resultados se atribuyen al hecho de que la energía térmica es mejor utilizada por los sistemas ORC en las configuraciones del reactor-separador, y en contraste, la energía térmica en la destilación reactiva se acopla con sus propias etapas. Podría parecer que pares como RDEO9604 - RSEO9604 y RDEO2080 - RSEO2080 no obedecen esta tendencia. Para el par RDEO9604 - RSEO9604, es importante señalar que la diferencia en la ganancia entre estos dos procesos es muy pequeña; la diferencia radica en el precio del condensador ORC-1, que se enfría por aire, por lo que se requiere una gran zona de contacto en el condensador, lo que resulta en un precio de equipo más alto. El mismo fenómeno ocurre con el ebullidor de la columna-01, por lo que el aceite caliente utilizado como un servicio requiere un área de contacto grande. Por lo tanto, el ebullidor de la columna-01 es una pieza costosa de equipo. Sin embargo, la venta de los productos y la energía puede subsidiar el costo para hacer el proceso más económico. Además, la diferencia relativa entre estos procesos es del 0,52%. Si se cambian los servicios la columna-01 y del condensador del ORC-1, el costo de capital disminuirá de modo que RSEO9604 sería más lucrativo que RDEO9604. Con respecto al par RDEO2080 - RSEO2080, ocurre el mismo problema. En RSEO2080, el condensador ORC-1 se enfría por aire; por lo tanto, el costo del condensador ORC-

1 es demasiado alto, lo que hace que RSEO2080 sea menos rentable que RDEO2080. La mejor manera de evitar este fenómeno es cambiando los servicios para disminuir los costos de capital. En resumen, las diferencias económicas entre el sistema reactor - separador y la destilación reactiva son pequeñas, pero los sistemas reactor - separador podrían ser más lucrativos si se utiliza otro tipo de condensador porque los que se enfrían por aire son muy caros debido a la gran área de contacto requerida.

Por último, el análisis económico de la destilación azeotrópica tanto para ambos agentes de arrastre, como para las dos concentraciones iniciales de etanol se muestra que el proceso no es rentable, lo cual puede atribuirse a que las ganancias del etanol anhidro no son suficientes para soportar los costos de capital y producción; además, estas configuraciones no tienen sistemas ORC o un segundo producto que pudiera ayudar a obtener mayores ganancias. Otro factor serían las condiciones de funcionamiento, que no son óptimas debido a las necesidades del proceso; principalmente, la cantidad de masa y composición de la corriente de recirculación para obtener la alimentación adecuada en la columna de destilación azeotrópica.

4.2 Optimización multiobjetivo

Antes de la optimización, se realiza un análisis para determinar qué variable se ajusta mejor a la curva de costos de la tecnología. Como describe la metodología, se realizaron varias simulaciones para obtener ecuaciones explícitas para el costo del equipo en función de las variables de respuesta. Por ejemplo, la tasa de reflujo tiene un efecto importante en la carga térmica; cuanto más alto es la tasa de reflujo, más energía se requiere, por lo que es más caro de operar y tiene mayores emisiones de CO₂; por lo tanto, se selecciona como la variable de caracterización para algunas columnas de destilación. En los sistemas ORC, los costos del condensador, la bomba y la turbina se basan en el flujo R245FA. Para los intercambiadores de calor, el área del intercambiador es la principal variable que influye en el costo de este equipo. Las correlaciones variables de costos de equipo se muestran en tabla 4.8.

El tiempo de cómputo para cada optimización de proceso es de 8 h en promedio. Los frentes 3D Pareto o superficies de respuesta se han obtenido representando simultáneamente las tres funciones objetivo, figuras 4.9 – 4.14. Cada figura describe el comportamiento de una configuración de proceso para las

mezclas de etanol concentradas y diluidas. En figuras 4.9 – 4.14 el punto óptimo elegido ha sido marcado como el punto rojo, puede verse que este punto satisface todos los criterios establecidos; es el que tiene las emisiones más bajas, satisface la restricción de pureza y una ganancia neta superior al 90% del punto más rentable con esa configuración.

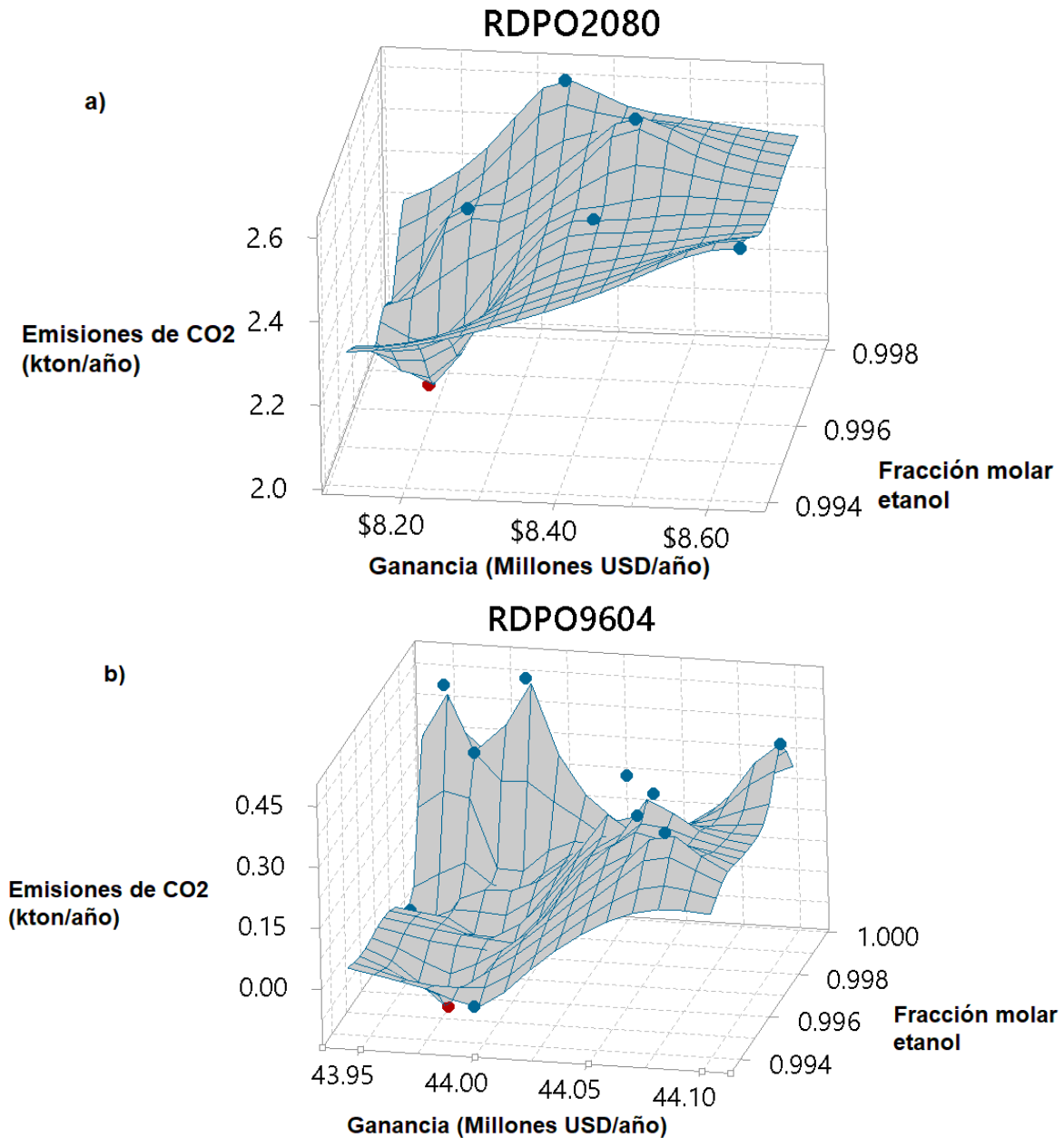


Figura 4. 9. Superficie de respuesta destilación reactiva con óxido de propileno. a) mezcla etanol concentrado; b) mezcla etanol diluido.

Tabla 4. 8. Relaciones entre el costo de los equipos y las variables de proceso.

Equipo	Correlación
Columna [RDEO2080]	$Costo(kUSD) = [79.38][Tasa\ reflujo] + 110.2$
Reactor [RSEO2080]	$Costo(kUSD) = [0.0137][volumen(l)] + 64.542$
Columna [RSEO2080]	$Costo(kUSD) = [69.737][Tasa\ reflujo] + 162.74$
Reactor [RSEO9604]	$Costo(kUSD) = [0.0075][volumen(l)] + 100.72$
Columna-01 [RSEO9604]	$Costo(kUSD) = [0.0002][Tasa\ reflujo]^{3.3435}$
Columna-02 [RSEO9604]	$Costo(kUSD) = [-3x10^{-10}][carga\ ter.\ cond.\ (cal/s)]^2 - [4x10^{-4}][carga\ ter.\ cond.\ (cal/s)] + 56.755$
Columna [RDEO9604]	$Costo(kUSD) = [0.7296][Tasa\ reflujo] + 99.469$
Reactor [RSPO2080]	$Costo(kUSD) = [0.0153][volumen(l)] + 64.542$
Columna-01 [RSPO2080]	$Costo(kUSD) = [92.708][Tasa\ reflujo] + 177.61$
Columna-02 [RSPO2080]	$Costo(kUSD) = [11.233][Tasa\ reflujo] + 24.551$
Reactor [RSPO9604]	$Costo(kUSD) = [0.0069][volumen(l)] + 116.65$
Columna-01 [RSPO9604]	$Costo(kUSD) = [22.012][Tasa\ reflujo] + 116.25$
Columna-02 [RSPO9604]	$Costo(kUSD) = [8.7072][Tasa\ reflujo] + 71.033$
Columna [RDPO2080]	$Costo(kUSD) = [26.581][Tasa\ reflujo]^3 - [102.13][Tasa\ reflujo]^2 + [171.01][Tasa\ reflujo] + 138.58$
Columna [RDPO9604]	$Costo(kUSD) = [3.2044][Tasa\ reflujo] + 78.953$
Columna-01 [AZBE2080]	$Costo(kUSD) = [0.1205][flujo\ destilado(kmol/h)] + 109.88$
Columna-02 [AZBE2080]	$Costo(Millón\ USD) = [0.0459][Tasa\ reflujo] + 0.1494$
Enfriador [AZBE2080]	$Costo(kUSD) = [499.76][temperatura\ de\ entrada(^{\circ}C)] - 32224$
Columna-02 [AZBE9604]	$Costo(kUSD) = [3.8326][Tasa\ reflujo] + 86.107$
Enfriador [AZBE9604]	$Costo(kUSD) = [-0.3782][temperatura\ de\ entrada(^{\circ}C)] + 43.943$
Enfriador [AZCH9604]	$Costo(kUSD) = [0.0304][carga\ térmica(kcal/s)]^2 + [41.658][carga\ térmica(kcal/s)] + 14317$
Columna-01 [AZCH2080]	$Costo(Millón\ USD) = [-3x10^{-5}][flujo\ fondo\ (kmol/h)] + 1.3909$
Enfriador [AZCH2080]	$Costo(kUSD) = [-499.98][carga\ térmica(Mcal/s)] - 8761.6$
Columna-01 [AZCH2080]	$Costo(kUSD) = [9.9158][Carga\ térmica\ ebullidor(Mcal/s)] - 424.2$
Turbina [ORC-3-RSEPO9604]	$Costo(kUSD) = [0.4525][Flujo\ de\ R245FA\ (kmol/h)] + 78.471$
Intercambiador calor [ORC-3-RSEPO9604]	$Costo(kUSD) = [0.2537][area\ (m^2)] + 8.6982$
Condensador [ORC-3-RSEPO9604]	$Costo(kUSD) = [0.9975][Flujo\ de\ R245FA\ (kmol/h)] + 23.129$
Bomba [ORC-3-RSEPO9604]	$Costo(kUSD) = [0.0271][Flujo\ de\ R245FA\ (kmol/h)] + 38.143$

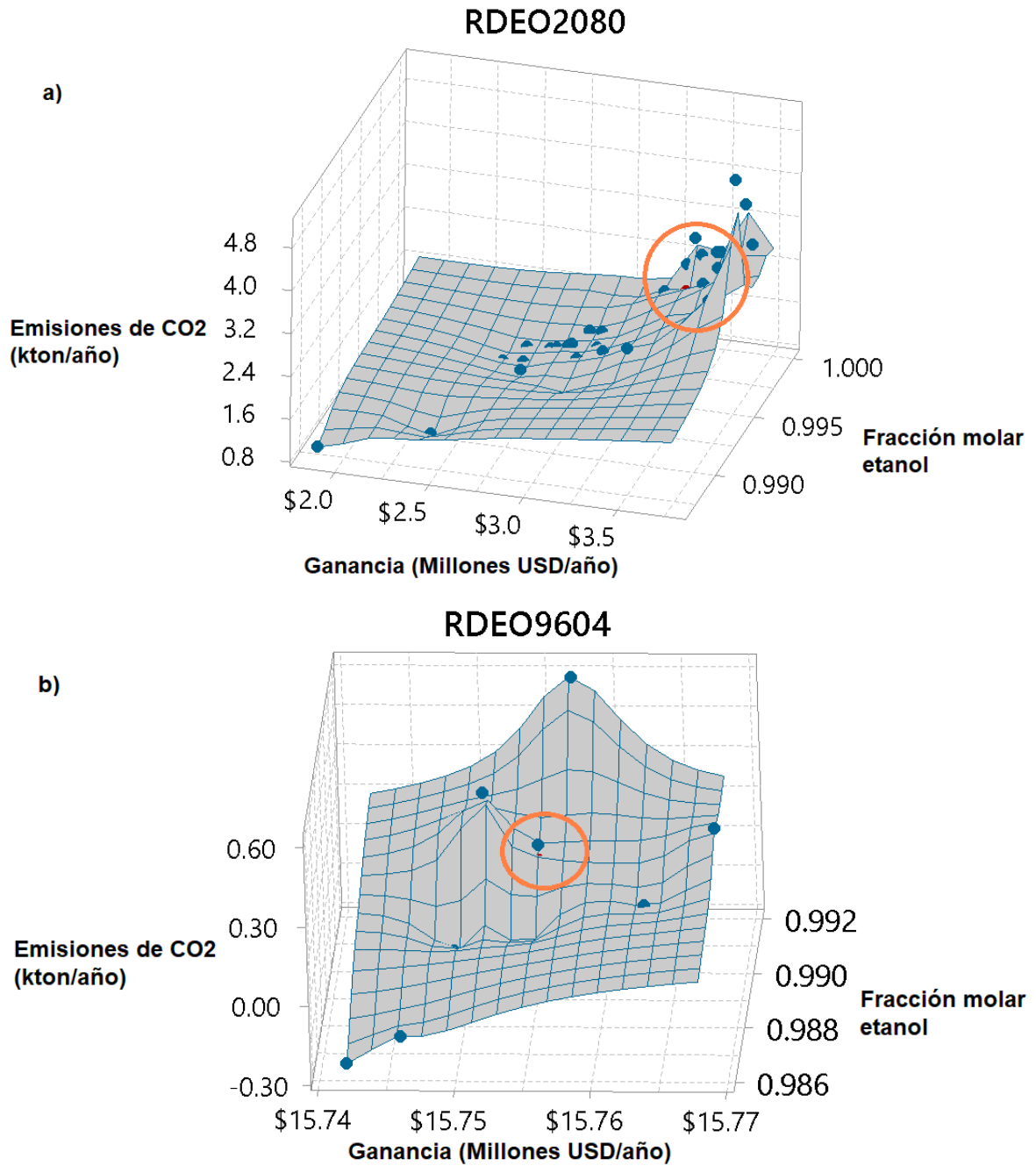


Figura 4. 10. Superficie de respuesta destilación reactiva con óxido de etileno. a) mezcla etanol concentrado; b) mezcla etanol diluido.

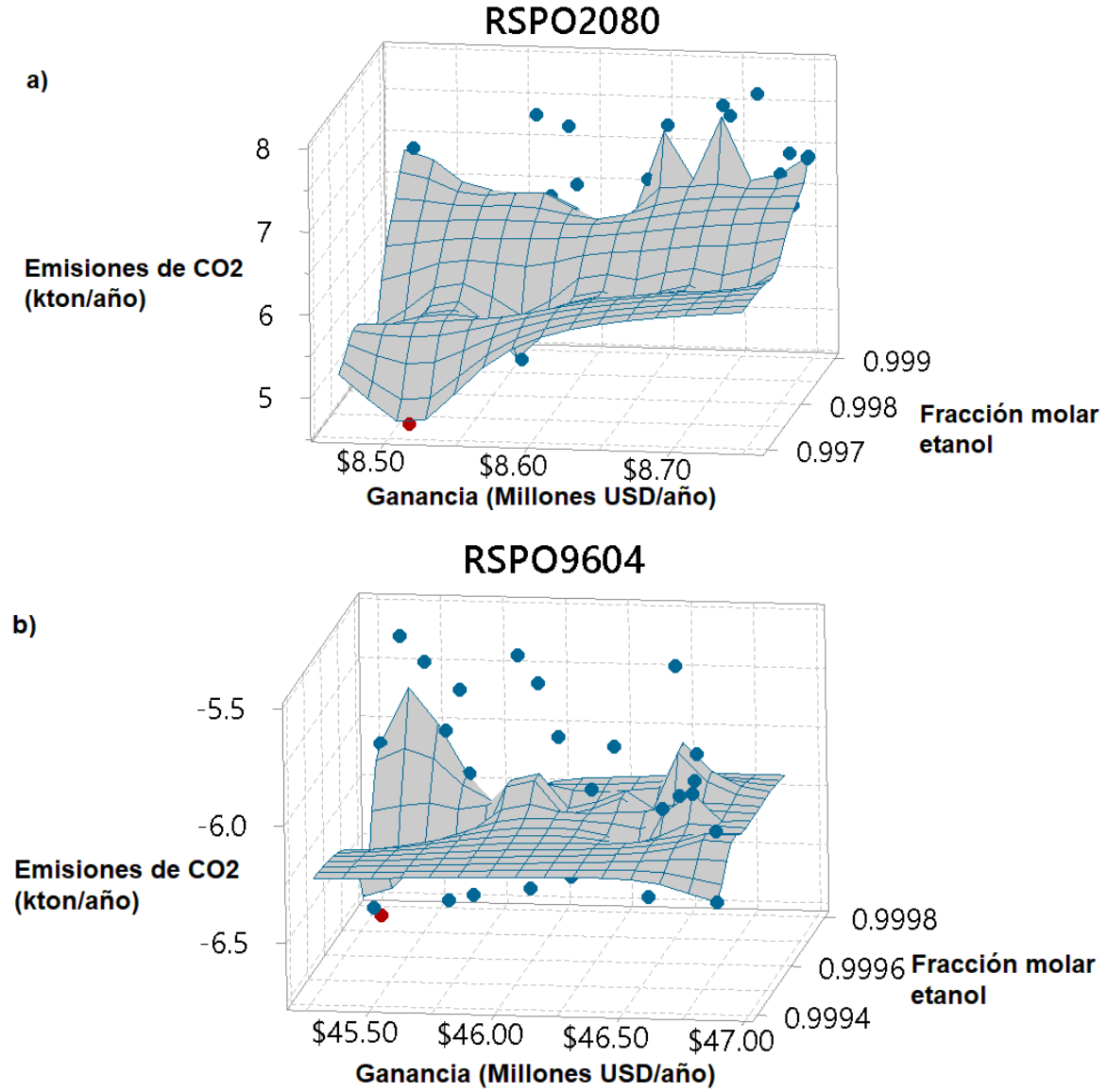


Figura 4. 11. Superficie de respuesta sistema reactor - separador con óxido de propileno. a) mezcla etanol concentrado; b) mezcla etanol diluido.

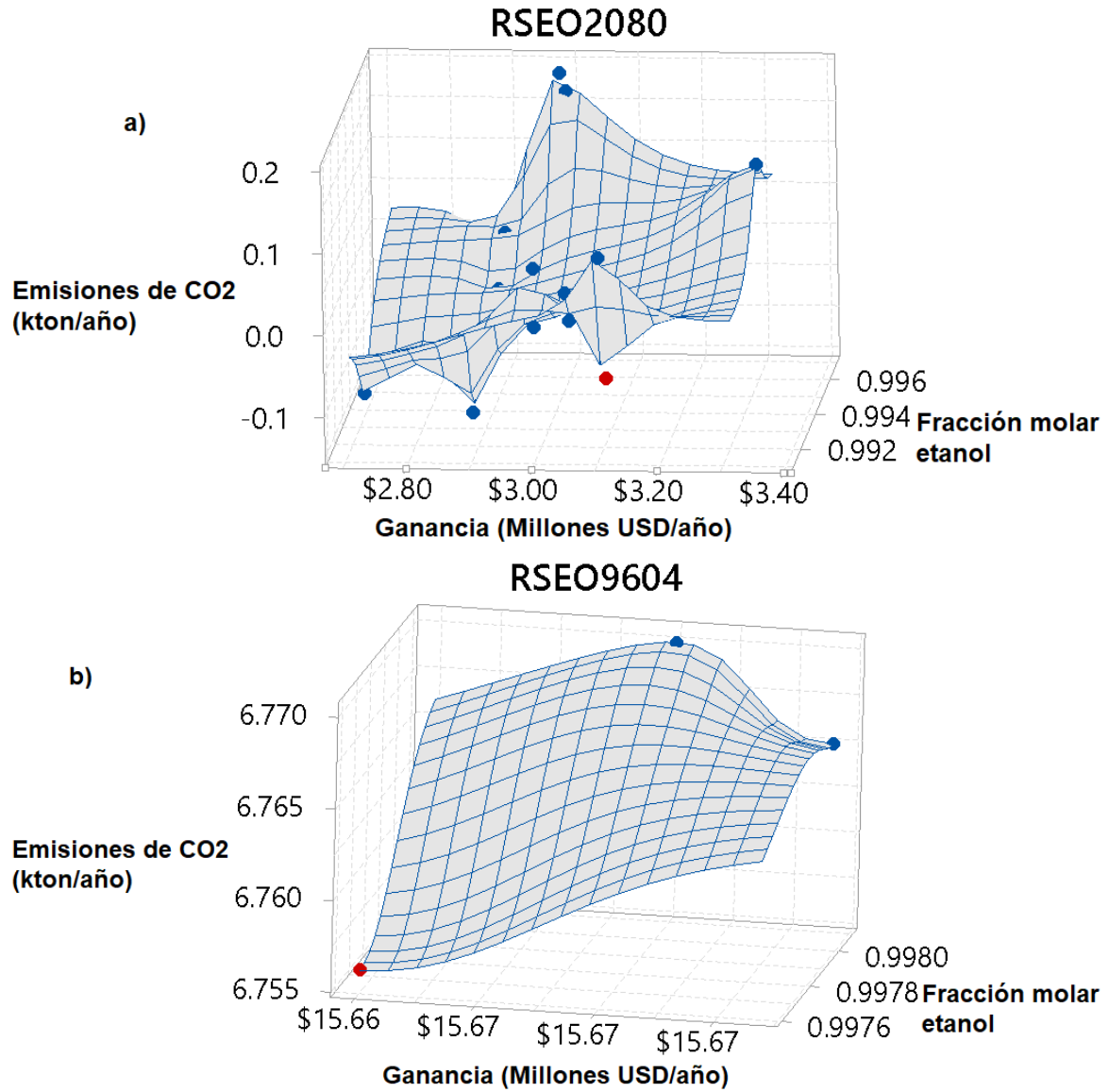


Figura 4. 12. Superficie de respuesta sistema reactor - separador con óxido de etileno.
a) mezcla etanol concentrado; b) mezcla etanol diluido.

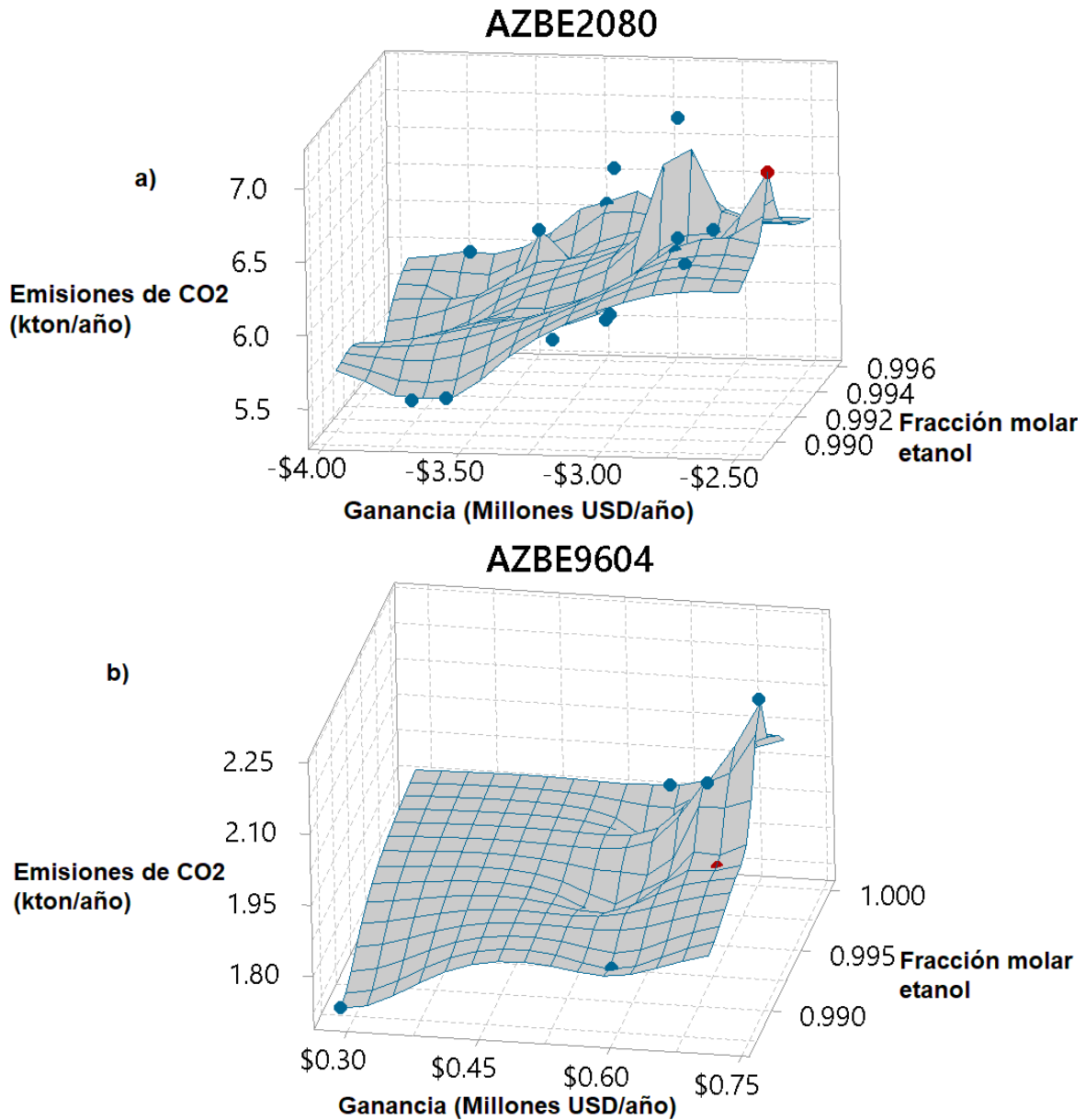


Figura 4. 13.-Superficie de respuesta destilación azeotrópica con benceno.
a) mezcla etanol concentrado; b) mezcla etanol diluido.

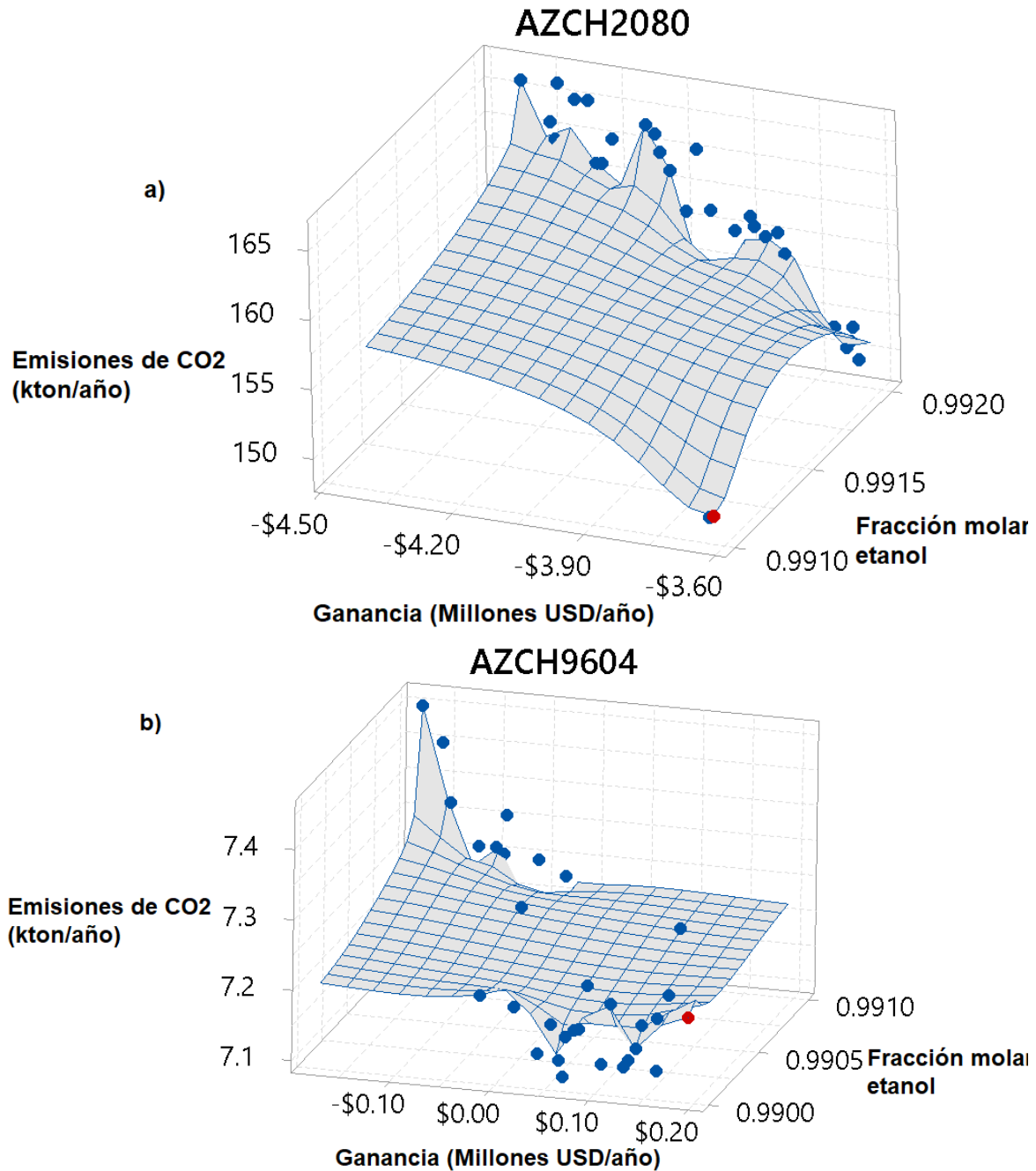


Figura 4. 14. Superficie de respuesta destilación azeotrópica con benceno.
a) mezcla etanol concentrado; b) mezcla etanol diluido.

Los puntos óptimos alcanzados a través de algoritmos genéticos que detallan los valores de las variables manipulables para cada proceso se muestran en las tablas 4.9 a 4.20. Los datos de las tablas 4.9 a 4.20 se organizan en orden decreciente con respecto a la ganancia neta; el punto seleccionado utilizando los criterios de decisión se resalta en cada tabla. Es importante mencionar que algunas

corridas tienen menos puntos debido al hecho de que algunas corridas resultaron inviables (por lo tanto, los algoritmos genéticos omitieron esos puntos). Los valores negativos para la ganancia indican una configuración no rentable; además, los valores negativos en emisiones de CO₂ representan la cantidad de ahorro de emisión para la producción de energía eléctrica derivada de la utilización de energía residual a través de sistemas de recuperación de energía residual, ORC.

Tabla 4. 9. RSPO2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

RSPO2080											
#	Funciones objetivo			Variables manipulables							
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton/año)	Flujo R245FA-1 (kmol/h)	Tiempo residencia (h)	Flujo epóxido (kmol/h)	Flujo destilado 1 (kmol/h)	Tasa reflujo 1	Flujo destilado 2 (kmol/h)	Tasa reflujo 2	Flujo R245FA-2 (kmol/h)
1	0.998	\$ 8.466	4.876	70.384	0.259	33.496	89.243	0.616	9.409	11.293	28.772
2	0.999	\$ 8.472	6.861	79.570	0.652	36.154	89.674	0.670	10.575	18.433	32.214
3	0.997	\$ 8.515	4.652	73.369	0.308	34.815	89.614	0.519	9.527	11.368	29.253
4	0.999	\$ 8.547	6.065	71.637	0.789	35.392	89.732	0.737	10.414	13.278	29.584
5	0.999	\$ 8.558	7.310	73.155	0.749	36.187	89.724	1.093	10.318	16.984	29.738
6	0.999	\$ 8.568	6.338	78.579	0.714	36.097	89.713	0.717	10.427	15.031	30.399
7	0.998	\$ 8.570	4.912	70.077	0.366	33.735	89.028	0.574	9.064	11.102	28.029
8	0.999	\$ 8.581	7.179	78.985	0.673	36.059	90.040	0.772	10.589	18.642	31.962
9	0.999	\$ 8.585	6.069	76.013	0.618	35.696	89.870	0.681	10.408	14.199	31.170
10	0.999	\$ 8.586	6.483	74.793	0.754	35.404	90.081	0.656	10.568	15.617	31.470
11	0.999	\$ 8.588	5.689	74.747	0.609	35.439	89.528	0.717	10.003	12.395	29.668
12	0.999	\$ 8.607	5.280	74.055	0.455	35.011	89.703	0.569	9.997	12.205	31.349
13	0.999	\$ 8.607	5.280	74.055	0.455	35.011	89.703	0.569	9.997	12.205	31.349
14	0.999	\$ 8.616	5.535	71.367	0.618	35.188	89.460	0.670	9.835	12.293	29.806
15	0.999	\$ 8.636	6.563	77.812	0.568	36.048	90.030	0.649	10.425	17.813	32.378
16	0.998	\$ 8.649	5.615	71.367	0.618	35.188	89.960	0.670	9.835	12.293	29.806
17	0.999	\$ 8.650	7.228	79.972	0.684	36.104	90.196	0.904	10.443	17.593	32.509
18	0.999	\$ 8.682	5.917	71.412	0.640	35.812	89.727	0.715	9.946	13.902	30.171
19	0.999	\$ 8.689	7.480	80.592	0.709	36.416	90.449	0.985	10.581	17.879	31.810
20	0.999	\$ 8.694	7.365	75.978	0.706	36.035	90.590	0.806	10.622	18.760	31.929
21	0.999	\$ 8.697	5.790	73.180	0.573	35.307	90.526	0.669	10.526	12.380	30.347
22	0.998	\$ 8.711	5.694	82.249	0.474	36.004	89.139	0.761	9.051	14.760	29.102
23	0.999	\$ 8.713	7.638	74.067	0.737	36.188	90.381	1.144	10.346	17.558	29.810
24	0.999	\$ 8.713	5.752	77.486	0.554	35.710	89.548	0.789	9.561	12.701	32.379
25	0.999	\$ 8.722	5.984	76.354	0.570	35.578	90.469	0.760	10.485	12.537	31.232
26	0.999	\$ 8.728	6.672	77.853	0.665	36.041	90.511	0.659	10.512	16.821	30.930
27	0.999	\$ 8.735	6.933	77.705	0.624	36.223	90.471	0.700	10.474	18.567	30.801
28	0.999	\$ 8.737	6.302	77.473	0.587	36.073	90.486	0.692	10.502	15.218	30.443
29	0.999	\$ 8.747	6.881	77.427	0.575	36.068	90.666	0.639	10.589	18.847	32.393
30	0.999	\$ 8.747	6.867	76.427	0.575	36.068	90.666	0.639	10.589	18.847	32.393
31	0.999	\$ 8.747	6.867	76.427	0.575	36.068	90.666	0.639	10.589	18.847	32.393
32	0.999	\$ 8.747	6.867	76.427	0.575	36.068	90.666	0.639	10.589	18.847	32.393
33	0.999	\$ 8.747	6.867	76.427	0.575	36.068	90.666	0.639	10.589	18.847	32.393
34	0.999	\$ 8.748	6.898	78.665	0.582	36.123	90.577	0.659	10.507	18.845	30.553

Tabla 4. 10. RDPO2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

RDPO2080								
#	Funciones objetivo			Variables manipulables				
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton/año)	Flujo epóxido (kmol/h)	Tasa reflujo	Flujo destilado (kmol/h)	Hold- up (m ³)	Flujo R245FA (kmol/h)
1	0.997	\$ 8.126	2.137	24.875	0.750	79.121	1.073	24.483
2	0.996	\$ 8.194	2.051	24.874	0.713	79.193	0.950	24.853
3	0.997	\$ 8.229	2.385	24.904	0.895	79.050	1.262	24.728
4	0.998	\$ 8.341	2.608	24.912	1.018	78.928	1.450	25.524
5	0.996	\$ 8.414	2.461	24.873	0.941	78.991	1.208	24.414
6	0.997	\$ 8.451	2.613	24.905	1.014	78.907	1.379	25.161
7	0.994	\$ 8.644	2.593	24.885	1.008	78.936	1.428	24.523

Tabla 4. 11. RSEO2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

RSEO2080										
#	Funciones objetivo			Variables manipulables						
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton/año)	Flujo R245FA -1 (kmol/h)	Tiempo de residencia (h)	Flujo epóxido (kmol/h)	Flujo destilado (kmol/h)	Tasa reflujo	Flujo R245FA -2 (kmol/h)	Flujo R245FA -3 (kmol/h)
1	0.993	\$ 2.708	-0.1199	72.845	0.425	38.685	78.090	0.176	23.169	713.312
2	0.997	\$ 2.868	-0.0155	73.646	0.346	39.674	78.245	0.237	23.825	717.582
3	0.993	\$ 2.880	-0.1418	73.864	0.378	38.680	78.726	0.186	22.993	748.798
4	0.996	\$ 2.899	0.0136	74.133	0.347	39.264	78.531	0.240	23.527	718.243
5	0.995	\$ 2.900	-0.0345	75.876	0.367	38.942	78.688	0.191	22.906	719.669
6	0.997	\$ 2.978	0.1876	76.085	0.329	39.658	78.678	0.265	22.549	681.077
7	0.993	\$ 2.979	-0.0376	74.216	0.365	38.678	79.072	0.240	22.972	754.535
8	0.997	\$ 2.987	0.1654	75.445	0.346	39.489	78.733	0.313	23.285	718.552
9	0.992	\$ 2.990	0.0553	77.294	0.357	38.456	79.272	0.249	21.541	746.420
10	0.992	\$ 3.040	0.0256	74.655	0.227	38.452	79.502	0.273	21.595	768.501
11	0.992	\$ 3.046	-0.0080	73.068	0.245	38.430	79.535	0.250	22.158	759.451
12	0.992	\$ 3.104	-0.0781	72.694	0.219	38.371	79.773	0.177	21.094	750.145
13	0.991	\$ 3.106	0.0906	74.130	0.273	38.315	79.851	0.313	22.765	782.009
14	0.995	\$ 3.313	0.1208	72.101	0.257	39.284	80.242	0.223	20.461	749.295

Tabla 4. 12. RDEO2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

RDEO2080								
#	Funciones objetivo			Variables manipulables				
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton /año)	Flujo epóxido (kmol/h)	Tasa reflujo	Flujo destilado (kmol/h)	Hold- up (m ³)	Flujo R245FA (kmol/h)
1	0.987	1.875	0.965	40.688	0.273	78.276	0.418	22.280
2	0.989	2.391	1.015	40.618	0.382	78.260	0.557	20.403
3	0.989	2.391	1.015	40.618	0.382	78.260	0.557	20.403
4	0.995	2.524	1.149	39.473	0.367	78.285	0.424	22.281
5	0.996	2.612	1.224	39.733	0.409	78.423	0.556	24.385
6	0.995	2.634	1.172	39.293	0.398	78.378	0.648	21.496
7	0.994	2.652	1.075	38.878	0.408	78.078	0.672	21.445
8	0.994	2.664	1.244	38.964	0.421	78.669	0.719	21.313
9	0.996	2.736	1.246	39.979	0.494	78.352	0.557	22.009
10	0.996	2.770	1.291	39.346	0.564	78.375	0.309	20.620
11	0.996	2.831	1.346	39.357	0.555	78.368	0.333	21.265
12	0.996	2.853	1.397	39.495	0.660	78.360	0.515	22.482
13	0.997	2.903	1.454	39.289	0.649	78.350	0.384	23.386
14	0.993	2.915	1.122	38.702	0.453	78.070	0.753	20.376
15	0.995	2.920	1.371	39.876	0.634	78.211	0.393	22.022
16	0.997	2.971	1.458	39.657	0.678	78.239	0.509	22.799
17	0.996	2.985	1.385	40.151	0.785	78.188	0.505	22.684
18	0.999	3.026	1.529	39.964	0.673	78.304	0.463	23.223
19	0.995	3.058	1.575	39.148	0.640	78.323	0.731	20.803
20	0.993	3.130	1.360	40.598	0.648	78.246	0.409	22.078
21	1.000	3.167	1.584	39.545	0.725	78.143	0.416	22.512
22	0.999	3.217	1.893	39.537	0.834	78.365	0.493	23.742
23	0.994	3.225	1.912	40.328	0.982	78.314	0.399	22.691
24	1.000	3.296	2.225	40.173	1.209	78.397	0.432	22.738
25	0.999	3.332	1.942	40.262	0.997	78.304	0.409	24.288
26	1.000	3.335	2.720	40.032	1.450	78.696	0.120	21.892
27	1.000	3.372	2.428	39.789	1.269	78.417	0.404	22.827
28	0.999	3.452	1.928	40.676	0.973	78.179	0.417	21.896
29	1.000	3.453	2.520	40.229	1.354	78.398	0.293	21.932
30	0.998	3.459	2.370	40.426	1.156	78.321	0.440	22.682
31	1.000	3.475	2.532	40.468	1.162	78.432	0.573	22.168
32	0.996	3.523	2.022	39.104	0.987	78.363	0.141	22.625
33	1.000	3.581	2.780	40.108	1.525	78.329	0.157	22.312
34	0.997	3.582	2.932	40.156	1.496	78.135	0.441	22.344
35	1.000	3.602	3.481	40.347	1.854	78.461	0.416	21.487
36	0.995	3.612	2.780	40.528	1.475	78.160	0.439	22.281
37	0.999	3.681	2.984	40.331	1.703	78.256	0.225	22.068
38	0.995	3.751	5.099	40.363	2.784	78.253	0.442	22.667

Tabla 4. 13. AZBE2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

AZBE2080								
#	Funciones objetivo			Variables manipulables				
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton/año)	Flujo de fondo 1 (kmol/h)	Temperatura decantador (°C)	Flujo A. arrastre (kmol/h)	Flujo destilado 2 (kmol/h)	Tasa de reflujo
1	0.993	-\$3.958	5.480	68.019	59.988	0.076	42.796	0.354
2	0.993	-\$3.912	5.334	68.334	60.237	0.101	42.859	0.172
3	0.996	-\$3.733	5.949	68.259	60.981	0.102	42.303	0.816
4	0.993	-\$3.731	5.483	68.518	60.567	0.097	42.825	0.357
5	0.989	-\$3.687	5.539	69.771	60.155	0.086	44.209	0.377
6	0.995	-\$3.678	5.606	68.111	60.126	0.086	43.132	0.430
7	0.989	-\$3.559	5.557	70.128	60.763	0.083	43.822	0.431
8	0.995	-\$3.538	5.804	68.679	60.501	0.086	43.849	0.545
9	0.995	-\$3.443	6.195	68.035	61.134	0.085	42.831	0.792
10	0.995	-\$3.357	5.986	69.229	61.330	0.091	42.980	0.822
11	0.992	-\$3.284	5.713	70.366	60.990	0.091	44.195	0.548
12	0.996	-\$3.232	6.295	68.195	61.484	0.106	42.892	0.874
13	0.996	-\$3.232	6.295	68.195	61.484	0.106	42.892	0.874
14	0.996	-\$3.203	6.543	68.195	61.484	0.106	43.392	0.874
15	0.992	-\$3.090	5.859	71.473	61.444	0.095	44.110	0.811
16	0.992	-\$3.076	5.892	71.554	61.458	0.100	44.089	0.853
17	0.992	-\$2.960	6.075	69.299	60.993	0.078	44.453	0.704
18	0.992	-\$2.910	6.183	71.676	61.327	0.089	44.836	0.833
19	0.993	-\$2.855	7.158	70.871	61.267	0.084	44.763	1.337
20	0.992	-\$2.852	6.112	71.791	61.384	0.092	44.990	0.778
21	0.991	-\$2.795	6.417	68.514	61.319	0.078	43.743	0.886
22	0.991	-\$2.787	6.510	70.566	61.365	0.092	44.951	0.745
23	0.990	-\$2.723	6.423	69.497	61.248	0.071	44.663	1.067
24	0.991	-\$2.656	6.578	69.280	61.348	0.075	44.752	1.139
25	0.992	-\$2.493	6.891	68.813	61.237	0.075	44.396	1.360

Tabla 4. 14. AZCH2080. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

AZCH2080							
#	Funciones objetivo			Variables manipulables			
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton/año)	Flujo de fondo 1 (kmol/h)	Temperatura enfriador (°C)	Temperatura decantador (°C)	Flujo de fondo 2 (kmol/h)
1	0.992	-\$ 4.411	165.946	86.814	32.545	20.559	29.080
2	0.992	-\$ 4.387	160.539	86.101	30.376	24.831	28.975
3	0.992	-\$ 4.346	161.240	86.367	31.941	24.846	29.240
4	0.992	-\$ 4.346	163.259	86.673	32.325	23.058	29.246
5	0.992	-\$ 4.335	162.059	86.538	31.874	24.031	28.907
6	0.992	-\$ 4.327	166.178	87.188	32.554	20.302	29.281
7	0.992	-\$ 4.327	166.178	87.188	32.554	20.302	29.281
8	0.992	-\$ 4.319	155.207	85.578	29.139	29.427	28.380
9	0.992	-\$ 4.288	165.146	87.188	32.554	21.302	29.281
10	0.992	-\$ 4.259	165.255	87.319	33.382	21.565	29.411
11	0.992	-\$ 4.243	160.769	86.721	29.258	24.081	28.331
12	0.992	-\$ 4.228	160.854	86.786	32.247	25.339	28.997
13	0.992	-\$ 4.212	150.647	85.309	35.888	36.793	28.633
14	0.992	-\$ 4.205	162.707	87.159	32.339	23.586	28.734
15	0.992	-\$ 4.127	164.138	87.683	33.701	22.773	29.282
16	0.992	-\$ 4.105	163.631	87.698	33.222	23.036	29.320
17	0.992	-\$ 4.096	162.335	87.533	36.767	25.936	29.430
18	0.992	-\$ 4.074	161.138	87.443	35.715	26.601	29.444
19	0.992	-\$ 4.039	158.327	87.171	28.920	26.196	29.252
20	0.992	-\$ 4.023	148.718	85.785	36.056	38.657	28.167
21	0.992	-\$ 4.011	162.981	87.970	37.078	25.421	29.616
22	0.992	-\$ 3.983	158.693	87.455	29.810	26.273	28.371
23	0.992	-\$ 3.959	149.121	86.106	35.646	38.081	28.034
24	0.992	-\$ 3.952	151.143	86.455	31.544	34.566	29.105
25	0.992	-\$ 3.926	157.555	87.506	32.643	28.607	29.361
26	0.992	-\$ 3.894	156.163	87.427	31.585	29.456	29.334
27	0.992	-\$ 3.891	158.727	87.815	36.856	29.394	29.612
28	0.992	-\$ 3.882	158.031	87.750	35.664	29.519	29.452
29	0.992	-\$ 3.870	155.693	87.451	31.385	29.807	29.380
30	0.992	-\$ 3.857	157.445	87.760	35.189	29.850	29.592
31	0.992	-\$ 3.829	157.872	87.938	35.914	29.769	29.515
32	0.992	-\$ 3.815	156.382	87.767	39.240	32.724	29.496
33	0.992	-\$ 3.706	151.661	87.520	30.479	33.429	29.423
34	0.992	-\$ 3.704	151.681	87.520	30.729	33.304	29.360
35	0.992	-\$ 3.678	150.359	87.421	38.167	37.961	28.388
36	0.992	-\$ 3.668	150.794	87.534	33.892	35.619	28.175
37	0.992	-\$ 3.661	151.906	87.748	35.185	35.345	23.787
38	0.992	-\$ 3.650	149.554	87.439	34.684	37.342	23.898
39	0.991	-\$ 3.632	149.529	87.561	35.128	38.207	18.017
40	0.991	-\$ 3.624	149.700	87.609	34.879	37.735	17.779

Tabla 4. 15. RSPO9604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

RSPO9604												
#	Funciones objetivo			Variables manipulables								
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton/año)	Flujo R245F A-1 (kmo l/h)	Tiempo de residencia (h)	Flujo epóxido (kmol/h)	Flujo destilado 1 (kmol/h)	Tasa reflujo 1	Flujo destilado 2 (kmol/h)	Tasa reflujo 2	Flujo R245F A-2 (kmo l/h)	Flujo R245F A-3 (kmo l/h)
1	0.9998	\$ 45.27	-6.089	175.06	0.928	191.72	12.460	0.387	10.810	1.252	196.48	2313.4
2	0.9997	\$ 45.30	-6.686	175.85	0.922	191.89	12.724	0.372	10.565	0.917	203.55	2540.6
3	0.9998	\$ 45.32	-6.400	170.07	0.920	191.70	12.358	0.396	10.703	1.142	193.15	2435.1
4	0.9997	\$ 45.33	-6.717	176.42	0.872	191.84	12.689	0.372	10.537	0.677	203.55	2535.8
5	0.9998	\$ 45.35	-5.629	170.57	0.907	191.55	12.360	0.401	10.817	1.344	188.17	2152.8
6	0.9998	\$ 45.45	-5.737	160.82	0.900	191.49	12.413	0.458	10.736	1.304	197.44	2220.6
7	0.9998	\$ 45.53	-6.028	153.49	0.918	191.47	12.500	0.402	10.718	1.189	197.20	2340.5
8	0.9998	\$ 45.59	-6.561	161.88	0.899	191.45	12.436	0.402	10.655	1.239	197.53	2544.1
9	0.9998	\$ 45.59	-5.852	174.70	0.899	191.34	12.461	0.402	10.785	1.327	201.21	2258.1
10	0.9997	\$ 45.60	-6.645	174.14	0.879	191.52	12.682	0.361	10.627	0.688	203.79	2530.3
11	0.9998	\$ 45.62	-6.211	144.31	0.902	191.37	12.460	0.415	10.707	1.252	192.57	2435.2
12	0.9998	\$ 45.69	-6.609	175.35	0.915	191.36	12.491	0.384	10.709	1.188	201.43	2550.4
13	0.9997	\$ 45.70	-6.620	169.79	0.895	191.45	12.746	0.384	10.548	0.846	199.30	2555.5
14	0.9997	\$ 45.81	-6.349	169.85	0.908	191.30	12.607	0.562	10.461	1.092	205.23	2489.8
15	0.9997	\$ 45.89	-5.592	170.73	0.905	191.03	12.598	0.411	10.806	1.057	198.67	2175.6
16	0.9997	\$ 45.93	-6.587	162.24	0.929	191.14	12.583	0.368	10.640	0.806	203.33	2554.5
17	0.9997	\$ 45.93	-6.431	173.02	0.911	191.09	12.676	0.385	10.803	0.996	204.25	2497.6
18	0.9997	\$ 45.97	-5.712	172.55	0.902	190.97	12.632	0.447	10.771	1.073	204.32	2234.1
19	0.9997	\$ 45.99	-6.255	153.82	0.898	191.14	12.729	0.425	10.409	1.102	199.72	2485.5
20	0.9997	\$ 46.05	-5.939	162.87	0.900	190.91	12.538	0.427	10.659	1.202	203.45	2346.7
21	0.9997	\$ 46.09	-6.532	176.51	0.908	190.97	12.682	0.387	10.646	0.843	208.28	2539.4
22	0.9997	\$ 46.10	-6.473	172.63	0.904	190.92	12.551	0.373	10.613	0.702	206.86	2503.5
23	0.9997	\$ 46.18	-6.159	154.41	0.899	190.88	12.597	0.462	10.415	1.212	201.81	2468.0
24	0.9997	\$ 46.23	-6.330	162.97	0.895	190.78	12.586	0.463	10.615	0.891	203.92	2495.9
25	0.9997	\$ 46.27	-5.972	157.92	0.895	190.73	12.631	0.509	10.550	1.981	204.29	2462.7
26	0.9997	\$ 46.36	-6.276	163.29	0.896	190.60	12.560	0.375	10.629	1.040	203.90	2487.7
27	0.9997	\$ 46.46	-6.529	174.71	0.921	190.50	12.579	0.354	10.710	0.674	203.69	2547.2
28	0.9996	\$ 46.47	-6.503	174.72	0.894	190.52	12.655	0.372	10.666	0.723	205.05	2549.3
29	0.9997	\$ 46.52	-5.621	166.60	0.903	190.35	12.464	0.448	10.498	1.288	206.06	2268.6
30	0.9996	\$ 46.53	-6.129	172.00	0.893	190.30	12.454	0.380	10.767	0.985	203.50	2420.4
31	0.9996	\$ 46.56	-6.405	173.56	0.903	190.37	12.606	0.352	10.689	0.816	204.88	2522.4
32	0.9996	\$ 46.60	-6.069	169.40	0.897	190.25	12.418	0.403	10.612	1.093	198.86	2420.3
33	0.9996	\$ 46.65	-6.058	152.66	0.895	190.21	12.601	0.438	10.705	1.416	203.11	2477.7
34	0.9996	\$ 46.66	-6.005	143.43	0.898	190.28	12.665	0.560	10.512	1.021	205.25	2458.6
35	0.9996	\$ 46.67	-6.180	173.63	0.895	190.24	12.491	0.370	10.481	0.610	207.20	2429.6
36	0.9996	\$ 46.67	-5.888	155.01	0.946	190.38	12.780	0.360	10.324	1.230	198.61	2408.9
37	0.9996	\$ 46.69	-6.372	149.29	0.885	190.16	12.549	0.337	10.717	0.742	203.07	2538.6
38	0.9995	\$ 46.81	-6.111	152.10	0.922	190.28	12.597	0.532	10.552	0.947	206.38	2496.1
39	0.9994	\$ 46.88	-6.305	174.13	0.918	190.18	12.481	0.341	10.738	0.664	206.27	2507.6

Tabla 4. 16. RDPO9604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

RDPO9604								
#	Funciones objetivo			Variables manipulables				
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton /año)	Flujo epóxido (kmol/h)	Tasa reflujo	Flujo destilado (kmol/h)	Hold- up (m ³)	Flujo R245FA-1 (kmol/h)
1	0.998	\$43.94	-0.040	180.17	49.684	3.793	1.199	220.15
2	0.998	\$43.94	-0.040	180.17	49.684	3.793	1.199	220.15
3	0.999	\$43.95	0.458	180.92	54.966	3.805	1.048	229.57
4	0.998	\$43.95	-0.094	180.51	49.279	3.791	1.223	227.46
5	0.999	\$43.97	0.305	180.78	53.290	3.811	1.093	229.99
6	0.995	\$43.98	-0.108	180.12	48.935	3.787	1.351	218.06
7	0.998	\$43.98	-0.037	180.59	49.762	3.788	1.261	217.67
8	0.997	\$43.98	-0.057	180.42	49.707	3.802	1.318	229.20
9	0.999	\$43.99	0.469	180.82	55.404	3.805	1.008	229.11
10	0.997	\$43.99	-0.055	180.12	49.435	3.787	1.351	218.06
11	0.998	\$43.99	-0.005	180.52	50.306	3.803	1.191	227.23
12	0.994	\$44.00	-0.038	180.45	49.438	3.830	1.438	226.25
13	0.996	\$44.00	-0.028	180.32	49.975	3.795	1.340	228.07
14	0.999	\$44.04	0.019	180.69	50.797	3.792	1.206	228.03
15	0.997	\$44.04	0.355	180.38	53.753	3.789	1.342	227.79
16	0.997	\$44.05	0.144	180.96	51.638	3.808	1.337	229.35
17	0.996	\$44.05	0.239	180.76	52.640	3.793	1.283	229.20
18	0.996	\$44.06	0.334	180.68	53.556	3.797	1.342	229.84
19	0.997	\$44.06	0.362	180.65	53.809	3.795	1.332	229.54
20	0.995	\$44.08	0.355	180.91	53.668	3.794	1.330	225.54
21	0.999	\$44.10	0.389	180.96	54.415	3.800	1.139	230.75

Tabla 4. 17. RSE09604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

RSE09604											
#	Funciones objetivo			Variables manipulables							
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton /año)	Flujo R245FA -1 (kmol/h)	Tiempo reside ncia (h)	Flujo epóxido (kmol/h)	Flujo destilado 1 (kmol/h)	Tasa reflujo 1	Flujo destilado 2 (kmol/h)	Tasa reflujo 2	Flujo R245FA -2 (kmol/h)
1	0.9976	\$ 15.663	6.756	1218.8	1.083	191.536	5.108	88.950	2.132	10.358	149.52
2	0.9981	\$ 15.669	6.770	1218.8	1.083	191.536	5.108	88.950	2.107	10.358	149.52
3	0.9981	\$ 15.673	6.765	1218.8	1.083	191.536	5.108	88.950	2.088	10.358	149.52

Tabla 4. 18. RDEO9604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

RDEO9604								
#	Funciones objetivo			Variables manipulables				
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton /año)	Flujo epóxido (kmol/h)	Tasa reflujo	Flujo destilado (kmol/h)	Hold-up (m ³)	Flujo R245FA (kmol/h)
1	0.986	\$ 15.742	- 0.254	191.90	73.244	3.665	0.719	161.48
2	0.986	\$ 15.746	- 0.151	191.90	73.263	3.710	0.723	157.46
3	0.989	\$ 15.749	- 0.135	191.97	73.811	3.708	0.865	163.94
4	0.990	\$ 15.751	0.361	191.98	76.400	3.839	0.868	165.08
5	0.989	\$ 15.754	- 0.116	191.93	73.366	3.727	0.792	159.74
6	0.990	\$ 15.755	0.107	191.96	75.033	3.777	0.867	167.66
7	0.990	\$ 15.755	0.165	191.98	74.947	3.809	0.871	164.94
8	0.992	\$ 15.757	0.597	191.95	77.051	3.912	0.784	164.98
9	0.989	\$ 15.763	0.040	191.92	74.004	3.782	0.865	164.25
10	0.990	\$ 15.768	0.230	191.92	74.566	3.848	0.868	162.61

Tabla 4. 19. AZBE9604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

AZBE9604								
#	Funciones objetivo			Variables manipulables				
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton /año)	Flujo de fondo 1 (kmol/h)	Temperatura decantador (°C)	Flujo A. arrastre (kmol/h)	Flujo destilado 2 (kmol/h)	Tasa reflujo
1	0.987	\$ 0.287	1.717	3.051	57.51	0.0054	1.725	16.580
2	0.993	\$ 0.558	1.786	3.033	57.45	0.0055	1.676	15.381
3	1.000	\$ 0.577	1.890	3.004	57.51	0.0053	1.735	16.884
4	0.998	\$ 0.582	1.795	3.006	57.46	0.0054	1.675	15.533
5	0.988	\$ 0.591	1.810	3.138	57.57	0.0053	1.756	15.388
6	0.994	\$ 0.600	1.825	3.149	57.57	0.0053	1.773	15.323
7	0.995	\$ 0.655	2.029	3.333	57.81	0.0052	1.935	18.860
8	0.993	\$ 0.679	1.906	3.505	58.33	0.0052	1.978	15.597
9	0.998	\$ 0.690	2.065	3.229	57.38	0.0058	2.100	15.211
10	0.996	\$ 0.709	2.186	3.611	58.01	0.0056	2.076	21.983

Tabla 4. 20. AZCH9604. Puntos óptimos y valores de variables manipulables.

AZCH9604							
#	Funciones objetivo			Variables manipulables			
	Frac. mol etanol	Ganancia (Millón USD/año)	Emisión CO ₂ (kton /año)	Flujo de fondo 1 (kmol/h)	Temperatura de enfriador (°C)	Temperatura decantador (°C)	Flujo de fondo 2 (kmol/h)
1	0.991	-\$ 0.176	7.449	2.500	26.000	15.000	0.862
2	0.991	-\$ 0.163	7.205	2.504	27.673	28.398	0.940
3	0.991	-\$ 0.155	7.399	2.572	28.728	19.368	1.174
4	0.991	-\$ 0.147	7.315	2.591	28.577	23.678	0.873
5	0.991	-\$ 0.140	7.239	2.602	31.604	29.727	1.085
6	0.991	-\$ 0.134	7.203	2.616	33.901	32.813	1.633
7	0.991	-\$ 0.128	7.200	2.640	32.956	31.857	1.870
8	0.991	-\$ 0.118	7.257	2.698	26.892	24.694	0.969
9	0.991	-\$ 0.100	7.258	2.766	33.804	29.902	1.440
10	0.991	-\$ 0.092	7.249	2.799	33.671	29.859	1.707
11	0.991	-\$ 0.090	7.304	2.817	30.630	25.055	1.197
12	0.991	-\$ 0.078	7.161	2.842	30.522	31.400	1.622
13	0.991	-\$ 0.071	7.171	2.872	28.343	29.673	0.994
14	0.991	-\$ 0.057	7.246	2.944	29.302	26.698	0.972
15	0.991	-\$ 0.050	7.138	2.950	29.153	31.747	0.999
16	0.991	-\$ 0.030	7.225	3.049	31.342	27.313	2.828
17	0.990	-\$ 0.016	7.208	3.102	30.368	27.635	2.384
18	0.990	\$ 0.018	7.196	3.239	29.654	28.131	1.487
19	0.990	\$ 0.024	7.339	3.287	30.269	22.004	1.037
20	0.990	\$ 0.042	7.132	3.328	28.167	29.809	1.438
21	0.990	\$ 0.055	7.176	3.385	30.654	29.672	1.438
22	0.990	\$ 0.064	7.125	3.413	28.099	29.812	1.508
23	0.990	\$ 0.068	7.103	3.426	31.425	32.381	2.752
24	0.990	\$ 0.070	7.160	3.442	30.471	30.119	1.424
25	0.990	\$ 0.079	7.170	3.481	30.953	30.006	1.402
26	0.990	\$ 0.084	7.172	3.504	31.918	30.646	1.397
27	0.990	\$ 0.092	7.236	3.547	32.140	27.226	1.828
28	0.990	\$ 0.106	7.125	3.585	29.546	30.629	1.498
29	0.990	\$ 0.115	7.212	3.638	30.099	26.811	1.426
30	0.990	\$ 0.129	7.125	3.677	32.325	32.808	1.405
31	0.990	\$ 0.134	7.135	3.703	30.580	30.064	2.175
32	0.990	\$ 0.141	7.152	3.734	29.323	28.679	1.580
33	0.990	\$ 0.147	7.187	3.765	34.052	29.547	2.956
34	0.990	\$ 0.162	7.123	3.814	31.844	30.938	2.651
35	0.990	\$ 0.162	7.198	3.828	30.156	27.230	1.259
36	0.990	\$ 0.173	7.232	3.878	32.284	27.202	1.329
37	0.990	\$ 0.184	7.330	3.942	36.637	25.852	1.476
38	0.990	\$ 0.193	7.204	3.956	29.864	26.356	1.280

4.2.1 Discusión de la optimización multiobjetivo

En las figuras 4.9 – 4.14 se presentan los frentes 3D Pareto para cada configuración, tanto para las corrientes de alimentación concentradas como diluidas. La figura 4.9a muestra los resultados para el esquema RDPO2080; la ganancia neta más grande identificada para esta configuración es de 8.644 MUSD/año, todas las soluciones satisfacen las restricciones de concentración. Sin embargo, como se indica en los criterios de selección, las soluciones que tienen las emisiones más bajas tienen una ganancia de 8.194 MUSD/año, que tiene una relación $CS/ MPC = 0.94$ esto implica que una ganancia del 6% tiene que ser sacrificado para reducir las emisiones en 21% para esta configuración. El mismo análisis se puede hacer para RDPO9604 (figura 4.9b) el punto óptimo obtiene ganancias de 43.979 MUSD/año, a composición de 0.9949 y emisiones de -0.108 kton/año, en este caso en comparación con el escenario más rentable la reducción de las emisiones es del 127% (esta alternativa se selecciona porque con ella se pueden lograr emisiones negativas) mientras que la ganancia apenas se reduce en 0,27%. El cambio en las emisiones es una consecuencia de la modificación de las condiciones de funcionamiento del proceso y que el punto seleccionado tiene una pureza de etanol inferior a la más rentable, pero es importante tener en cuenta que se encuentra dentro de composición mínima permisible (>99%). En ambos casos, si las emisiones reducen, también se reducen la ganancia neta y la pureza de etanol.

Para RDEO2080 (figura 4.10a) la ganancia máxima es 3.751 MUSD/año, por lo tanto la ganancia mínima permitido es 3.3759 MUSD/año, y la composición mínima de etanol es 0.99. Esto crea una región con todas las condiciones de operación factibles; de estas soluciones se selecciona la que tiene emisiones más bajas, que de nuevo corresponde al punto marcado en rojo. En este caso las emisiones mínimas son 1.928 kton/año, con una ganancia de 3.452 MUSD/año. De RDEO9604, figura 4.10b, el punto óptimo tiene una ganancia de 15.755 MUSD/año con 0.107kton/año de CO₂. En las Figuras 4.9 y 4.10 se analizan las columnas de destilación reactiva; para estas configuraciones, se prefiere el uso de corrientes de alimentación con etanol diluido ya que aumenta enormemente la ganancia, principalmente, porque es mayor el calor suministrado por la reacción exotérmica que la proporcionada por las corrientes de alimentación con etanol concentrado; con este calor de reacción, no sólo se promueve la integración térmica dentro de la columna, sino también el aumento de la generación de electricidad y producción de glicoles; esto se atribuye a que entre más moles reaccionan, más calor se libera. De

estas 4 alternativas, utilizando destilación reactiva, la configuración recomendada es la que usa óxido de propileno a concentración diluida. Cabe señalar que en esta configuración la reacción tiene lugar dentro de la columna, y las condiciones de operación que favorecen la reacción no es necesariamente la mejor para el proceso de separación, por lo que es presentado el sistema reactor - separador. Como se puede ver, en todos los sistemas de reactor – separador en general, la pureza alcanzada del etanol es mayor (figuras 4.11 y 4.12) que la destilación reactiva.

El sistema reactor-separador con una corriente concentrada usando óxido de propileno, RSPO2080, (figura 4.11a), muestra emisiones más altas que la alternativa de destilación reactiva para las mismas condiciones, por lo tanto el RD sería preferible porque la diferencia de ganancia neta entre ellos es de alrededor de 300 000 USD/año, pero el impacto ambiental se reduce más de dos veces.

En RSPO9604, figura 4.11b, el cambio en la configuración tiene un alto impacto en las emisiones, debido al hecho de que las condiciones de reacción se optimizan la ganancia se incrementa en gran medida por la energía y los glicoles generados. De hecho, esta configuración ofrece emisiones negativas (-6.717 kton/año), que es la más baja de todas las configuraciones estudiadas, además, tiene la mayor ganancia. El principal inconveniente de esta configuración es que es el proceso más complejo, (figura 3.3) que podría aumentar la complejidad del control, el costo de mantenimiento, y hacerlo más propenso al fracaso.

Para las configuraciones del reactor - separador utilizando óxido de etileno, (figura 4.12) en el caso de la corriente concentrada, RSEO2080, figura 4.12a, la ganancia neta se sacrifica para reducir considerablemente las emisiones respecto al proceso de destilación reactiva, RD, porque la reacción se optimiza y se libera más energía y se recupera en el ORC, en este caso el beneficio es de 3.104 MUSD/año con emisiones negativas de -0.0781 kton/año. Para las corrientes diluidas, RSEO9604, figura 4.12b, podría parecer no tan atractivo, ya que aumenta considerablemente las emisiones del proceso con respecto a la configuración RD a las mismas condiciones; a su vez, podría parecer que RD es más rentable (por 100 000 USD/año) que RS, sin embargo, la pureza del etanol es mucho mejor en RS. Este es un aspecto importante a tener en cuenta cuando se va a tomar una decisión porque hay estándares de calidad, que no aceptan el 99% y RS alcanzan el 99,7%; aquí está la explicación del incremento en emisiones de CO₂.

De figuras 4.13 y 4.14 se puede ver que la destilación azeotrópica no es la mejor alternativa para esta deshidratación de etanol teniendo ingresos negativos, y las emisiones más altas en comparación con todos los procesos reactivos. Sin

embargo, a través del procedimiento de optimización algunas condiciones de operación pueden producir ganancias como en el caso de la destilación azeotrópica usando benceno como agente de arrastre con corriente de alimentación diluida.

Para facilitar el análisis de los frentes de Pareto, la evaluación contrastará las funciones objetivo en pares. Para empezar, en todos los procesos, las emisiones de CO₂ contra pureza de etanol muestran una tendencia donde si la pureza aumenta, las emisiones de CO₂ también aumentan. La razón es que para obtener una mayor pureza de etanol, se requiere más energía en los pasos de separación donde un proceso de destilación está involucrado. Para las columnas con un condensador, la tasa de reflujo se incrementa, por lo que se necesita más energía. Para las columnas de destilación sin condensadores, la demanda de energía está relacionado con el flujo del fondo, que tiene una influencia directa en la tasa de ebullición (Boil-up ratio). Así, las emisiones de CO₂ aumentan por el incremento en combustibles para esta etapa.

En cuanto a los Pareto de emisiones de CO₂ frente a la ganancia neta, de la misma manera que el análisis anterior, todos los procesos expresan una tendencia en la que la ganancia aumenta, al igual que las emisiones de CO₂. Este fenómeno se debe a tres causas principales:

- La primera causa está relacionada con los sistemas ORC; aunque tienen el potencial de generar electricidad y reducir las emisiones de CO₂, al evitar el uso de combustibles fósiles, el costo del sistema se vuelve prohibitivo a medida que aumenta el tamaño de los equipos que forman al ORC.
- La segunda razón se debe a la reacción; La cantidad de reactantes no son suficientes para tener un resultado favorable al medio ambiente a través de la energía química liberada, Por otra parte, la función objetivo económica interfiere de nuevo porque para favorecer a la reacción se requiere, más tiempo de residencia; por lo tanto, un reactor más grande y si este aumenta, el costo del equipo también lo hace.
- La tercera causa de este tipo de comportamiento del Pareto es la demanda de energía requerida, en las columnas de destilación, para obtener un buen rendimiento de producto cumpliendo con la restricción de pureza. Esta solicitud de energía está vinculada a la combinación de variables como la tasa de reflujo y flujo de destilación; cuanta más energía se necesita, más emisiones de CO₂. Sin embargo, hay excepciones a esta tendencia; son los procesos AZCH2080 y AZCH9604. Para estos procesos, la diferencia entre

la temperatura del condensador y la temperatura del decantador entra en juego; cuanto menor es esta diferencia, mayor es la ganancia neta porque se utilizan menos servicios, por lo que aumenta la ganancia y las emisiones de CO₂ disminuyen. Esta disminución de la temperatura influye en la composición de corriente de alimentación de la segunda columna de destilación; por lo tanto, tiene un efecto sobre variables como la tasa de reflujo y flujo de destilado de la segunda columna.

El análisis del Pareto sobre la ganancia neta frente a la pureza del etanol muestra diferentes comportamientos. Para comenzar con los procesos AZCH2080 y AZCH9604, es necesario recordar que estas columnas no tienen el condensador de la columna-02. Sus ganancias disminuyen mientras que la pureza del etanol aumenta porque tienen mayor demanda de energía para mantener una alta tasa de ebullición (Boil-up ratio), teniendo un impacto directo en el costo de operación. Del mismo modo, a medida que se reduce el flujo del fondo, se obtiene un producto de mayor pureza pero con menor rendimiento, lo que se debe a la necesidad de una mayor concentración de etanol en el flujo de destilado (Para alcanzar el azeótropo ternario, algo de etanol debe fluir dentro del proceso). Todos estos fenómenos tienen un efecto directo sobre la ganancia neta. Además, es crucial considerar que los valores de pureza dentro de estas configuraciones no son significativos.

Al examinar los procesos de RD, una mayor pureza de etanol significa no sólo que más moles de agua se reaccionan para producir glicoles, los cuales contribuyen a aumentar la ganancia neta, sino también que más energía se libera para ser transformada en energía eléctrica, lo que contribuye a aumentar la ganancia neta; por lo tanto, la ganancia neta aumenta si la pureza del etanol aumenta.

En cuanto a los procesos RS, RSPO2080 tiene la tendencia donde tanto, la pureza del etanol y la ganancia, aumentan si el otro lo hace. Por otro lado, la pureza del etanol para RSPO9604 aumenta mientras que su ganancia disminuye. Este efecto ocurre porque RSPO2080 no tiene sistema ORC 1 porque la liberación de energía es marginal, a diferencia de RSPO9604, que tiene una liberación de energía muy grande. Por lo tanto, el flujo de refrigerante para el sistema ORC 1 es muy alto, y los condensadores se enfrían por aire, lo que hace que estos condensadores sean más caros. Estas razones hacen RSPO9604 presenta una tendencia inversamente proporcional y RSPO2080 se comporte de la proporcional.

Otros casos de reactor-separador son RSEO2080 y RSEO9604. Si la pureza del etanol para RSEO9604 aumenta, también lo hace la ganancia. Sin embargo, si la pureza del etanol RSEO2080 aumenta, la ganancia disminuye. Al analizar RSEO9604, es importante mencionar que los incrementos de ganancia neta son muy pequeños; son aproximadamente 10 000.00 USD/año. En cuanto a los incrementos de pureza de etanol, también tiene incrementos pequeños como la ganancia; no son suficientes para ser considerados importantes. Como puede ver, el incremento entre los puntos más altos y los más bajos es de sólo 0.0005 mol de fracción; por lo tanto, este efecto se debe a que el tiempo de residencia para RSEO9604 no cambia (tabla 4.17), el volumen del reactor permanece constante, por lo que el costo del reactor también es constante. La tendencia RSEO9604 se debe a que para una mayor pureza, se requieren más moles de agua, que liberan más energía, y se generan más moles de glicol, por lo que la ganancia aumenta. Con respecto a RSE2080, la tendencia ocurre porque la variable de tiempo de residencia cambia, por lo que el volumen también cambia, y si el volumen cambia, también lo hace el costo del equipo; por lo tanto, el beneficio disminuye cuando aumenta la pureza.

En estos sistemas de reactor – separador, se observó que las tasas de reflujo requeridas son más bajas que en las secuencias de destilación reactiva, esto se debe a que la reacción ocurre en un equipo independiente a los utilizados en la separación y las condiciones para cada operación unitaria se optimizan individualmente; en la destilación reactiva, son más altas debido a que con un flujo mayor de reflujo se garantiza mayor contacto entre reactivos, sin embargo, aumenta el consumo de servicios externos. Además, para estas columnas reactivas, el costo de capital se incrementa debido al hold-up requerido para proporcionar tiempo de residencia para la reacción.

Por último, cabe señalar que entre AZBE2080 y AZBE9604, existen tendencias opuestas. Para AZBE9604, si la pureza del etanol aumenta, también lo hace la ganancia. El comportamiento se debe a dos situaciones: la primera, en AZBE9604, la masa total que proviene de la columna 0 es menor que la que viene de la corriente de alimentación en AZBE2080, por lo tanto, un cambio en el flujo inferior en la columna-01 (columna azeotrópica) en AZBE9604 no afecta el costo del equipo; por el contrario, si el flujo inferior aumenta, el rendimiento del etanol aumenta y la ganancia aumenta. Esto no sucede en AZBE2080. El flujo de fondo para la columna-01 es una variable con influencia relevante en la ganancia porque define el costo de la columna. Por otro lado, la pureza del etanol está

influenciada por la tasa de reflujo de la columna-02. Para AZBE9604, cuanto menor es la tasa de reflujo, mayor es la pureza del etanol y menor es el costo de la columna-02; por lo tanto, este proceso tiene mayor ganancia. El costo de la columna-02 está vinculado a la variable del coeficiente de reflujo. El efecto que la columna-02 tiene sobre la pureza del etanol es la composición de la corriente de recirculación, la cual mueve la composición/fracciones molares de la corriente de alimentación que realizan el proceso AZ.

En cuanto a AZBE2080, si la pureza del etanol aumenta, la ganancia disminuye. Esto se debe a que el flujo de fondo de la columna-01 disminuye, por lo que la pureza aumenta (esto es atribuido a la composición interna para alcanzar el triple azeótropo), pero el rendimiento del etanol disminuye; por lo tanto, la ganancia tiene que disminuir. Además, para disminuir el flujo de fondo, la tasa de ebullición tiene que aumentar, y el costo de los servicios también aumenta.

Se puede observar que los sistemas ORC tienen el potencial de generar electricidad y reducir las emisiones de CO₂, evitando el uso de combustibles fósiles. Sin embargo, el costo de ORC se vuelve prohibitivo a medida que aumenta el tamaño. La diferencia de energía transferida al ORC por las diferentes configuraciones de procesos y condiciones de alimentación se relaciona con los siguientes aspectos: El primero es la composición de los flujos de alimentación que no son los mismos; por lo tanto, los que tienen más agua liberan más energía. El segundo es el calor de reacción involucrado (entalpía de reacción). El tercero es el calor específico y latente de cada mezcla, ya que tienen composiciones distintas. Por ejemplo, la composición de toda la masa total (bulk) al interior del reactor es diferente en un proceso que fue alimentado con una corriente de etanol diluido, a otro que fue abastecido con la corriente de etanol concentrado. De la misma manera, la composición del "bulk" es diferente para el óxido de etileno como reactivo que el proceso que usa óxido de propileno.

La tabla 4.21 (procesos con etanol diluido) y la tabla 4.22 (procesos con etanol concentrado) muestran una comparación entre el caso base (Sim) y los mejores puntos seleccionados para las estructuras optimizadas. Para la ganancia neta de ambas alimentaciones (tablas 4.21 y 4.22), la principal observación es que los procesos reactivos son más rentables que los procesos de destilación azeotrópica. También se puede observar que los procesos de óxido de propileno son los más rentables que otros procesos. Este resultado se atribuye al hecho de que la hidratación del óxido de propileno es más exotérmica que la hidratación del óxido de etileno, lo que significa más energía eléctrica a través de los sistemas ORC;

esto puede comprobarse examinando la entalpía de reacción, tabla 3.1. Además, el propilenglicol es un producto más caro que el etilenglicol, lo que representa un mejor apalancamiento económico.

Tabla 4. 21. Comparación entre las simulaciones previas y los puntos óptimos seleccionados para las configuraciones de la mezcla de etanol diluido.

#	Proceso	Ganancia (Millón USD/año)		Fracción molar etanol		Emisión CO ₂ (kton /año)	
		Sim.	Óptimo Seleccionado	Sim.	Óptimo Seleccionado	Sim.	Óptimo Seleccionado
1	RSPO9604	\$ 45.326	\$ 45.328	0.9987	0.9997	-6.597	-6.717
2	RDPO9604	\$ 43.840	\$43.979	0.9914	0.9949	0.289	-0.108
3	RDEO9604	\$ 15.745	\$ 15.755	0.9902	0.99	0.692	0.107
4	RSEO9604	\$ 15.663	\$ 15.663	0.9883	0.9976	6.297	6.756
5	AZBE9604	-\$ 0.399	\$ 0.679	0.9776	0.993	2.326	1.906
6	AZCH9604	-\$ 0.232	\$ 0.193	0.9705	0.9901	7.249	7.204

Tabla 4. 22. Comparación entre las simulaciones previas y los puntos óptimos seleccionados para las configuraciones de la mezcla de etanol concentrado.

#	Proceso	Ganancia (Millón USD/año)		Fracción molar etanol		Emisión CO ₂ (kton /año)	
		Sim.	Óptimo Seleccionado	Sim.	Óptimo Seleccionado	Sim.	Óptimo Seleccionado
1	RSPO2080	\$ 8.667	\$ 8.515	0.9989	0.9967	6.398	4.652
2	RDPO2080	\$ 7.442	\$ 8.194	0.9900	0.9960	1.634	2.051
3	RDEO2080	\$ 2.093	\$ 3.452	0.9904	0.9989	1.385	1.928
4	RSEO2080	\$ 2.867	\$ 3.104	0.9921	0.9918	0.699	-0.078
5	AZBE2080	-\$ 3.078	-\$ 2.493	0.9855	0.9921	5.507	6.891
6	AZCH2080	-\$ 8.262	-\$ 3.6239	0.9540	0.9914	220.841	149.7

En cuanto a la pureza del etanol, en las tablas 4.21 y 4.22 se muestra que los procesos reactor - separador pueden alcanzar una pureza superior a la destilación reactiva. El fenómeno se debe a que es más fácil tener un control de la pureza a través de sus respectivos reactores, a diferencia de los sistemas RD, porque las mejores condiciones para las reacciones no son las mejores para las separaciones y sus respectivos rendimientos. Es fundamental comentar que la función objetivo económica tiene mucha influencia en la pureza; los sistemas ORC y el tamaño del reactor son la causa. Por ejemplo, para tener una pureza deseable, es necesario tener un gran tiempo de residencia (tamaño del reactor), por lo que se requiere una mayor inversión. Los sistemas ORC están compuestos por un condensador que se enfría por aire, al igual que algunos condensadores en columnas de destilación. Cuanta más energía se produce, mayor pureza se obtiene

y más costoso es el equipo que se requiere; por lo tanto, el algoritmo genético equilibra estos aspectos. El análisis es similar para los condensadores de columna, si se aumenta la relación de reflujo se requiere más energía, y el proceso se vuelve más caro.

Sobre las emisiones equivalentes de CO₂, es importante mencionar que las emisiones negativas se obtienen porque son las emisiones que se evitaron en la producción de electricidad con la energía residual de los procesos. En las tablas 4.21 y 4.22, puede verse que los sistemas reactivos son procesos con menos emisiones de CO₂ equivalente sobre la destilación azeotrópica, y entre los procesos reactivos; y lo mejor entre procesos reactivos es el esquema reactor-separador con óxido de propileno y una alimentación de etanol diluido, esto debido a la existencia de más arreglos ORC acoplados al sistema.

Finalmente, en ambos casos, secuencias RS o RD, las emisiones se compensan con la presencia de los ciclos orgánicos Rankine; sin embargo, debe considerarse que su presencia aumenta la complejidad del proceso. Si se desea disminuir la complejidad y el costo capital inicial del proceso, se recomienda utilizar un solo ORC en la corriente con el mayor potencial térmico, a expensas de no aprovechar plenamente el calor residual del proceso.

4.3 Control de procesos

Una vez finalizada la etapa de diseño, simulación y optimización, se definen los procesos de deshidratación reactiva con corrientes de alimentación a condiciones de etanol diluido como los casos de estudio para el desarrollo de estructuras de control. Los diagramas de flujo para cada proceso en estado estacionario se muestran en la figura 4.15 a 4.18. Esta selección es atribuida a las ventajas económico-técnico-ambiental que presentan sobre el resto de los procesos propuestos; la discusión de las mismas es presentada en los subcapítulos anteriores.

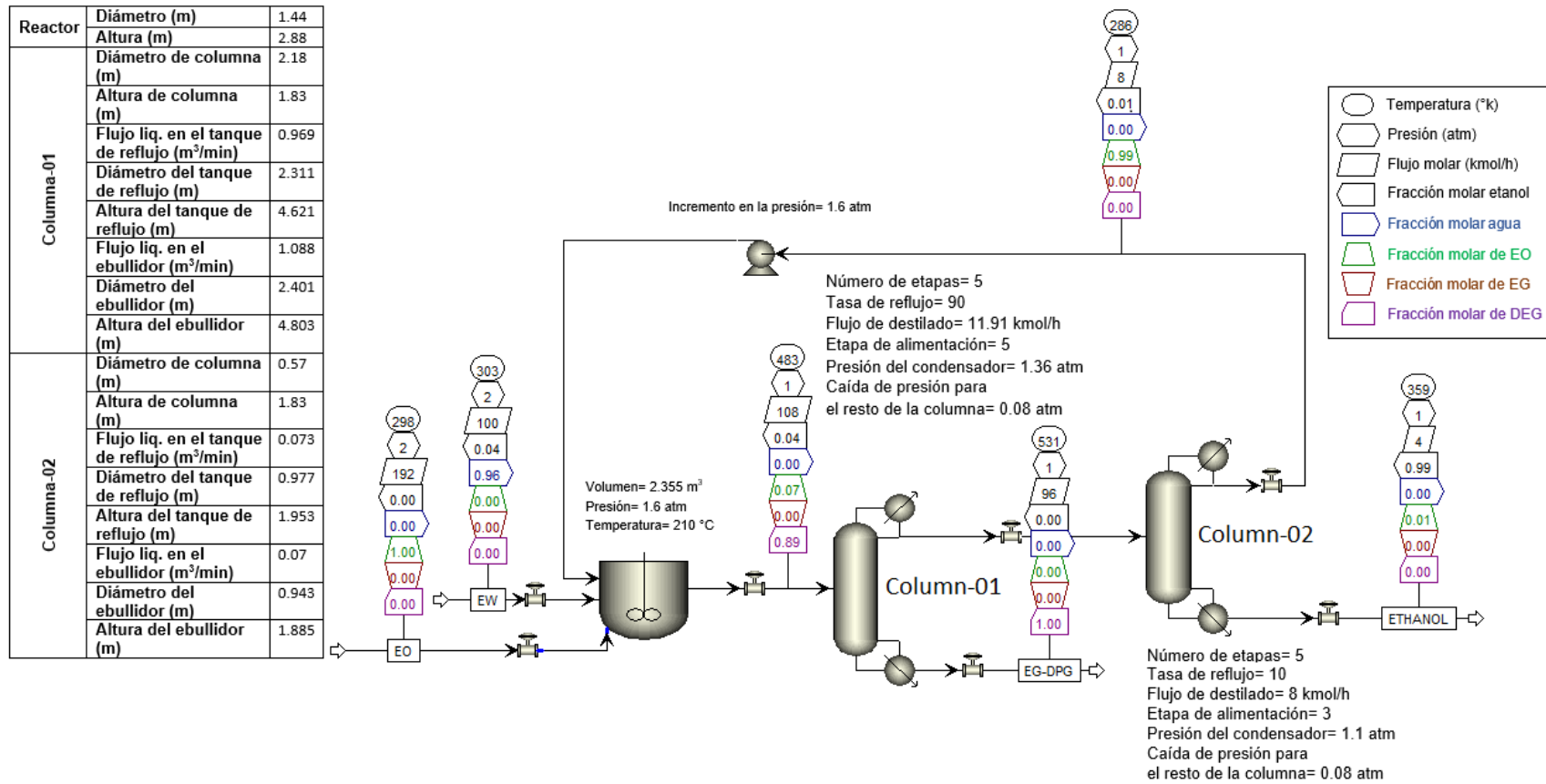


Figura 4. 15. Sistema reactor - separador utilizando óxido de etileno con etanol diluido, RSEO9604. Estado estacionario y dimensionamiento.

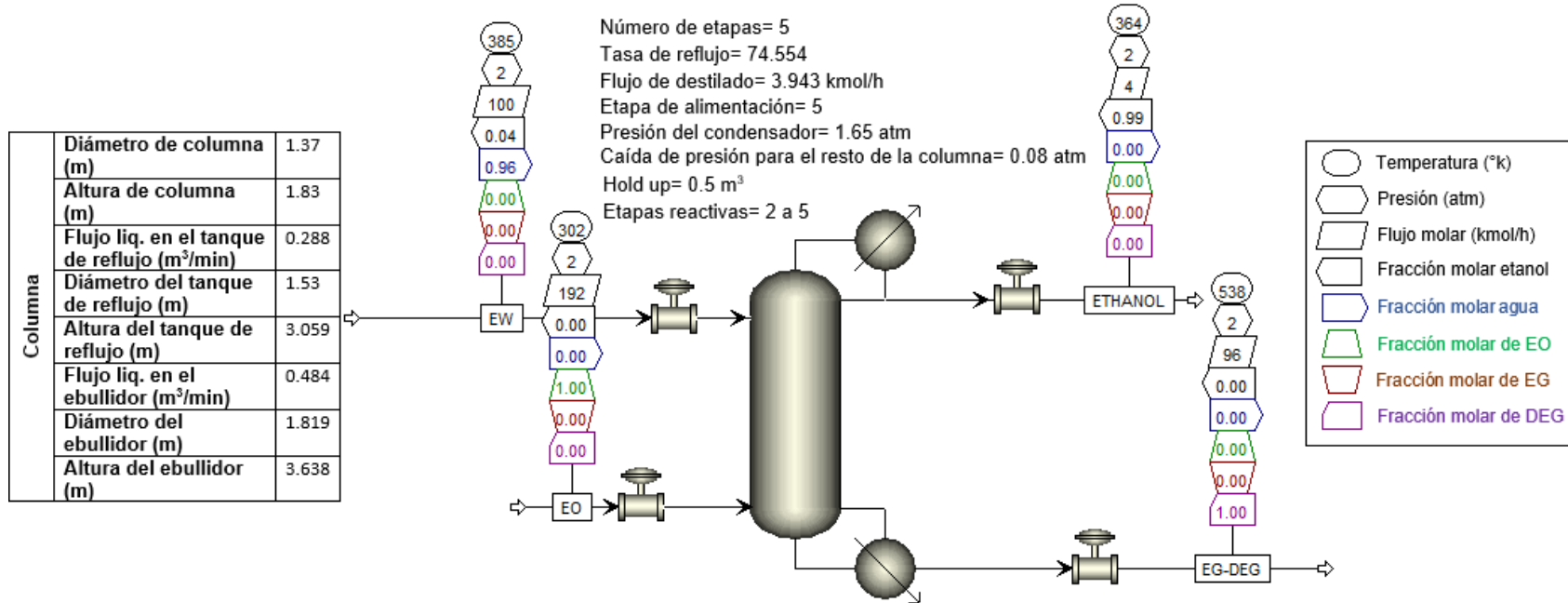


Figura 4. 16. Destilación reactiva utilizando óxido de etileno con etanol diluido, RDE09604. Estado estacionario y dimensionamiento.

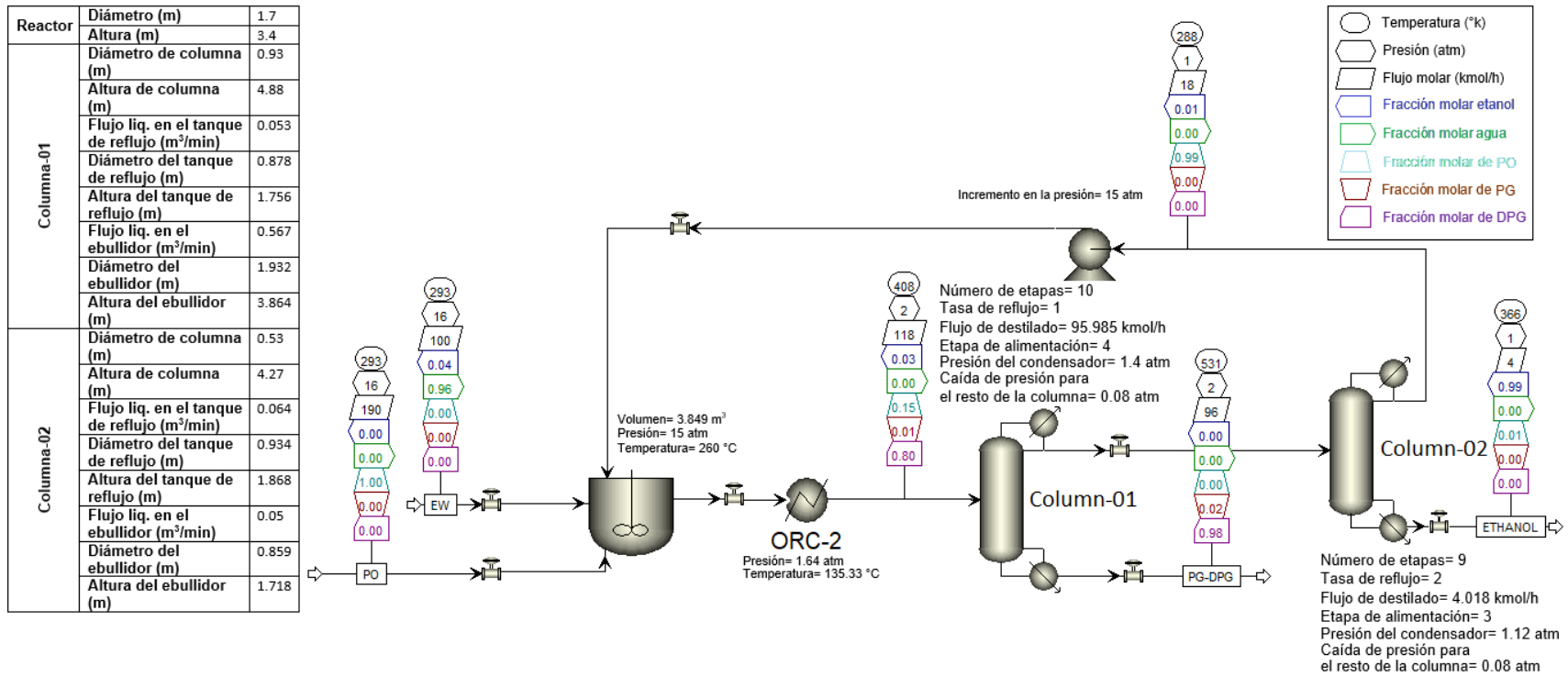


Figura 4. 16. Sistema reactor - separador utilizando óxido de propileno con etanol diluido, RSPO9604. Estado estacionario y dimensionamiento.

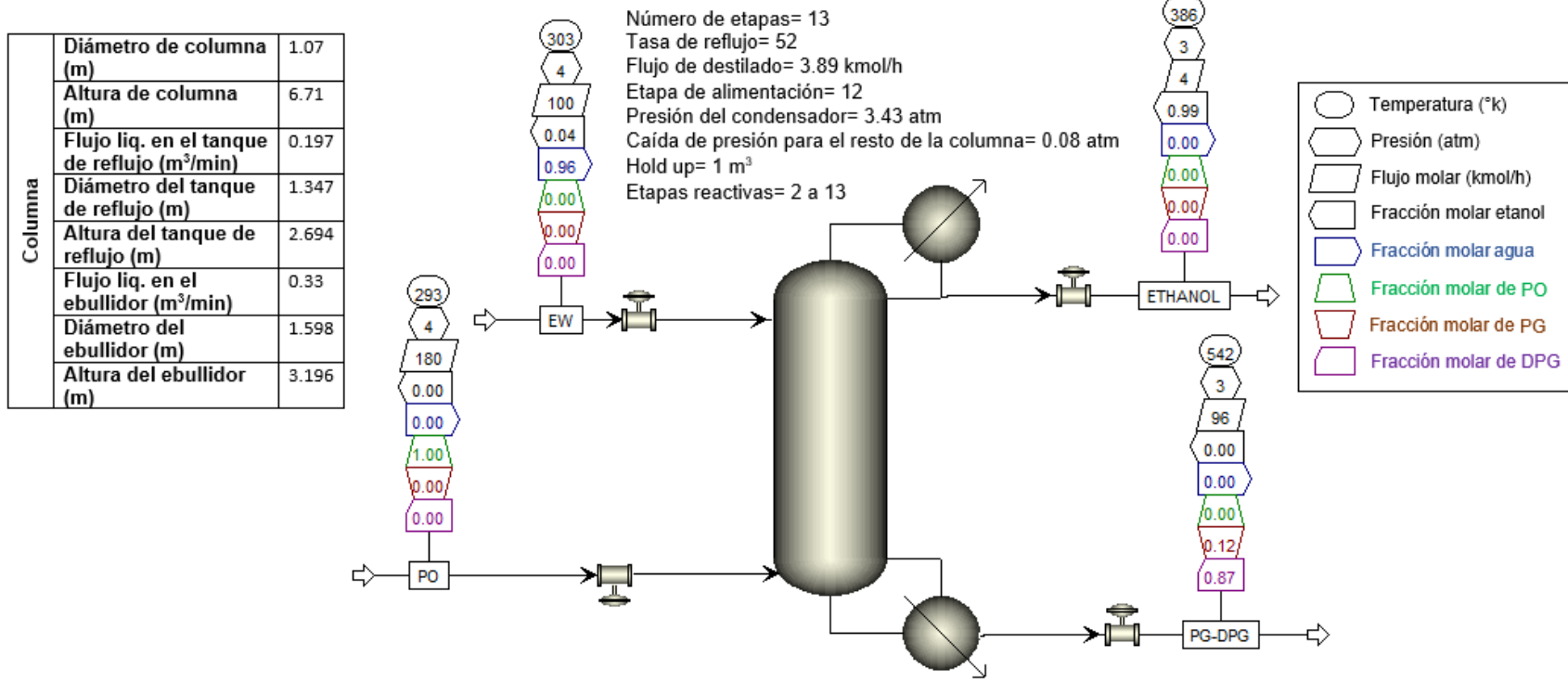
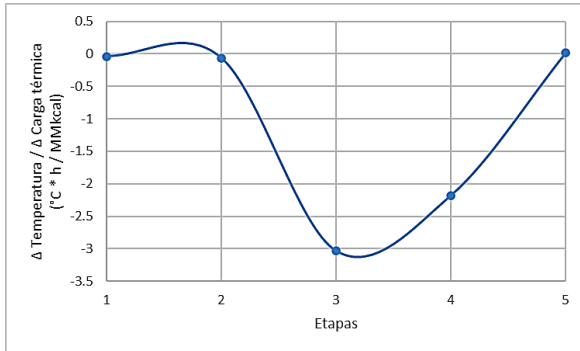


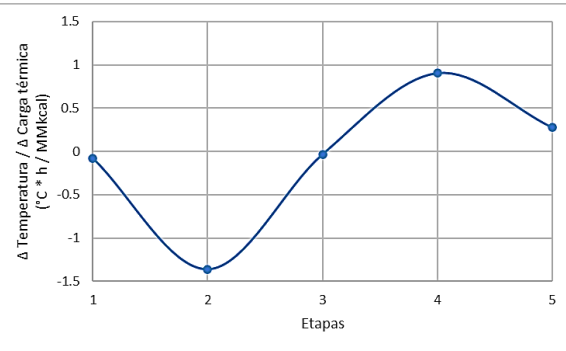
Figura 4. 17. Destilación reactiva utilizando óxido de propileno con etanol diluido, RDPO9604. Estado estacionario y dimensionamiento.

4.3.1 Sintonización de controladores

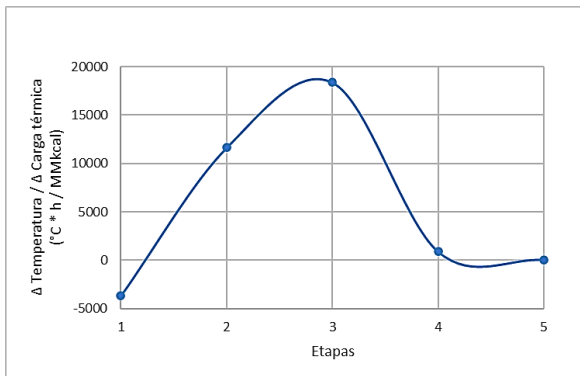
En primer lugar, el análisis de la sensibilidad a la temperatura con respecto a un aumento en la carga térmica del ebullidor, en la columna-01 de RSEO9604 (figura 4.15), muestra que la etapa más sensible y donde la temperatura debe ser controlada es la número 3 (figura 4.19a). Para la columna-02, también de RSEO9604 (figura 4.15), hay 2 etapas sensibles: 2 y 4 (figura 4.19b).



a) RSEO9604, columna-01. Incremento de 0.1% en la carga térmica del ebullidor.



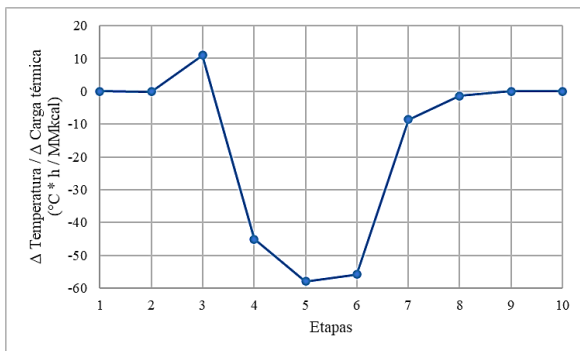
b) RSEO9604, columna-02. Incremento de 0.1% en la carga térmica del ebullidor.



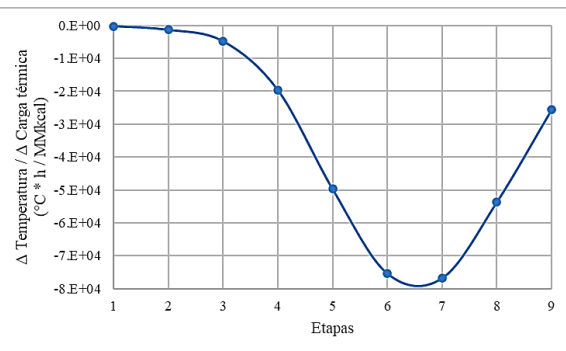
c) RDEO9604. Incremento de 0.1% en la carga térmica del ebullidor.



d) RDEO9604. Decremento de 0.1% en el flujo de óxido de etileno.



e) RSPO9604, columna-01. Incremento de 0.1% en la carga térmica del ebullidor.



f) RSPO9604, columna-02. Incremento de 0.1% en la carga térmica del ebullidor.

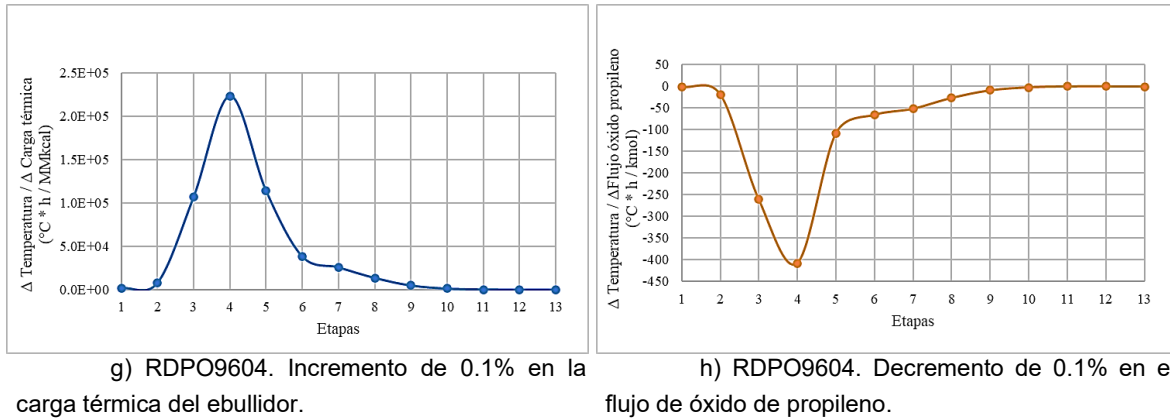


Figura 4. 18. Análisis de sensibilidad.

Una vez que se tienen las etapas de control para cada columna en RSEO9604, es necesario describir la estructura de control (figura 4.20): TC-01 controla la temperatura del reactor a través del flujo del refrigerante (R245FA) para el ORC; de esta manera, se simula la operación del ORC del reactor. TC-02 controla la temperatura de la etapa 3 en la columna-01 y TC-03 controla la temperatura de la etapa 2 en la columna-02. Su manera de actuar es añadiendo calor del ebullidor. La etapa elegida para el control de temperatura de la columna-02, es el número 2 porque es el más sensible de todos. DT-01 a DT-03 suponen tiempo muerto de 3 min para la medición de masa, y DT-04 a DT-06 suponen tiempo muerto de 1 min para la medición de temperatura. Los controles de nivel actúan a través del porcentaje de apertura de la válvula: LC-01 se ocupa del reactor; LC-02 del condensador de la columna-01; LC-03 del ebullidor de la columna-01; LC-04 del condensador de la columna-02 y LC-05 del ebullidor de la columna-02. Sobre la presión, estos controladores actúan a través de la eliminación de calor del condensador: PC-01 para la columna-01 y PC-02 para la columna-02 (Li et al., 2019). Para este proceso, todos los controladores son de tipo proporcional-integral (PI) y los controladores de proporción (Ratio controller) utilizados son: R/D-01 para la columna-01 y R/D-02 para la columna-02; la tasa de reflujo tiene la función de mantener una relación constante entre el caudal de reflujo y el flujo de destilado (R/D) o el flujo de alimentación (R/F). Con estos controladores, el caudal de reflujo está en función del flujo de destilado porque la tasa se define como: relación de reflujo = caudal de reflujo / flujo de destilado. Por último, hay 2 controladores de flujo: FC-01 que controla el flujo de alimentación de etanol-agua a través del porcentaje de apertura de la válvula y FC-02 tiene más componentes que FC-01

porque controla el flujo del reactivo; la configuración de FC-02 se describe a continuación:

- La función principal del mecanismo de control es mantener la pureza del bioetanol dentro de los valores deseados. Sin embargo, puesto que hay tres equipos involucrados, en los sistemas reactor - separador, no es posible controlar la pureza del etanol mediante un controlador directo o cascada que maneje el flujo de epóxido, por lo tanto, la propuesta es hacerlo únicamente por relación estequiométrica; de esta manera, el sistema de control sabrá cuánto reactivo se requiere para mantener la pureza en función de los moles totales de agua que entran en el reactor. Estos moles de agua totales son la suma de los moles de las corrientes de alimentación más los de recirculación.
- Los equipos involucrados para mantener la pureza del etanol dentro de los sistemas de reactor-separador son: el reactor, que lleva a cabo la reacción de hidratación de epóxido; columna de destilación-01, que elimina la mezcla de glicoles de la corriente de salida del reactor; y columna de destilación-02, que eliminan el exceso de epóxido proveniente de la columna-01. Como se puede ver y como se mencionó anteriormente, la pureza del etanol es difícil de controlar utilizando un sistema de retroalimentación tradicional, ya que éste tendría que mover todas las variables manipuladas en función de esta pureza del etanol y que podría causar inestabilidad; incluso si el control de realimentación se utilizara sólo para controlar el reactor porque este controlador podría liberar más epóxido que el requerido causando la inestabilidad de las columnas. Por lo tanto, la estrategia utilizada está diseñada para proporcionar solo el epóxido requerido; de esta manera, las columnas y sus controladores no tienen que llevar la carga extra de epóxido; además, una carga extra implica una inversión extra para el tamaño del equipo.
- Acerca de RSEO9604: SUM-01 suma los moles de agua de las corrientes de recirculación ($R3$, kmol/h) y de alimentación, etanol - agua ($EW2$, kmol/h), los cuales se obtienen multiplicando los respectivos flujos molares por la fracción molar de agua, x_{water} . Luego, la suma se multiplica por la relación estequiométrica ($EPn/Wn-01$) para obtener los moles de epóxido totales requeridos para esa cantidad de agua. Después de eso, el flujo molar de epóxido que no reaccionó perteneciente de la corriente de recirculación

(R3) se resta, en MIN-01, del total de moles de epóxido calculados anteriormente (cálculo realizado por EPn/Wn-01); el flujo molar del epóxido se define como el flujo molar de R3 por la fracción molar del epóxido, x_{EO} . Finalmente, el flujo molar resultante de la sustracción, MIN-01, se convierte en flujo másico por la relación de peso molecular (EPm/EPn-01) y este flujo másico define el punto de ajuste (set point) de FC-02 que es un control en cascada. La ecuación (4.1) da una descripción sobre el “set point” de FC-02.

$$Setpoint = \left[\left[[EW2][x_{water}] + [R3][x_{water}] \right] \left[\frac{EPn}{Wn} - 01 \right] - [R3][x_{EO}] \right] \left[\frac{EPm}{EPn} - 01 \right] \quad (4.1)$$

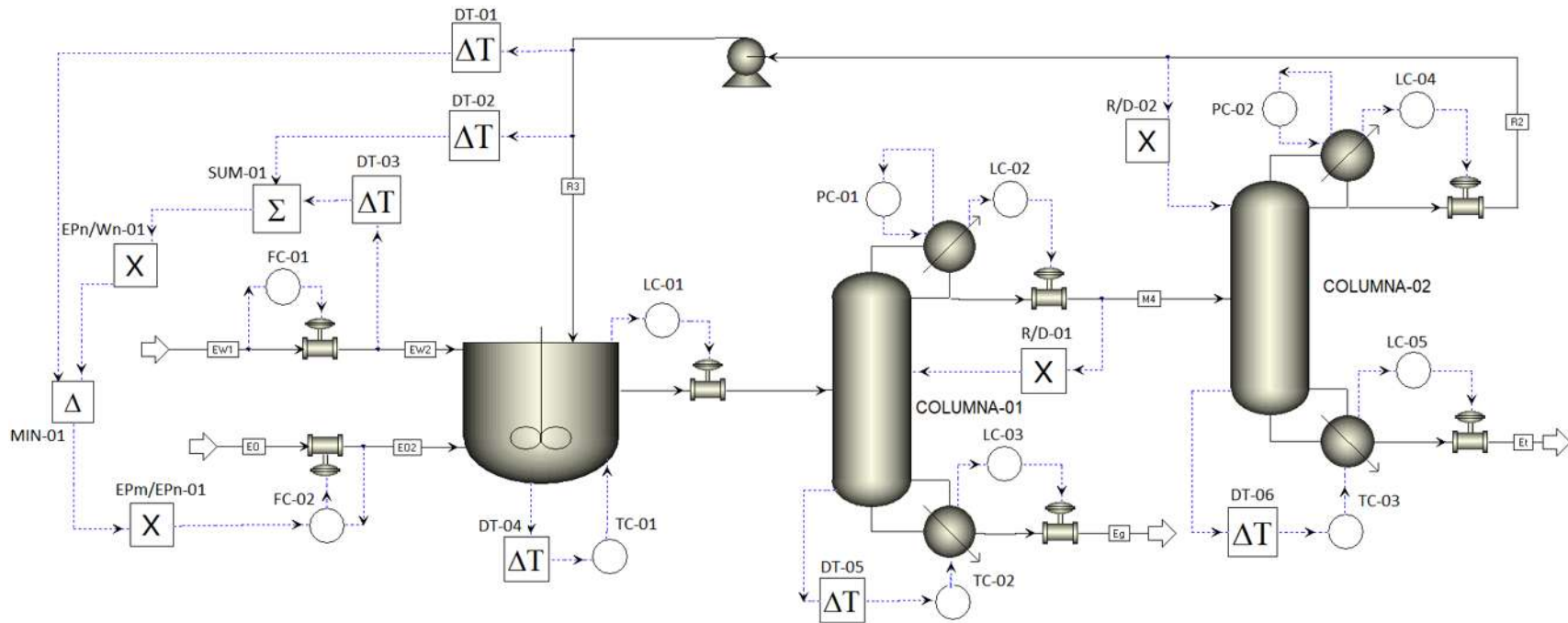


Figura 4. 19. Esquema de control sistema reactor – separador usando óxido de etileno con etanol diluido, RSE09604.

El siguiente proceso por describir es el RDEO9604 (figura 4.16). En la columna de destilación reactiva se realiza el análisis de la sensibilidad a la temperatura con respecto a un aumento de la carga térmica del ebullidor; claramente, la etapa más sensible a la temperatura es la número 3 (figura 4.19c); la segunda es la etapa número 2. El análisis de sensibilidad adicional se realiza manipulando el flujo de epóxido (EO) (figura 4.19d); la etapa más sensible para estos controles es la número 3; de la misma manera que el análisis de la carga térmica del ebullidor. Haciendo una comparación entre los dos estudios de sensibilidad mencionados, el cambio de la carga térmica del ebullidor ofrece puntos más sensibles, como opción de control de temperatura, que el cambio del flujo de epóxido, por lo que la fase 3 se define como punto de control de temperatura a través del flujo de epóxido y la fase 2 mediante el uso de la carga térmica del ebullidor.

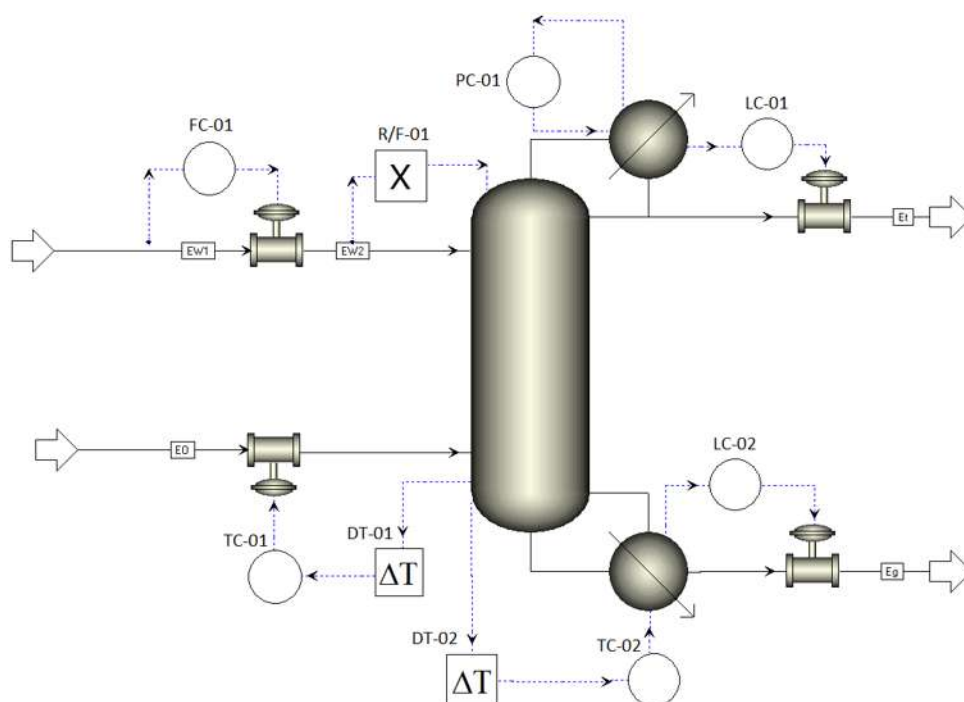


Figura 4. 20. Esquema de control destilación reactiva usando óxido de etileno con etanol diluido, RDEO9604.

Haciendo una breve descripción del esquema de control RDEO9604, figura 4.21: FC-01 controla el flujo de alimentación de etanol-agua a través del porcentaje de apertura de la válvula; LC-01 y LC-02 controla los niveles del condensador y ebullidor también a través del porcentaje de apertura de la válvula. El PC-01 maneja

la presión de la columna usando la eliminación de calor del condensador. Todos los controladores usados son tipo PI. Controlador de proporción, R/F-01, mantiene una relación constante entre el caudal de reflujo y el flujo de alimentación de la corriente de mezcla de etanol y agua; relación de reflujo = caudal de reflujo / flujo másico de alimentación. TC-01 tiene una función interesante; como se mencionó, a través del uso de la temperatura, es posible que controle la pureza del etanol indirectamente. Este comportamiento se debe a la naturaleza exotérmica de la reacción implicada; si la temperatura de la etapa baja, el flujo de epóxido aumenta y viceversa. TC-02 controla la temperatura de una etapa diferente que TC-01, pero lo hace a través de la cantidad de calor suministrado por medio del ebullidor. Los DT se consideran 1 min, como en todas las columnas de destilación, porque se utiliza un medidor de temperatura.

El tercer análisis de la sensibilidad a la temperatura con respecto a un aumento en la carga térmica del ebullidor, se realiza en la columna-01 de RSPO9604 (figura 4.17). Revela que la etapa más sensible es el número 5 (figura 5.19e). Para la columna-02 de RSPO9604, la etapa más sensible es el número 6 (figura 4.19f). Sobre su esquema de control (figura 4.22), es similar al esquema RSEO9604. Los controladores idénticos (forma idéntica de manipular las mismas variables de control para el equipo equivalente) son: FC-01; LC-01; LC-02; LC-03; LC-04; LC-05; TC-01; PC- 01; PC-02; y siendo TC-03 y TC-04 de RSPO9604 equivalentes a TC-02 y TC-03 de RSEO9604, respectivamente. Además, todos los controladores utilizados son tipo PI. Donde RSEO9604 y RSPO9604 difieren es en FC-02 y en las tasas de reflujo.

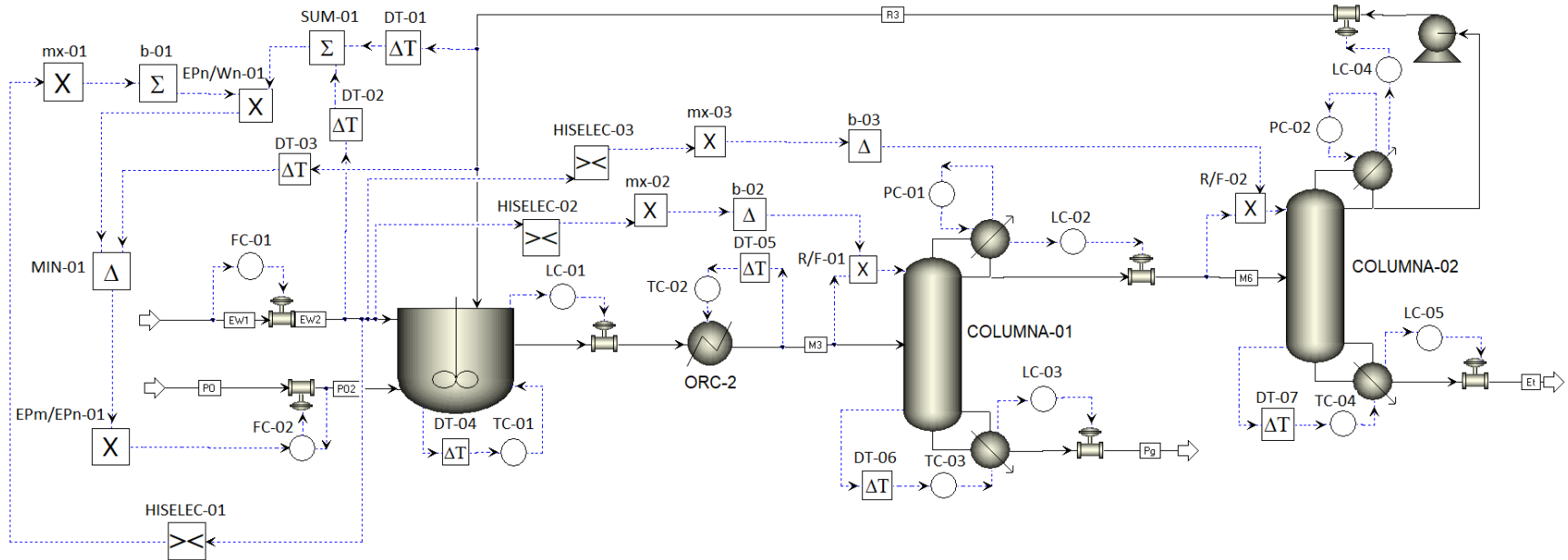


Figura 4. 21. Esquema de control sistema reactor – separador usando óxido de propileno con etanol diluido, RSPO9604.

La pureza del etanol, en RSPO9604, se controla con relación estequiométrica y también con control en cascada, FC- 02, como RSEO9604. Las funciones de SUM-01, EPn/Wn-01, MIN-01, EPm/EPn-01 son la misma descripción que las RSEO9604 antes mencionada, evidentemente con valores de proceso respectivos; sin embargo, es necesario tener una relación estequiométrica más baja sólo cuando aumenta la perturbación del flujo de masa. Desafortunadamente, R/F-01 y R/F-02 tienen el mismo problema. Las tendencias, cuando el flujo de masa de la corriente de etanol-agua aumenta, son: EPn/ Wn-01 disminuye; R/ F-01 y R/ F-02 aumenta. Por lo tanto, para lograr un cambio automático en la relación estequiométrica epóxido/agua (EPn/Wn-01), se traza una línea recta, ecuación (4.2) entre dos valores diferentes: uno para la mayor perturbación del flujo de másico y otro para el resto de perturbaciones; como restricción, las relaciones estequiométricas deben permitir alcanzar los valores de pureza del etanol. Esta línea recta está en función del flujo másico de alimentación ($EW2_{\text{flujomásico}}$), por lo tanto, la ecuación (4.2) es representada por la ecuación (4.3), donde: “y” es la relación estequiométrica epóxido/agua (EPn/Wn-01), “m” es la pendiente de la línea (mx-01), la variable “x” es el flujo másico de alimentación ($EW2_{\text{flujomásico}}$) y la constante de la línea “b” es representada por (b-01).

$$y = mx + b \quad (4.2)$$

$$\left[\frac{EPn}{Wn} - 01 \right] = [mx - 01] \left[EW2_{\text{flujomásico}} \right] + [b - 01] \quad (4.3)$$

$$\left[EW2_{\text{flujomásico}} \right] \geq 1913.14 \left(\frac{kg}{h} \right) \quad (4.4)$$

Para realizar el ajuste de la relación estequiométrica epóxido / agua sólo para un incremento en el flujo de masa de alimentación, se requiere el siguiente comportamiento restringido: $y = mx + b$, $x \geq$ límite inferior. Para lograr la restricción, ecuación (4.4), se utiliza un controlador lógico (HISELEC-01). El controlador lógico selecciona el valor más alto entre el flujo másico ($EW2_{\text{flujomásico}}$) en estado dinámico y el flujo másico ($EW2_{\text{flujomásico}}$) en estado estacionario: 1913,14 kg/h. Aquí, el flujo másico en estado estacionario es el límite inferior, el cual se establece como una decisión Booleana, ecuaciones (4.5-4.6).

$$EW2_{\text{flujomásico}} \left(\frac{kg}{h} \right) = x \quad (4.5)$$

$$\left[\begin{array}{l} x \geq 1913.14 \\ \left[\frac{EPn}{Wn} - 01 \right] = [mx - 01] * x + [b - 01] \end{array} \right] \vee \left[\begin{array}{l} x < 1913.14 \\ \left[\frac{EPn}{Wn} - 01 \right] = [mx - 01] * 1913.14 + [b - 01] \end{array} \right] \quad (4.6)$$

Como se mencionó anteriormente, el cambio de la relación estequiométrica desajusta las relaciones reflujo/alimentación (R/F-01) y (R/F-02) en las columnas de destilación, por lo que, la propuesta es la misma: Definir una línea recta, ecuación (4.2), que soporte un ajuste automático, para la columna-01 (ecuaciones (4.5) y (4.7)) y la columna-02 (ecuaciones (4.5) y (4.8)), respectivamente. Es importante mencionar que los controladores lógicos tienen el mismo comportamiento, ecuación (4.9).

$$\left[\begin{array}{l} x \geq 1913.14 \\ \left[\frac{R}{F} - 01 \right] = [mx - 02] * x + [b - 02] \end{array} \right] \vee \left[\begin{array}{l} x < 1913.14 \\ \left[\frac{R}{F} - 01 \right] = [mx - 02] * 1913.14 + [b - 02] \end{array} \right] \quad (4.7)$$

$$\left[\begin{array}{l} x \geq 1913.14 \\ \left[\frac{R}{F} - 02 \right] = [mx - 03] * x + [b - 03] \end{array} \right] \vee \left[\begin{array}{l} x < 1913.14 \\ \left[\frac{R}{F} - 02 \right] = [mx - 03] * 1913.14 + [b - 03] \end{array} \right] \quad (4.8)$$

$$(HISELEC - 01) = (HISELEC - 02) = (HISELEC - 03) \quad (4.9)$$

La razón de por qué RSPO9604 tiene un selector lógico en la corriente de alimentación etanol/agua y RSEO9604 no, es por los volúmenes. Si las relaciones no se modifican cuando aumentan los flujos de masa, se superará el dimensionamiento del equipo. La relación entre los flujos máscicos y el dimensionamiento del equipo tiene un impacto en todos los sistemas de control. Los procesos están diseñados para un volumen definido. Si la corriente de alimentación aumenta su flujo de masa, el flujo de reactivos también debe incrementarse, por lo que hay situaciones en las que el tamaño del equipo se excede; si esto ocurre, es muy probable que la reacción no transformaría los moles de agua necesarios (porque no hay espacio para el agente reactivo), así que el etanol como producto no alcanzaría la pureza porque ese arroyo tendría agua.

Otra diferencia de estructura importante entre RSEO9604 y RSPO9604 es ORC-2, que representa otro ciclo orgánico de Rankine. En RSPO9604, TC-02 controla la temperatura del flujo de alimentación de la columna-01 a través del flujo de refrigerante en ORC-2. DT-01 a DT-03 suponen 3 min debido a la correspondencia con el medidor de masa, y DT-04 a DT-06 suponen 1 min para el medidor de temperatura (figura 4.22).

Finalmente, el análisis de sensibilidad de la temperatura con respecto a un aumento en la carga térmica del ebullidor, se realiza en la columna de destilación reactiva RDPO9604 (figura 4.18). La etapa de mayor sensibilidad para el control de temperatura es 4 (figura 4.19g). La segunda sensibilidad, de la misma manera que su proceso análogo (RDEO9604), es para la regulación de la pureza del bioetanol, indirectamente, manipulando el flujo de epóxido (PO) (figura 4.19h). Desafortunadamente, la etapa más sensible para ambos controles es la etapa 4 (figura 4.19h); la misma situación antes descrita. Por lo tanto, la estrategia utilizada es equivalente a RDEO9604: la temperatura en la etapa 4 está reservada para ser controlada por el servicio de calor del ebullidor porque exhibe el mayor efecto. Para el controlador de flujo PO, la etapa asignada es el número 5, aunque el número 3 es más sensible. Esto se debe a que si el controlador que trabaja con la carga térmica estuviera por debajo de la etapa del controlador de flujo de epóxido, absorbería la diferencia de temperatura; entonces el controlador de flujo PO por temperatura, no funcionaría.

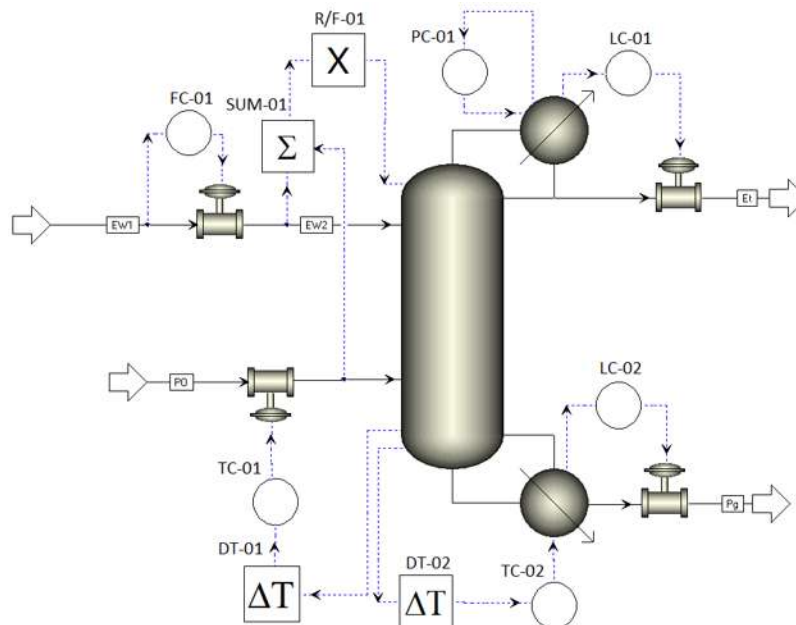


Figura 4. 22. Esquema de control destilación reactiva usando óxido de propileno con etanol diluido, RDPO9604.

Sobre el esquema de control de RDPO9604 (figura 4.23), fue desarrollado de la misma manera que RDEO9604, trabajando también con todos sus controladores del tipo PI; pero teniendo sólo una diferencia: la tasa R/F-01. En RDPO9604, este controlador es alimentado por la suma del flujo másico de todas las corrientes de

alimentación, a diferencia del controlador perteneciente a RDEO9604, el cual es alimentado sólo por la corriente de mezcla de etanol-agua. Esto se debe a que RDPO9604 requiere ser más riguroso; además, es esencial no olvidar que la reacción y la separación coexisten en el mismo dispositivo lo que hace más difícil el funcionamiento de la unidad. Los DT para la columna de destilación reactiva supusieron un valor de 1 min porque forman parte del medidor de temperatura.

Los valores de los parámetros de los controladores para RSEO9604 se muestran en la tabla 4.23; para RDEO9604 en la tabla 4.24; para RSPO9604 en la tabla 4.25; y para RDPO9604 en la tabla 4.26. Estos son el resultado de la combinación entre los métodos de sintonización y la metodología iterativa utilizada, para los respectivos intervalos de variables de proceso, figura 3.10. Algunos de ellos parecen estar lejos de las sugerencias de la literatura (Luyben et al., 2013), principalmente los controladores de nivel y de flujo, que proponen controladores proporcionales simples (P). Sin embargo, esas recomendaciones no funcionaron porque los controladores eran lentos para los requisitos de los procesos, por lo que decidió usar controladores PI; la necesidad era controladores rápidos y se podía lograr mediante altas ganancias y tiempos Integrales cortos (controladores PI). Se tiene en cuenta que los valores de los parámetros del controlador mostrados no están optimizados, pero esto está fuera del objetivo de la investigación.

Tabla 4. 23. Valores de las constantes de control para RSEO9604.

Controlador	Punto de ajuste (Set point)	Ganancia (%/%)	Tiempo integral (min)	Acción del controlador	Intervalos de variable de proceso	Intervalos variables de salida
FC-01	1913.74 kg/h	20	0.1	Inversa	0 - 3827.49 kg/h	0 – 100 %
FC-02	Cascada kg/h	20	0.1	Inversa	0 - 16923.43 kg/h	0 – 100 %
TC-01	210.01° C	1.90	10.56	Directa	0 - 420.01° C	0 - 1.50E+05 kg/h
TC-02	110.31° C	1.74	6.6	Inversa	0 - 220.61° C	0 - 17.33 MMkcal/h
TC-03	20.64° C	0.32	6.6	Inversa	0 - 41.28° C	0 -1.10 MMkcal/h
LC-01	1.78 m	40	0.01	Directa	0 - 2.88 m	0 – 100 %
LC-02	2.89 m	40	0.01	Directa	0 - 4.62 m	0 – 100 %
LC-03	3.00 m	40	1	Directa	0 - 4.80 m	0 – 100 %
LC-04	1.22 m	40	1	Directa	0 - 1.95 m	5 – 100 %
LC-05	1.18 m	40	1	Directa	0 - 1.89 m	0 -100 %
PC-01	1.38 bar	20	0.5	Inversa	0 - 2.76 bar	-16.8 – 0 MMkcal/h
PC-02	1.11 bar	20	0.5	Inversa	0 - 2.23 bar	-1.09 – 0 MMkcal/h

Tabla 4. 24. Valores de las constantes de control para RDEO9604.

Controlador	Punto de ajuste (Set point)	Ganancia (%/%)	Tiempo integral (min)	Acción del controlador	Intervalos de variable de proceso	Intervalos variables de salida
FC-01	1913.81 kg/h	40	0.1	Inversa	0 - 3827.63 kg/h	0 – 100 %
TC-01	235.24° C	2.45	7.92	Inversa	0 - 470.44° C	0 – 100 %
TC-02	112.40 ° C	3	3.5	Inversa	0 - 529.20° C	0 - 2 MMkcal/h
LC-01	1.53 m	2	5	Directa	0 - 3.06 m	0 – 100 %
LC-02	1.82 m	2	5	Directa	0 - 3.64 m	0 – 100 %
PC-01	1.67 bar	1.72	1.26	Inversa	0 - 3.34 bar	-5.67 – 0 MMkcal/h

Tabla 4. 25. Valores de las constantes de control para RSP09604.

Controlador	Punto de ajuste (Set point)	Ganancia (%/%)	Tiempo integral (min)	Acción del controlador	Intervalos de variable de proceso	Intervalos variables de salida
FC-01	1913.74 kg/h	20	0.1	Inversa	0 - 3827.49 kg/h	0 – 100 %
FC-02	Cascada kg/h	20	0.1	Inversa	0 - 22093.65 kg/h	0 – 100 %
TC-01	243° C	7.84	9.24	Directa	0 - 521.75° C	0 - 9.17E+04 kg/h
TC-02	125° C	0.41	5.28	Directa	0 - 272.51° C	0 - 5.92E+04 kg/h
TC-03	205° C	1.97	15.84	Inversa	0 - 452.10° C	0 - 2.79 MMkcal/h
TC-04	87.3° C	0.39	11.88	Inversa	0 - 166.48° C	0 - 0.77 MMkcal/h
LC-01	1.70 m	2	5	Directa	0 - 3.40 m	0 – 100 %
LC-02	0.88 m	60	0.1	Directa	0 - 1.76 m	0 – 100 %
LC-03	1.93 m	60	0.1	Directa	0 - 3.86 m	0 – 100 %
LC-04	1.17 m	2	5	Directa	0 - 1.87 m	0.2 – 100 %
LC-05	0.86 m	2	5	Directa	0 - 1.72 m	0.2 – 100 %
PC-01	1.42 bar	0.52	23.26	Inversa	0 - 2.84 bar	-0.647 - 0 MMkcal/h
PC-02	1.13 bar	18.50	14.52	Inversa	0 - 2.27 bar	-0.723 - 0 MMkcal/h

Tabla 4. 26. Valores de las constantes de control para RDPO9604.

Controlador	Punto de ajuste (Set point)	Ganancia (%/%)	Tiempo integral (min)	Acción del controlador	Intervalos de variable de proceso	Intervalos variables de salida
FC-01	1913.74 kg/h	40	0.1	Inversa	0 - 3827.49 kg/h	0 – 100 %
TC-01	239.75° C	9.82	15.84	Inversa	0 - 479.49° C	0 – 100 %
TC-02	223.59° C	4.56	11.88	Inversa	0 - 447.17° C	0 - 2.91 MMkcal/h
LC-01	1.35 m	2	5	Directa	0 - 2.69 m	0 - 100 %
LC-02	1.6 m	2	5	Directa	0 - 3.20 m	0 – 100 %
PC-01	3.48 bar	1.38	6.087	Inversa	0 - 6.95 bar	-3.6 – 0 MMkcal/h

4.3.2 Discusión control de procesos

4.3.2.1 Perturbaciones de rechazo y esfuerzo de control

Cuatro perturbaciones diferentes, agrupadas en dos pares, se introdujeron en todos los sistemas. El primer par de cambios escalonados está representado por un $\pm 15\%$ mF; lo que corresponde a un aumento del $+15\%$ (2200 kg/h) o una disminución del -15% (1626,17 kg/h) en el flujo másico de la corriente de alimentación etanol/agua (EW1) con respecto al valor de estado estacionario (valor inicial, 1913,74 kg/h). Asimismo, el último par de cambios escalonados se caracteriza por un $\pm 25\%$ molar, lo que está relacionado con un aumento de la fracción molar de etanol de $+25\%$ (equivalente al 5% molar o al 11,9%p de etanol) o una disminución de la fracción molar de etanol de -25% (equivalente al 3% molar o al 7,3%p de etanol) con respecto al valor en estado estacionario (valor inicial, 4% molar o 9,6%p de etanol); además, la tabla 4.27 describe cada perturbación utilizada en el flujo de alimentación (EW1) y su cambio porcentual entre cada valor de perturbación y su valor de estado estacionario. Las perturbaciones enfocadas en el flujo de alimentación se ejecutan para los casos de crecimiento o caída en la producción de etanol. Del mismo modo, se han producido alteraciones de la concentración de etanol debido a que el caldo de la fase de fermentación contiene entre un 4 % y un 12 %p de etanol, en función del tipo de materia prima utilizada, las condiciones de fermentación y el efecto tóxico del etanol en los microorganismos

(Singh et al., 2017) por lo tanto, la concentración de etanol del flujo de alimentación, en el proceso industrial, podría variar entre los valores de estado estacionario y de perturbación.

Tabla 4. 27. Composición de la corriente de alimentación para cada perturbación ejercida. "% cambio" representa la diferencia relativa porcentual entre el valor de la perturbación y el valor inicial del estado estacionario.

	Estado estacionario (Valor inicial)	+25 % molar	% Cambio	-25 % molar	% Cambio	+15% mF	% Cambio	-15% mF	% Cambio
Flujo molar (kmol/h)	100	100	0%	100	0%	114.96	15%	84.97	-15%
Flujo másico (kg/h)	1913.74	1913.74	0%	1913.74	0%	2200	15%	1626.17	-15%
Fracción molar									
WATER	0.96	0.95	-1%	0.97	1%	0.96	0%	0.96	0%
ETANOL	0.04	0.05	25%	0.03	-25%	0.04	0%	0.04	0%
Fracción másica									
Agua	0.904	0.881	-2%	0.927	3%	0.904	0%	0.904	0%
ETANOL	0.096	0.119	23%	0.073	-24%	0.096	0%	0.096	0%

Una manera de definir cómo cada proceso varía de estado estacionario a estado dinámico bajo cada perturbación diferente se puede ver en las primeras 0.5 h (de 0.0 h a 0.5 h) en las figuras 4.24 y 4.25. Este período de tiempo (primeras 0.5 h) es equivalente a un proceso sin perturbaciones (estado estacionario).

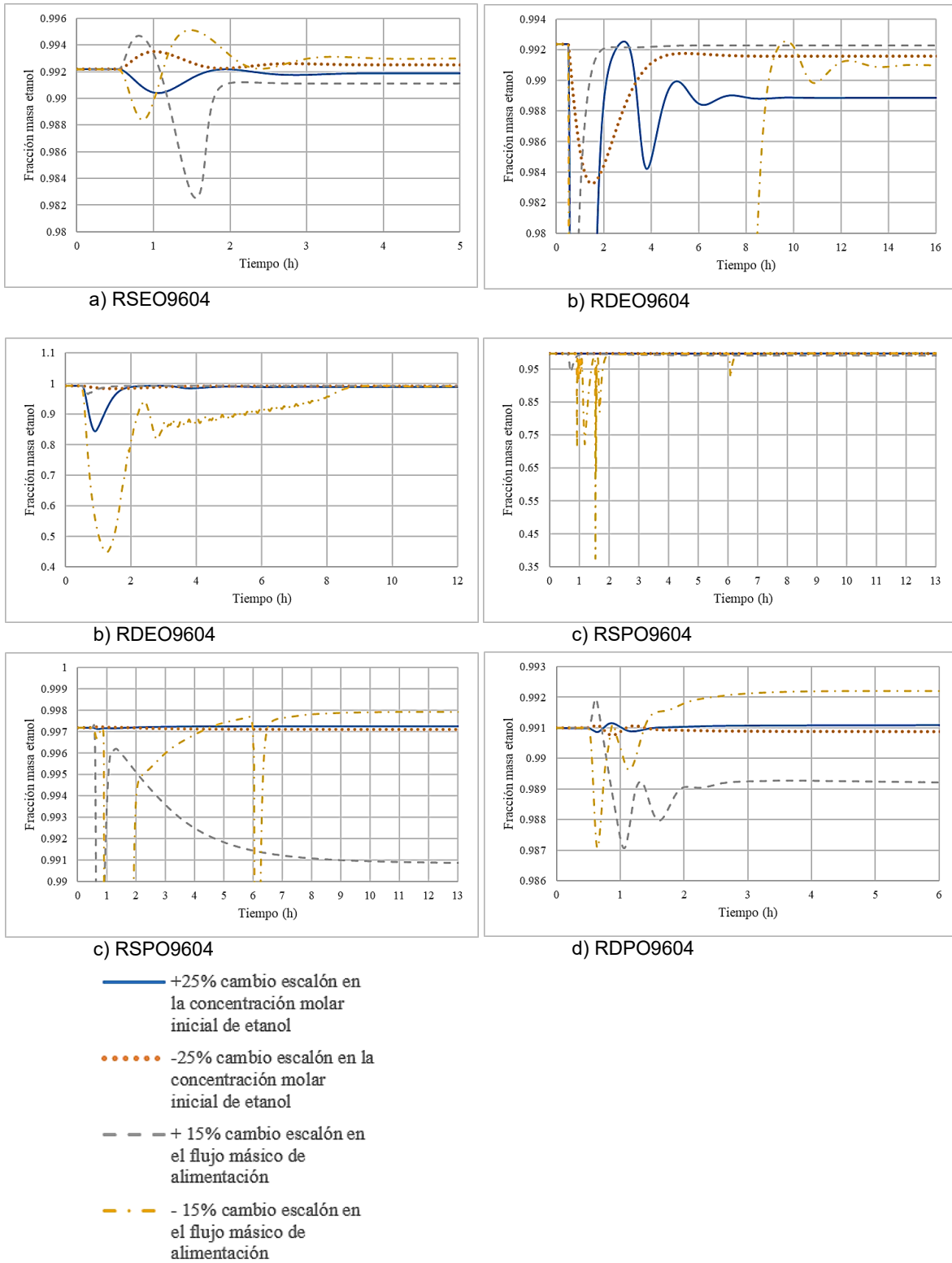
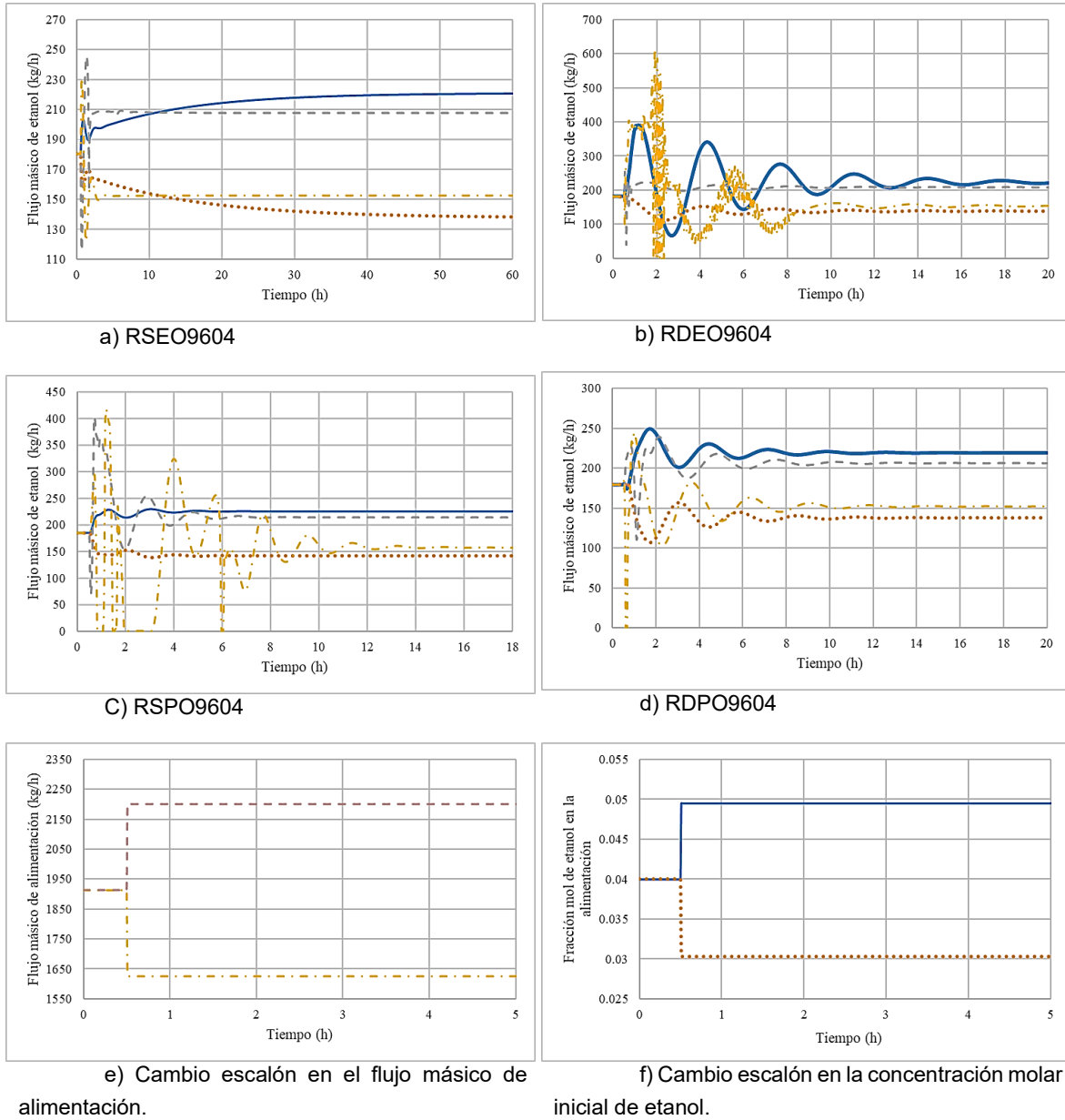


Figura 4. 23 Variable de respuesta: fracción masa de etanol anhidro.



- +25% cambio escalón en la concentración molar inicial de etanol
- -25% cambio escalón en la concentración molar inicial de etanol
- - - + 15% cambio escalón en el flujo másico de alimentación
- . - . - 15% cambio escalón en el flujo másico de alimentación

Figura 4. 24. Variable de respuesta: flujo másico de etanol anhidro.

La tabla 4.28 muestra los valores alcanzados de los diferentes controladores de proporción, donde: R/D es la relación entre el reflujo y el flujo de destilado; R/F es la relación entre el reflujo y el flujo de alimentación; EPn/Wn es la relación estequiométrica del sistema entre el epóxido y el agua, y EPm/EPn es la masa molecular del epóxido. Además, en la tabla 4.28, se muestran las constantes para las ecuaciones de línea recta.

Tabla 4. 28. Relaciones de proceso y constantes para las ecuaciones de línea recta.

Proceso	Controlador	Valor
RSEO9604	R/D-01	91.5752
	R/D-02	10.2716
	EPn/Wn-01	2.08105
	EPm/EPn-01 (kg/kmol)	44.0532
RSPO9604	mx-01	-2.515x10 ⁻⁰⁴
	mx-02	3.757 x10 ⁻⁰⁴
	mx-03	6.201 x10 ⁻³
	b-01	2.4814
	b-02	0.6295
	b-03	10.1424
	EPm/EPn-01 (kg/kmol)	58.0801
RDEO9604	R/F-01	7.06974
RDPO9604	R/F-01	0.753182

Se analiza la respuesta de la pureza del bioetanol y el flujo másico de etanol anhidro a las perturbaciones inducidas para todos los procesos (figuras 4.24 y 4.25). Estas respuestas representan en el comportamiento de variables manipuladas para regular, con éxito, la pureza del bioetanol.

Figura 4.24a muestra el comportamiento de la pureza del bioetanol producida por las perturbaciones inducidas a RSEO9604. Para esta configuración, la estabilidad se alcanza entre 2 y 3 h para las diferentes perturbaciones; además, se ha conservado el objetivo de mantener el valor establecido (≥ 99 % másico etanol). De la misma manera, en la figura 4.24b, la estabilidad de pureza en RDEO9604 se logra en diferentes momentos, que son: 2 h para + 15% mF; 6 h para -25% nCo; y 15 h. para -15% mF. Es interesante notar que las oscilaciones más frecuentes y los tiempos más largos para alcanzar la estabilidad corresponden a -15% mF y + 25% nCo. Este comportamiento se atribuye a una serie de factores, tales como: el número de moles involucrados en la reacción exotérmica, la ubicación de los

controladores de temperatura y el tipo de respuesta de cada controlador. Cuando estas dos perturbaciones comienzan, los moles de agua involucrados en la reacción se reducen, por lo tanto, el calor dentro de la columna se reduce; Además, TC-01 (en RDEO9604) es más sensible que TC-02 ya que la temperatura de control es mayor, por lo tanto, el actuador de TC-01 aumenta el flujo de EO hasta que el actuador TC-02, utilizando un servicio auxiliar, aumenta la carga térmica en el ebullidor. Este fenómeno no ocurre con las otras perturbaciones ya que el TC-01 controla la temperatura limitando rápidamente la reacción, por lo tanto, el calor de reacción suministrado. Acerca de +25% nCo para RDEO9604 (figura 4.24b), alcanza la estabilidad después de 8.5 h. Sin embargo, está muy cerca de alcanzar la pureza del etanol 0.989 fracción de masa de etanol, pero no significa una cantidad significativa fuera del límite de calidad.

La pureza del bioetanol en RSPO9604 (figura 4.24c), es muy exitosa rechazando las perturbaciones. Para $\pm 25\%$ nCo, la fracción de masa de bioetanol se mantiene inmóvil en 0,997. Para $\pm 15\%$ mF, cae por debajo del objetivo, pero a los 30 minutos, después de la perturbación, se recupera el objetivo de pureza a +15% mF y -15% mF a las 2 h. lo hace también. El estado estacionario se logra a las 10 h. y 9 h para +15% mF y -15% mF, respectivamente. De hecho, el tiempo que dura $\pm 15\%$ mF para ser establecido no importa mientras que la pureza del bioetanol se haya logrado.

Sobre RDPO9604, figura 4.24d, $\pm 25\%$ nCo nunca cae por debajo del límite (<99 % másico); sin embargo, -15% mF lo hace, pero rápidamente, vuelve a una pureza deseada y se establece a las 2 h. Desafortunadamente, +15% mF no puede tener éxito, se mantiene cerca de la meta: 0.989 a las 3 h. Esto se debe a que RDPO9604 necesita mejorar los valores de los controladores de proporción (tasas).

Las figuras 4.25a y 4.25b describen la estabilidad del flujo másico de bioetanol, alcanzada en RSEO9604 y RDEO9604 respectivamente. En la figura 4.25a, la estabilidad, en RSEO9604, se alcanza entre 2 h y 3 h, para $\pm 15\%$ mF. Sin embargo, para los casos de $\pm 25\%$ nCo, el estado estacionario se alcanza hasta 60 h. La curvatura de cada línea de $\pm 25\%$ nCo es más pronunciada entre 3 y 20 h.; después de eso, disminuye. Este efecto se produce porque el cambio de composición dentro de los tanques de reflujo y del ebullidor es lento, por lo tanto, la acción de los actuadores es proporcional.

En la figura 4.25b, el estado estacionario, RDEO9604, se obtiene en los siguientes momentos: 16 h. para + 15% mF; 18 h. para -15% mF; 24 h. para + 25% nCo y 16 h. para -25% nCo.

La estabilidad del flujo másico para RSPO9604 está representada por la figura 4.25c. $\pm 25\%$ nCo tienen una recuperación relativamente rápida, 4 h., sin grandes oscilaciones. $+ 15\%$ mF logra la estabilidad a las 6 h. con pocas fluctuaciones pero más intensivas que el $\pm 25\%$ nCo. Sin embargo, -15% mF presenta una gran cantidad de oscilaciones agresivas y su estado estacionario se logra a las 16 h. Este comportamiento se debe a los controladores de nivel. A medida que disminuye el flujo de masa, en el primer tanque comienza a disminuir el nivel, por lo tanto, las válvulas se cierran para recuperarlo. Esa válvula cerrada, genera inestabilidad en las unidades siguientes (downstream). En la figura 4.25d, se observa que RDPO9604 exhibe el comportamiento esperado, donde la recuperación de $\pm 25\%$ nCo y $+ 15\%$ mF es más lenta que RSPO9604, necesitando un tiempo entre 10 h a 12 h. La recuperación de la perturbación -15% mF es un poco más rápida y con fluctuación "menos agresiva" que RSPO9604, porque es sólo una unidad en el proceso.

Sólo los casos: RDPO9604 en $+15\%$ mF y RDEO9604 en $+ 25\%$ nCo están fuera de la especificación de pureza de etanol y alcanzan a 0,989 fracción masa de etanol la cual está muy cerca de alcanzar la pureza de etanol, pero no significa una cantidad significativa fuera del límite de calidad y no significa que el esquema de control sea incorrecto porque las perturbaciones restantes han sido controladas. Este efecto es la complicación que sale en este tipo de proceso integrado, destilación reactiva; porque las mejores condiciones para la reacción no son las mejores para la separación y viceversa. La aproximación tan cercana podría mejorar reajustando los controladores de proporción. A partir de aquí, se puede adelantar una conclusión importante: es más complejo el control en la destilación reactiva que el sistema reactor - separador.

Comparando la estabilidad en el sistema reactor-separador, en el flujo másico de etanol, frente a la destilación reactiva, para $\pm 25\%$ nCo, el sistema reactor-separador es más lento que la destilación reactiva; este comportamiento se debe a que hay mayor cantidad de controladores y tiempos muertos; sin embargo, en esta variable de respuesta, para este tipo de perturbación en particular, esta ventaja no importa porque el reactor - sistema separador permanece siempre al valor establecido en la pureza del bioetanol; Además de esto, los niveles de producción no se ven directamente afectados como en el caso de las perturbaciones $\pm 15\%$ mF porque lograr un estado estable más rápido en el sistema reactor - sistema de separación que la destilación reactiva.

El comportamiento de cada variable de control, para todos los procesos, está disponible en el anexo (Anexo 1.1 – 1.49).

Es conveniente mencionar que las mejoras en un solo controlador son complicadas porque se trata de un sistema altamente integrado donde un cambio en un controlador tiene una influencia en el rendimiento del resto, esto es especialmente importante en el sistema reactor - separador: RSEO9604 y RSPO9604. Por lo tanto, con el fin de hacer mejoras, todo el sistema debe ser modificado. Haciendo un breve resumen sobre el comportamiento de los controladores mostrado en el anexo, se puede observar que: Para LC-04 de RSEO9604 (Anexo 1.6), aunque parece que el nivel toma tiempo para ser estabilizado, alrededor de 4 horas (cuando se realiza un cambio escalón de +15% mF), el aumento de nivel son centímetros, por lo que no es significativo. RSPO9604 es notablemente interesante porque es un claro ejemplo de cómo un solo controlador puede influir en el comportamiento de todos los demás. El fenómeno comienza cuando se realiza un cambio escalón de -15% mF (el flujo de masa de alimentación); LC-01 baja porque el flujo de masa es menor que el anterior a la perturbación, por lo que su válvula comienza a cerrarse para recuperar el nivel del reactor. Como resultado de R/F-01, si el flujo de alimentación que alimenta la columna-01 disminuye, el reflujo disminuye también. Es importante recordar que hay flujos naturales en una columna de destilación (cruce de líquido y vapor entre etapas de columna, volumen interno); ninguno de estos caudales, ni el inferior, ni el destilado, se han ajustado al nuevo flujo de alimentación porque este ajuste depende de la apertura de las válvulas, que a su vez depende de los niveles de los tanques del condensador y ebullidor, respectivamente. Para el condensador de columna-01 cuando el reflujo se reduce y el flujo de destilado se mantiene constante, entonces, el tanque del condensador comienza a aumentar su nivel; por lo tanto, su válvula comienza a abrirse como dicta el LC-02 para recuperar el punto de ajuste (set point). Para la columna-02, el comportamiento es el mismo que la columna-01. La LC-04, que corresponde al condensador de la columna-02, a las 2.5 horas, comienza a bajar lentamente para llegar al punto de ajuste. Sin embargo, a las 5 horas, el LC-04 sigue bajando casi 1 h más (anexo 1.23). Luego, el nivel presenta un aumento rápido debido a la acción de la válvula, a las 6 h; esta acción crea un pico característico / oscilación a las 6 h en el gráfico (anexo 1.23) que se convertirá en una huella para muchos controladores, como: LC-03 (anexo 1.21), LC-05 (anexo 1.24), FC-02 (anexo 1.26), TC-04 (anexo 1.31). Finalmente, los controladores alcanzan el punto de ajuste. La situación atractiva para ver es esta

huella generada por el comportamiento LC-04 y con ella, la influencia/interacción existente entre todos los controladores.

Otro caso interesante es el RDEO9604. Este, cuando se realiza un cambio de escalón de -15% mF, presenta tres características huellas: La primera está al principio de la perturbación (forma 0.5 h a 1 h); la segunda es desde 2 h. a 3 h.; y la última es la más larga, iniciando a la hora 3 y terminando después de la hora 8. Las figuras anexo 1.38 a 1.42 que corresponden a TC-01, TC-02, LC-01, LC-02 y PC-01, respectivamente, muestran las huellas mencionadas. Este comportamiento se puede atribuir al par de controladores de temperatura; a medida que los reactivos bajan porque hay una disminución del flujo de alimentación, el calor de reacción también disminuye, por lo que estas acciones activan la reacción del TC-02 causando el efecto contrario. La acción y la reacción del TC-01 que controla el flujo de epóxido y el TC-02 que controla la carga térmica del ebullidor no sólo dispara la oscilación de sí mismos, sino también en los controladores restantes.

Lamentablemente, se detectaron problemas de convergencia cuando fueron excedidos los límites presentados. Las razones principales del problema es el flujo de recirculación en los sistemas reactor - separador y la robustez de los sistemas. Para ser más específicos, el desafío de convergencia se encuentra en los controladores de nivel porque las válvulas involucradas en los flujos de recirculación no pueden cerrarse por completo. Si algún nivel desciende más allá de los intervalos variables de proceso (tablas 4.23 a 4.26), la simulación dinámica no puede tener éxito debido a problemas de convergencia en el software; como ejemplo de estos intervalos en las variables de salida se tiene: LC-04 en RSEO9604 con 5 a 100 % en porcentaje de apertura de válvula, LC-04 y LC-05 en RSPO9604 ambos con 0,2 a 100 %. Incluso con estas complicaciones, los sistemas de control propuestos pueden soportar perturbaciones de hasta el 15%. Algunos de los esquemas presentados pueden funcionar con perturbaciones más altas, ya sea arriba o abajo, pero no todos y no en la misma escala. Como primera aproximación y para garantizar la aplicación del proceso, se selecciona un cambio de flujo 15%. Es necesario recordar que el objetivo principal de la investigación es garantizar una operación estable proponiendo sistemas de control y se ha alcanzado. Sin embargo, pueden introducirse algunas mejoras en las configuraciones propuestas para futuras investigaciones, como las siguientes:

- El problema del gran tiempo de estabilización, en todos los procesos, principalmente en los sistemas reactor - separador, se atribuye a los

controladores de nivel. Estos son cruciales porque, por un lado, si la perturbación del flujo de masa aumenta demasiado, las acciones de la válvula no pueden reducir el nivel (incluso cuando está completamente abierto). Por otra parte, si la perturbación del flujo másico disminuye demasiado, el porcentaje de apertura de la válvula no puede acercarse más allá de los límites mostrados en las tablas 4.23 a 4.26; por lo tanto, podrían mejorarse si el coeficiente de flujo máximo en las válvulas aumentara, para grandes perturbaciones del flujo másico. Desafortunadamente, causaría más oscilaciones en la temperatura y controladores de presión. Esto resulta un reto interesante a resolver.

Es importante definir cuántos y qué controladores de nivel deben ser mejorados (cambiando el coeficiente de flujo máximo o generando una nueva sintonización del controlador, incluso a través de un nuevo esquema de control) porque hay 4 procesos desarrollados y la mitad de ellos contienen 5 controladores de nivel; cada uno tiene su efecto sobre el proceso completo.

- El uso de controles PID.
- Probar con controladores complejos como los de cascada, sin embargo, sería un nuevo esquema de control que requiere un nuevo análisis.
- Para el controlador de nivel, en la mejora de la columna de destilación reactiva, podría funcionar un controlador de proporción lógico R/ D; como en el caso de los sistemas reactor-separador.
- Es esencial señalar que para purezas más altas y los límites de perturbación más elevados, la dificultad de controlar el proceso es mucho mayor. Según EN 15376; ASTM D5798-11 los límites de pureza del etanol varían de 99%p a 99,8%p. En este estudio se utilizó el límite más bajo para determinar esquemas de control factibles y encontrar los esquemas con las mejores propiedades de control. Pero todavía es necesario investigar configuraciones para mayor pureza en futuros estudios; al menos 99,4%p, ya sea haciendo mejoras usando estos esquemas propuestos como base o implementando otros nuevos.
- Finalmente, y probablemente el más importante, el control puede mejorar haciendo una exploración más profunda a través de un modelo matemático y otro software. Esto debido a que Aspen Dynamics es un software de caja negra y presentó problemas de convergencia bajo los límites de control mostrados, sin embargo, lo que se ha logrado sigue siendo una buena aproximación.

Para terminar, la pureza de glicoles no se considera como variable controlable de debido a 3 situación:

- La investigación se centra en la deshidratación de etanol y el coproducto se ofrece como una mezcla de glicoles.
- El segundo es el compuesto más abundante en la mezcla de glicoles es el dietilenglicol si se utiliza óxido de etileno como reactivo o dipropilenglicol si se utiliza óxido de propileno como reactivo.
- La última es que la separación de glicoles implica otro desarrollo de proceso.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones del trabajo

Después de explorar los procesos propuestos, utilizando resultados de diseño, simulación, optimización y control, se puede concluir que el sistema reactor-separador, RSPO9604, con óxido de propileno a concentración de etanol diluido (condición a la salida del fermentador) es la mejor alternativa para la deshidratación de etanol anhidro bajo aspectos económicos, ambientales y de pureza, el cual exhibe operabilidad garantizada por el sistema de control desarrollado.

Las configuraciones reactivas desarrolladas, exhiben mejor desempeño, técnico-económico-ambiental, que la destilación azeotrópica típica en la producción de etanol anhidro; adicionalmente, estos resultados amplían la oferta de procesos de deshidratación reactiva y promueven el desarrollo de biocombustibles, ya que su implementación a nivel industrial permite un balance energético más favorable. Sin embargo, la mayor ventaja la presentan los procesos con concentraciones diluidas de etanol, ya que no solo aprovechan la etapa de preconcentración para el apalancamiento económico, sino también presentan la mayor reducción de emisiones de CO₂.

Con enfoque en un interés de intensificación de procesos global, se puede concluir que la secuencia de destilación reactiva, RDPO9604, es la mejor alternativa porque no requiere tantos equipos como el sistema reactor – separador, muestra los segundos mejores atributos técnico-económico-ambientales (solo por debajo de RSPO9604), genera electricidad, obtiene productos de valor añadido y disminuye el número de equipos en el proceso global. La intensificación consiste en eliminar tanto la columna de concentración, como la columna de rectificación (etapa de preconcentración de etanol); una vez eliminada esta etapa, la corriente de etanol diluido puede conectarse directamente desde el fermentador al sistema reactivo, lo que disminuye el costo total de capital y mejora la distribución en planta.

Al comparar las evaluaciones de simulación previas y los puntos óptimos seleccionados, se puede concluir que el uso de técnicas de optimización formal no solo puede ayudar a obtener mejores resultados en los valores de ganancia neta, pureza de etanol y emisiones de CO₂, sino también es un instrumento en la toma de decisiones que puede considerar tres (o más) criterios de evaluación de manera simultánea.

Se controlaron cuatro procesos diferentes de deshidratación reactiva de bioetanol con óxido de etileno y óxido de propileno usando esquemas simples de control PI. Por lo tanto, puede concluirse que es posible garantizar la operación estable con los sistemas de control propuestos.

Los esquemas de control para las configuraciones reactor - separadores exhiben tiempos de estabilización de estados más cortos que los sistemas de control para destilaciones reactivas, en promedio 162%, y muestran menor frecuencia de oscilaciones de la pureza del bioetanol. Por lo tanto, se puede concluir que los esquemas de control, para configuraciones reactor – separador, son más sencillas y más estables de controlar que la destilación reactiva, porque la reacción se lleva a cabo en un equipo diferente e independiente a los utilizados en la separación; a diferencia del proceso intensificado (destilación reactiva).

Dada la posibilidad de controlar el flujo del epóxido mediante la temperatura de la destilación reactiva y, con ello, controlar la pureza del etanol anhidro, se concluye que: Al no utilizar medidores de concentración se propone un procedimiento realista de medición que reduce la magnitud del tiempo muerto, además disminuye los costos de capital y de mantenimiento.

5.2. Recomendaciones para trabajos a futuro

Por último, se pueden desarrollar mejoras utilizando estas propuestas como base para futuras investigaciones, tales como:

- Diseñar una columna de pared divida reactiva para evitar la reacción secundaria y así disminuir consumo de epóxidos.
- Incluir un análisis de seguridad que garantice el uso de este tipo de sistemas. Esto basado en que los epóxidos utilizados son materiales explosivos e inflamables.
- Añadir un análisis de ciclo de vida del proceso completo considerando la producción u obtención de los epóxidos.
- Perfeccionar la función objetivo económica utilizando ecuaciones definidas para la descripción del costo de los equipos. Esto debido a que las correlaciones utilizadas son aproximaciones indirectas basadas en un software de caja negra, como lo es Aspen Plus, e influenciadas por el tipo de servicio que utilicen.

- Ampliar las variables manipulables en la optimización de todos los procesos añadiendo, al algoritmo genético, el número de etapas, etapas reactivas y alimentación.
- Incluir en la optimización el control de procesos.
- En el aspecto de control, realizar una exploración de control con un modelo matemático, apoyado con un software distinto, para evitar las no convergencias e inconvenientes antes mencionados.
- Desarrollar una de cadena de suministro la cual incluya el mercado de glicoles y permita la comparación de la deshidratación reactiva con respecto a una mayor variedad de procesos de deshidratación reactiva.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afdc.energy.gov. (2021). Alternative Fuels Data Center: Maps and Data. [online] Disponible en: <https://afdc.energy.gov/data/> (Acceso: 15 enero 2021).
- Aguilar-Sánchez, P., Navarro-Pineda, F. S., Sacramento-Rivero, J. C., & Barahona-Pérez, L. F. (2018). Life-cycle assessment of bioethanol production from sweet sorghum stalks cultivated in the state of Yucatan, Mexico. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(7), 1685-1696.
- Akgul, O., Zamboni, A., Bezzo, F., Shah, N., & Papageorgiou, L. G. (2011). Optimization-based approaches for bioethanol supply chains. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(9), 4927-4938.
- Albergel, C., Calvet, J. C., Gibelin, A. L., Lafont, S., Roujean, J. L., Berne, C., ... & Fritz, N. (2010). Observed and modelled ecosystem respiration and gross primary production of a grassland in southwestern France. *Biogeosciences*, 7(5), 1657-1668.
- An, W., Lin, Z., Chen, J., & Zhu, J. (2014). Simulation and analysis of a reactive distillation column for removal of water from ethanol–water mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(14), 6056-6064.
- Aurangzeb, M., & Jana, A. K. (2019). A novel heat integrated extractive dividing wall column for ethanol dehydration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(21), 9109-9117.
- Avilés-Martínez, A., Medina-Herrera, N., Jiménez-Gutiérrez, A., Serna-González, M., & Castro-Montoya, A. J. (2015). Risk analysis applied to bioethanol dehydration processes: azeotropic distillation versus extractive distillation. In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 37, pp. 1835-1840). Elsevier.
- Avilés Martínez, A., Saucedo-Luna, J., Segovia-Hernandez, J. G., Hernandez, S., Gomez-Castro, F. I., & Castro-Montoya, A. J. (2012). Dehydration of bioethanol by hybrid process liquid–liquid extraction/extractive distillation. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(17), 5847-5855.
- Benson, T. J., & George, C. E. (2005). Cellulose based adsorbent materials for the dehydration of ethanol using thermal swing adsorption. *Adsorption*, 11(1), 697-701.
- Bp. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf> (Acceso: 15 enero 2021).
- Cardona, CA; Sánchez, OJ Producción de etanol combustible: tendencias de diseño de procesos y oportunidades de integración. *Bioresour . Technol.* 2007, 98, 2415-2457.

- Chang J. (2006). Indicative chemical prices A-Z (ICIS). <http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/> (Acceso: 25 julio 2019).
- Chávez-Islas, L. M., Vásquez-Medrano, R., & Flores-Tlacuahuac, A. (2011). Optimal synthesis of a high purity bioethanol distillation column using ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(9), 5175-5190.
- Chen, D., & Seborg, D. E. (2002). Relative gain array analysis for uncertain process models. *AIChE journal*, 48(2), 302-310.
- Chianese, A., & Zinamosca, F. (1990). Ethanol dehydration by azeotropic distillation with a mixed-solvent entrainer. *The Chemical Engineering Journal*, 43(2), 59-65.
- Delgado, J. A., Águeda, V. I., Uguina, M. A., Sotelo, J. L., García, A., Brea, P., & García-Sanz, A. (2013). Separation of ethanol–water liquid mixtures by adsorption on a polymeric resin Sepabeads 207®. *Chemical engineering journal*, 220, 89-97.
- Dias, M. O., Junqueira, T. L., Rossell, C. E. V., Maciel Filho, R., & Bonomi, A. (2013). Evaluation of process configurations for second generation integrated with first generation bioethanol production from sugarcane. *Fuel Processing Technology*, 109, 84-89.
- Drexler, D. A., Virágh, E., & Tóth, J. (2018). Controllability and reachability of reactions with temperature and inflow control. *Fuel*, 211, 906-911.
- Errico, M. (2017). 5 Process synthesis and intensification of hybrid separations. In *Process Synthesis and Process Intensification. Methodological Approaches*. Walter de Gruyter GmbH.
- Errico, M., Madeddu, C., Bindseil, M. F., Madsen, S. D., Braekevelt, S., & Camilleri-Rumbau, M. S. (2020). Membrane assisted reactive distillation for bioethanol purification. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 157, 108110.
- Errico, M., Rong, B. G., Tola, G., & Spano, M. (2013). Optimal synthesis of distillation systems for bioethanol separation. Part 1: Extractive distillation with simple columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(4), 1612-1619.
- Esquivel-Patiño, G. G., Serna-González, M., & Nápoles-Rivera, F. (2017). Thermal integration of natural gas combined cycle power plants with CO₂ capture systems and organic Rankine cycles. *Energy Conversion and Management*, 151, 334-342.
- García-Herreros, P., Gómez, J. M., Gil, I. D., & Rodríguez, G. (2011). Optimization of the design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(7), 3977-3985.

- García-Ventura, U. M., Barroso-Muñoz, F. O., Hernández, S., & Castro-Montoya, A. J. (2016). Experimental study of the production of high purity ethanol using a semi-continuous extractive batch dividing wall distillation column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 108, 74-77.
- Gangadwala, J., Radulescu, G., Kienle, A., Steyer, F., & Sundmacher, K. (2008). New processes for recovery of acetic acid from waste water. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 10(3), 245-254.
- Ghani, H. U., & Gheewala, S. H. (2020). Environmental sustainability assessment of molasses-based bioethanol fuel in Pakistan. *Sustainable Production and Consumption*, 27, 402-410.
- Gomis, V., Pedraza, R., Francés, O., Font, A., & Asensi, J. C. (2007). Dehydration of ethanol using azeotropic distillation with isooctane. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(13), 4572-4576.
- Haugen, F. (2010). Comparing PI tuning methods in a real benchmark temperature control system.
- Harding, L. S., & Fieg, G. (2020). Energy saving potential of reactive dividing wall columns with azeotropic reaction systems. *Chemical Engineering Science*, 227, 115888.
- Huang, K., Nakaiwa, M., Wang, S. J., & Tsutsumi, A. (2006). Reactive distillation design with considerations of heats of reaction. *AIChE journal*, 52(7), 2518-2534.
- Hägglund, T., & Åström, K. J. (2002). Revisiting the Ziegler-Nichols tuning rules for PI control. *Asian Journal of Control*, 4(4), 364-380.
- Hussain, M. A., & Pfromm, P. H. (2013). Reducing the energy demand of cellulosic ethanol through salt extractive distillation enabled by electro dialysis. *Separation Science and Technology*, 48(10), 1518-1528.
- Kaewkannetra, P., Chutinate, N., Moonamart, S., Kamsan, T., & Chiu, T. Y. (2011). Separation of ethanol from ethanol–water mixture and fermented sweet sorghum juice using pervaporation membrane reactor. *Desalination*, 271(1-3), 88-91.
- Kalyani, S., Smitha, B., Sridhar, S., & Krishnaiah, A. (2008). Pervaporation separation of ethanol–water mixtures through sodium alginate membranes. *Desalination*, 229(1-3), 68-81.
- Kaminski, W., Marszalek, J., & Ciolkowska, A. (2008). Renewable energy source—dehydrated ethanol. *Chemical Engineering Journal*, 135(1-2), 95-102.
- Karimi, S., Yaraki, M. T., & Karri, R. R. (2019). A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 535-553.

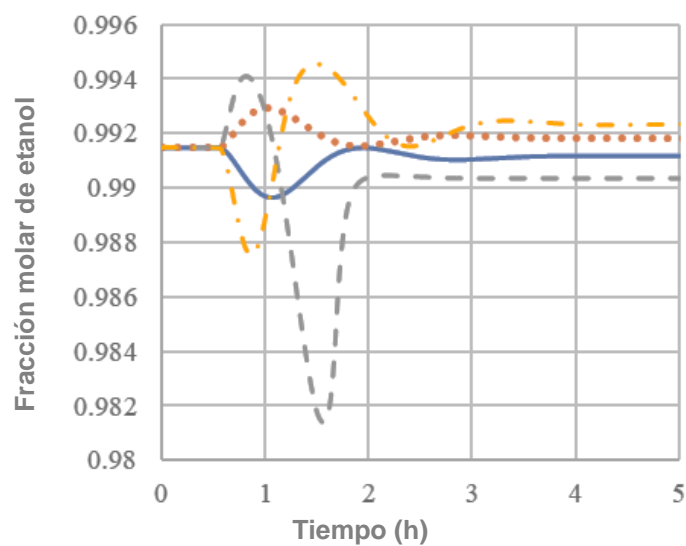
- Kaymak, D. B. (2019). Design and control of an alternative bioethanol purification process via reactive distillation from fermentation broth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(4), 1675-1685.
- Khalid, A., Aslam, M., Qyyum, M. A., Faisal, A., Khan, A. L., Ahmed, F., ... & Yasin, M. (2019). Membrane separation processes for dehydration of bioethanol from fermentation broths: Recent developments, challenges, and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105, 427-443.
- Kiran, B., & Jana, A. K. (2015). A hybrid heat integration scheme for bioethanol separation through pressure-swing distillation route. *Separation and Purification Technology*, 142, 307-315.
- Kiss, A. A., David, J., & Suszwalak, P. C. (2012). Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. *Separation and Purification Technology*, 86, 70-78.
- Lai, H. S., Lin, Y. F., & Tu, C. H. (2014). Isobaric (vapor+ liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol+ water+ 1, 3-propanediol) and three constituent binary systems at P= 101.3 kPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68, 13-19.
- Li, G., & Bai, P. (2012). New operation strategy for separation of ethanol–water by extractive distillation. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(6), 2723-2729.
- Li, J., Zhou, H., Sun, L., & Zhang, N. (2019). Design and control of different pressure thermally coupled reactive distillation for synthesis of isoamyl acetate. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 139, 51-67.
- Lipnizki, F. (2010). Membrane process opportunities and challenges in the bioethanol industry. *Desalination*, 250(3), 1067-1069.
- Long, N. V. D., & Lee, M. (2017). Novel heat–integrated and intensified biorefinery process for cellulosic ethanol production from lignocellulosic biomass. *Energy Conversion and Management*, 141, 367-377.
- Luyben, W. L. (2013). *Distillation design and control using Aspen simulation*. John Wiley & Sons.
- Martinez-Gomez, J., Nápoles-Rivera, F., Ponce-Ortega, J. M., & El-Halwagi, M. M. (2017). Optimization of the production of syngas from shale gas with economic and safety considerations. *Applied Thermal Engineering*, 110, 678-685.
- Maya-Yescas, R., & Aguilar, R. (2003). Controllability assessment approach for chemical reactors: nonlinear control affine systems. *Chemical Engineering Journal*, 92(1-3), 69-79.

- Medina-Herrera, N., Grossmann, I. E., Mannan, M. S., & Jiménez-Gutiérrez, A. (2014). An approach for solvent selection in extractive distillation systems including safety considerations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(30), 12023-12031.
- Mikhaylov, A., Moiseev, N., Aleshin, K., & Burkhardt, T. (2020). Global climate change and greenhouse effect. *Entrepreneurship and Sustainability Issues*, 7(4), 2897.
- Mulia-Soto, J. F., & Flores-Tlacuahuac, A. (2011). Modeling, simulation and control of an internally heat integrated pressure-swing distillation process for bioethanol separation. *Computers & chemical engineering*, 35(8), 1532-1546.
- Mutenure, M., Čuček, L., Egieya, J., Isafiade, A. J., & Kravanja, Z. (2018). Optimization of bioethanol and sugar supply chain network: a South African case study. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(5), 925-948.
- Orosz, M., Mueller, A., Quoilin, S., & Hemond, H. (2009). Small scale solar ORC system for distributed power.
- Oseguera-Villaseñor, I., Martínez-Rodríguez, G., Barroso-Muñoz, F. O., Segovia-Hernández, J. G., & Hernández, S. (2018). Multiplicities in dividing wall distillation columns in the purification of bioethanol: energy considerations. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(7), 1631-1637.
- Painer, D., Lux, S., & Siebenhofer, M. (2015). Recovery of formic acid and acetic acid from waste water using reactive distillation. *Separation science and technology*, 50(18), 2930-2936.
- Parientes, D. A., Gómez, H., & Páucar, P. (2013). Modelling ethanol-water pressure swing distillation in an structured packed bed column. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 16(1), 75-84.
- Patrașcu, I., Bildea, C. S., & Kiss, A. A. (2017). Dynamics and control of a heat pump assisted extractive dividing-wall column for bioethanol dehydration. *Chemical Engineering Research and Design*, 119, 66-74.
- Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C. A., ... & Tschaplinski, T. (2006). The path forward for biofuels and biomaterials. *science*, 311(5760), 484-489.
- Ravagnani, M. A. S. S., Reis, M. H. M., Maciel Filho, R., & Wolf-Maciel, M. R. (2010). Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, 88(1), 67-73.
- Roth, T., Kreis, P., & Górak, A. (2013). Process analysis and optimisation of hybrid processes for the dehydration of ethanol. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(7), 1171-1185.
- Schefflan, R. (2011). *Teach yourself the basics of Aspen Plus*. New York: Wiley.

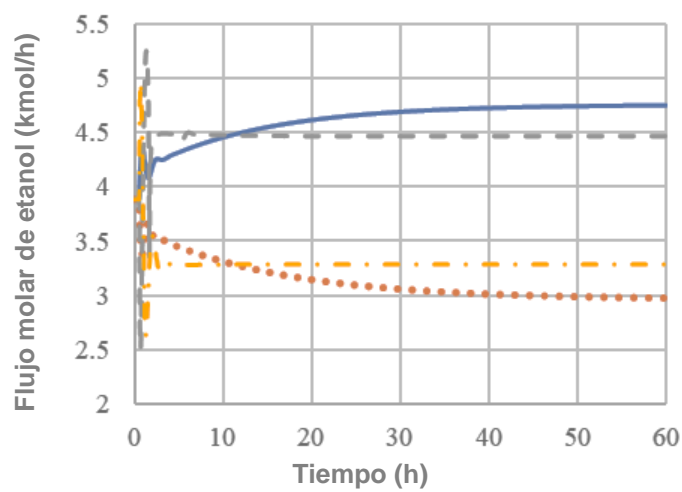
- Shuler, M. L. (1992). *Bioprocess engineering*. Prentice-Hall, 412-420.
- Singh, A., da Cunha, S., & Rangaiah, G. P. (2019). Heat-pump assisted distillation versus double-effect distillation for bioethanol recovery followed by pressure swing adsorption for bioethanol dehydration. *Separation and Purification Technology*, 210, 574-586.
- Singh, A., & Rangaiah, G. P. (2017). Review of technological advances in bioethanol recovery and dehydration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(18), 5147-5163.
- Sun, L. Y., Chang, X. W., Qi, C. X., & Li, Q. S. (2011). Implementation of ethanol dehydration using dividing-wall heterogeneous azeotropic distillation column. *Separation Science and Technology*, 46(8), 1365-1375.
- Švandová, Z., Jelemenský, L., Markoš, J., & Molnár, A. (2005). Steady states analysis and dynamic simulation as a complement in the HAZOP study of chemical reactors. *Process Safety and Environmental Protection*, 83(5), 463-471.
- Tavan, Y., & Hosseini, S. H. (2013). A novel integrated process to break the ethanol/water azeotrope using reactive distillation—Part I: Parametric study. *Separation and Purification Technology*, 118, 455-462.
- Tchanche, B. F., Lambrinos, G., Frangoudakis, A., & Papadakis, G. (2011). Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles—A review of various applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3963-3979.
- Thangavelu, S. K., Ahmed, A. S., & Ani, F. N. (2016). Review on bioethanol as alternative fuel for spark ignition engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 820-835.
- Torres-Ortega, C. E., & Rong, B. G. (2016). Synthesis, design, and rigorous simulation of the bioethanol recovery and dehydration from an actual lignocellulosic fermentation broth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(1), 210-225.
- Tututi-Avila, S., Jiménez-Gutiérrez, A., & Hahn, J. (2014). Control analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 82, 88-100.
- Wang, X., Levy, E. K., Pan, C., Romero, C. E., Banerjee, A., Rubio-Maya, C., & Pan, L. (2019). Working fluid selection for organic Rankine cycle power generation using hot produced supercritical CO₂ from a geothermal reservoir. *Applied Thermal Engineering*, 149, 1287-1304.
- Wang, X. D., Zhao, L., Wang, J. L., Zhang, W. Z., Zhao, X. Z., & Wu, W. (2010). Performance evaluation of a low-temperature solar Rankine cycle system utilizing R245fa. *Solar energy*, 84(3), 353-364.

- Warren, D., Seader, J. D., Lewin, D. R., & Widagdo, S. S. Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation by Warren D. Seider (January 1, 2003) Hardcover.
- Wei, P., Cheng, L. H., Zhang, L., Xu, X. H., Chen, H. L., & Gao, C. J. (2014). A review of membrane technology for bioethanol production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 388-400.

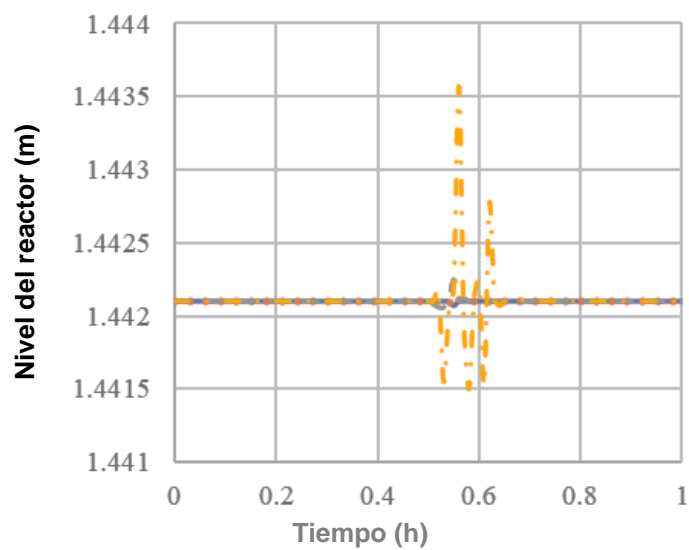
ANEXO



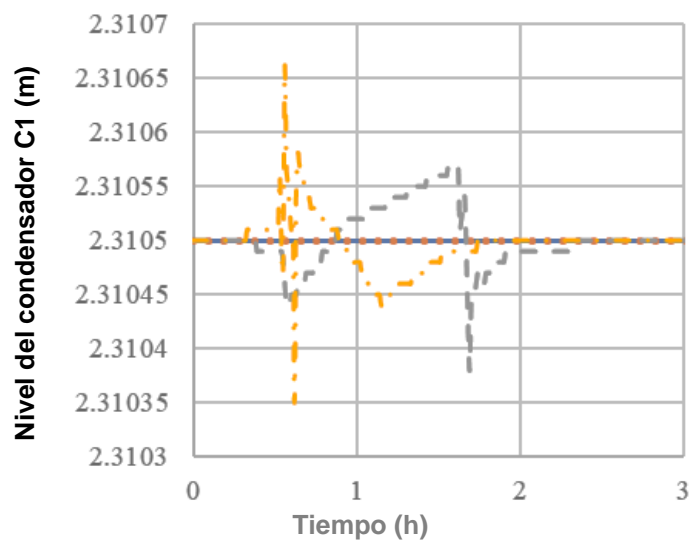
Anexo 1. 1.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Fracción molar de etanol.



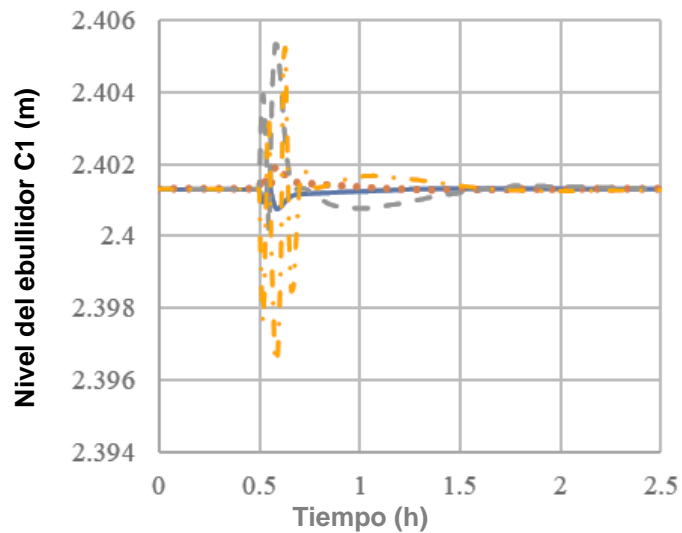
Anexo 1. 2.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Flujo molar de etanol.



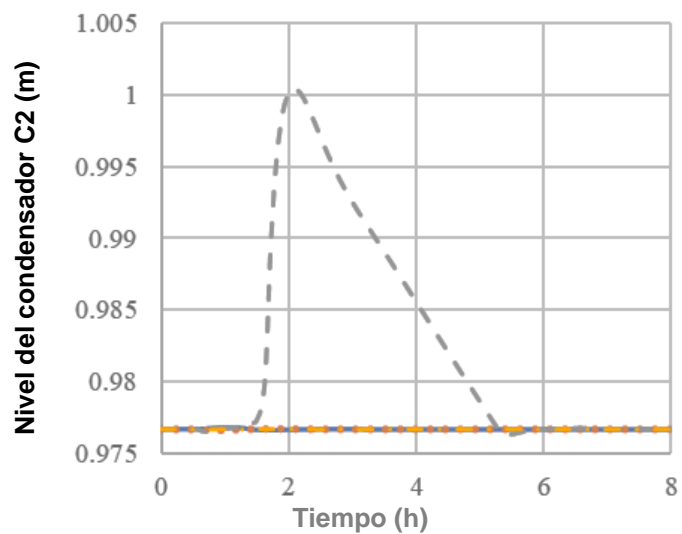
Anexo 1. 3.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-01.



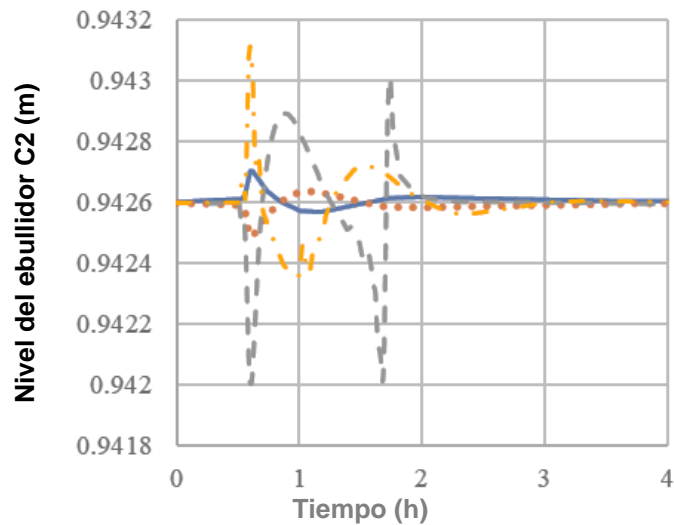
Anexo 1. 4.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-02.



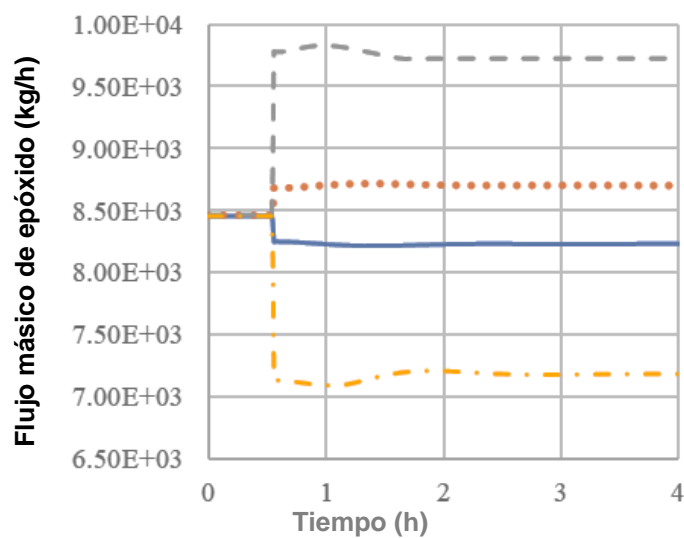
Anexo 1. 5.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control para LC-03.



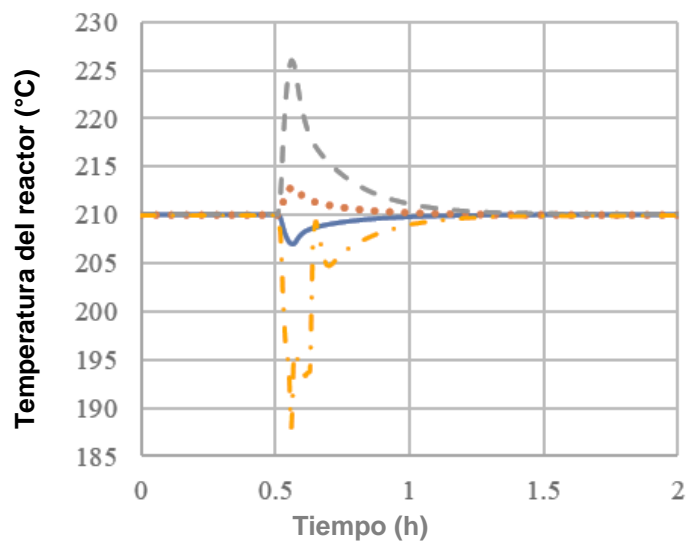
Anexo 1. 6.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-04.



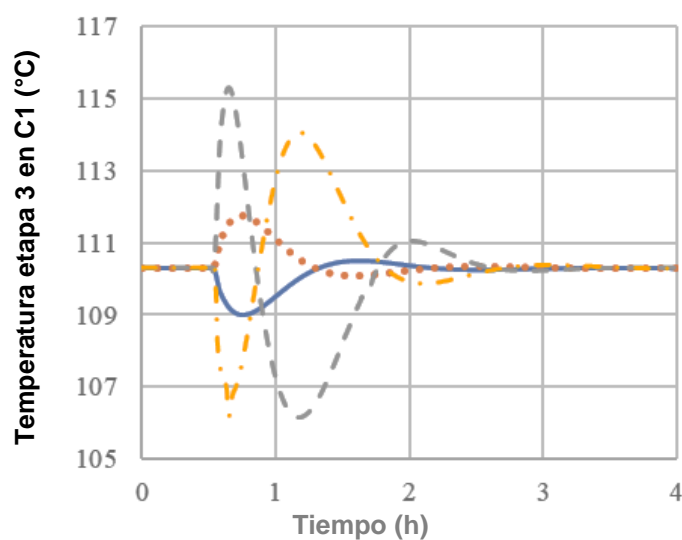
Anexo 1. 7.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-05.



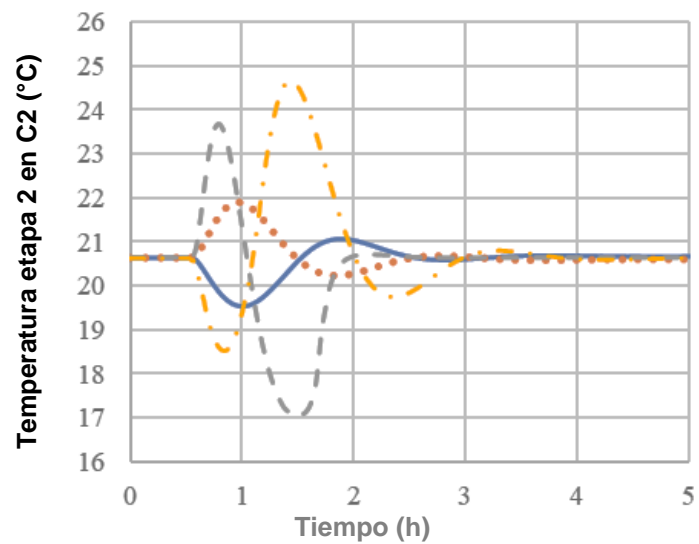
Anexo 1. 8.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de FC-02.



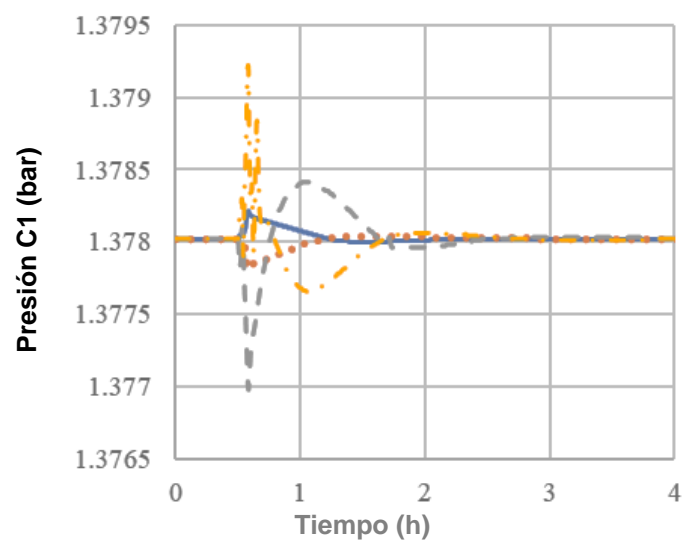
Anexo 1. 9.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-01.



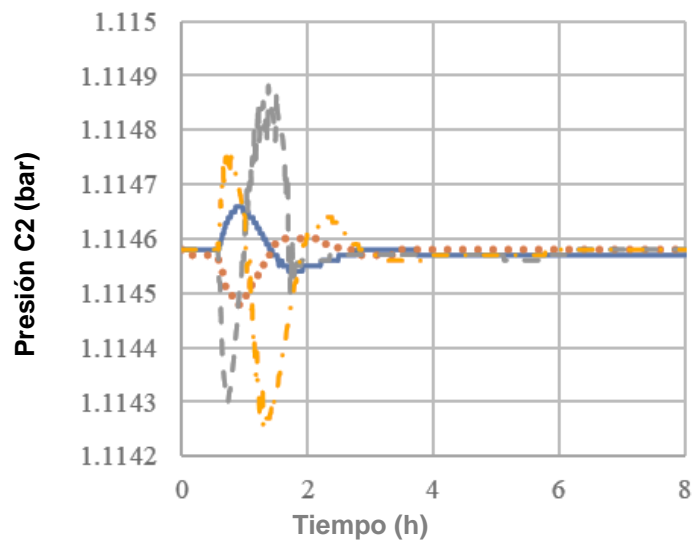
Anexo 1. 10.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-02.



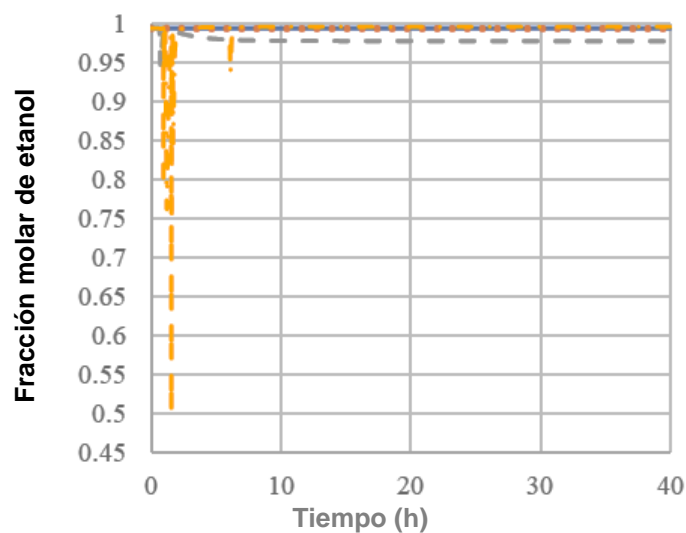
Anexo 1. 11.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-03.



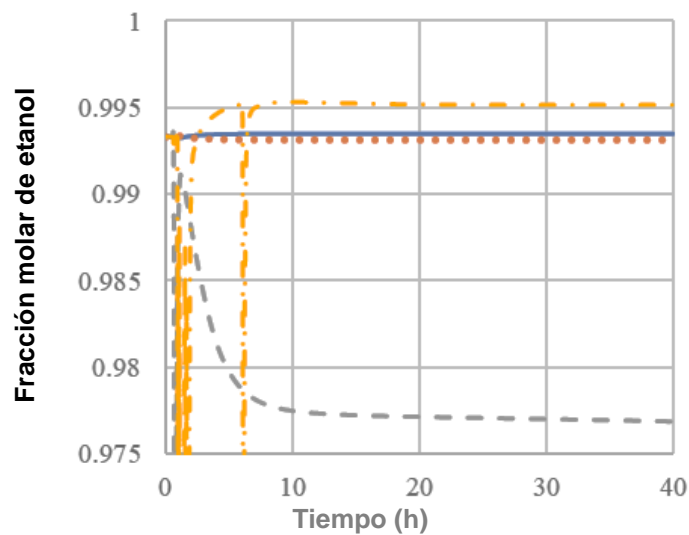
Anexo 1. 12.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-01.



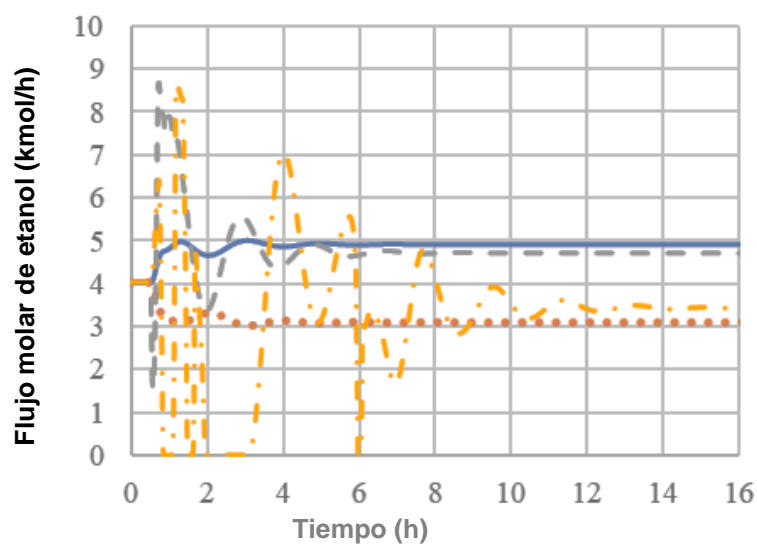
Anexo 1. 13.- Respuesta del sistema de control para RSEO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-02.



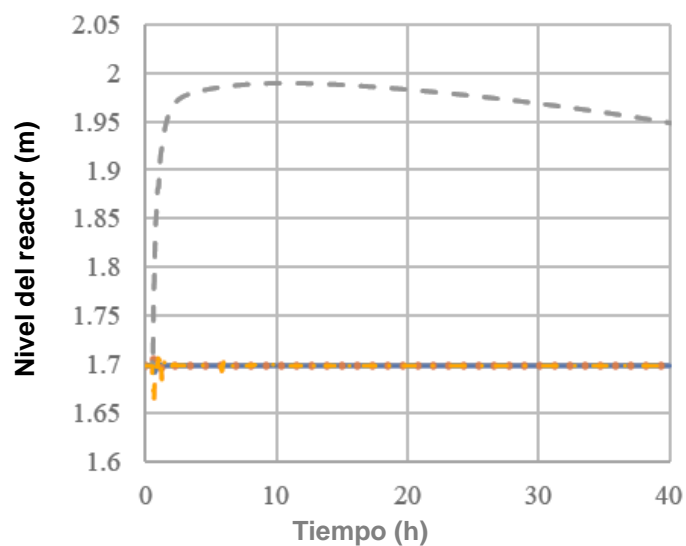
Anexo 1. 14.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Fracción molar de etanol.



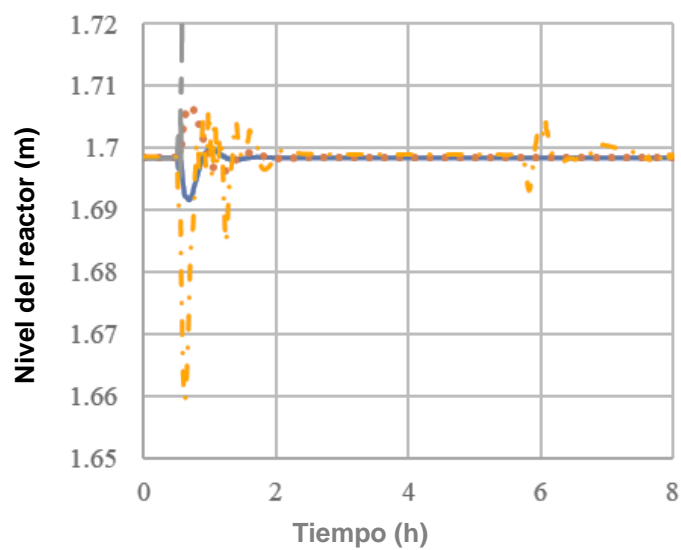
Anexo 1. 15.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Fracción molar de etanol.



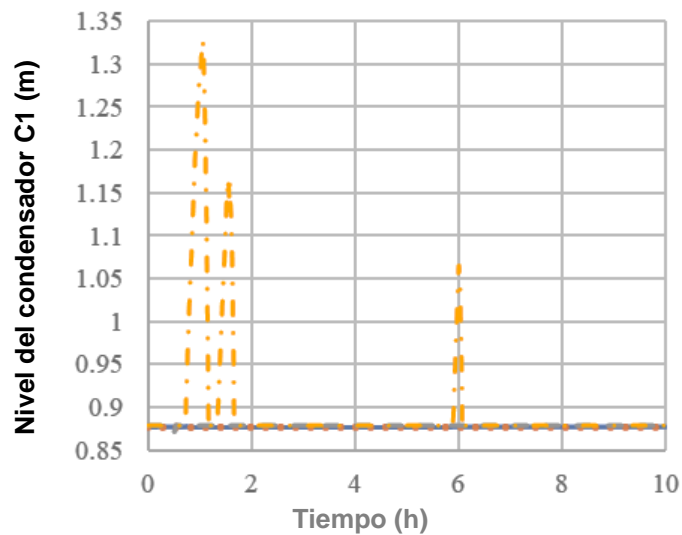
Anexo 1. 16.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Flujo molar de etanol (kmol/h).



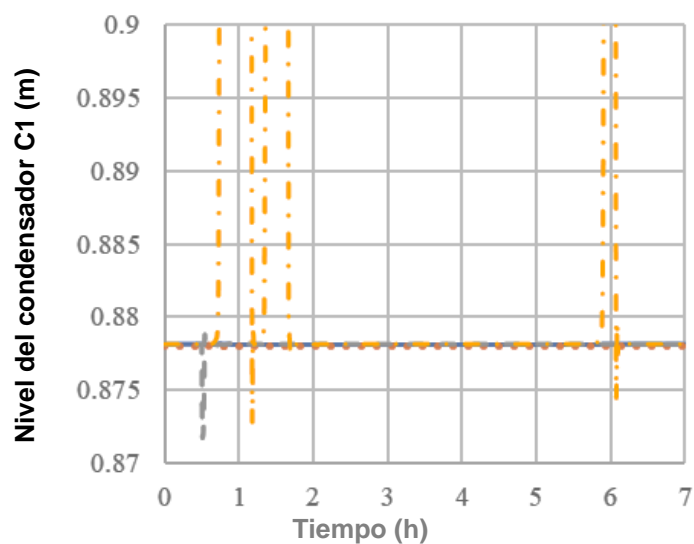
Anexo 1. 17.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-01.



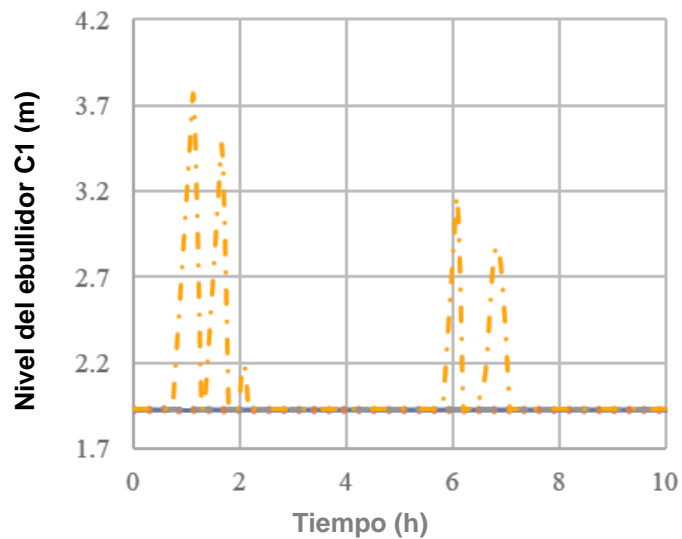
Anexo 1. 18.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-01



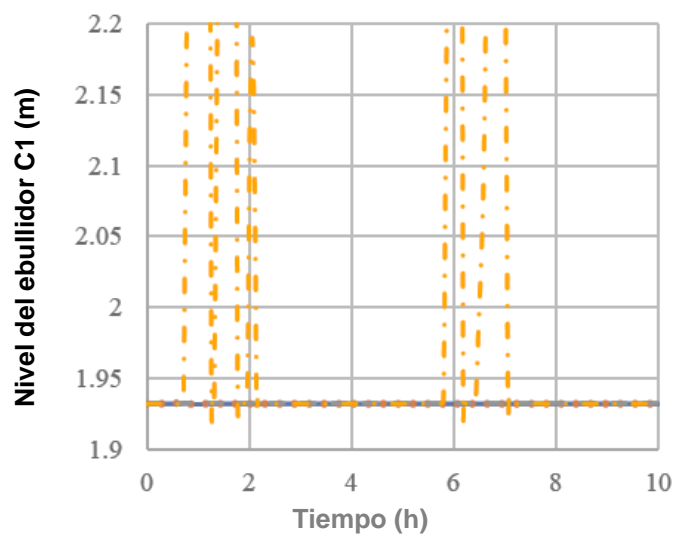
Anexo 1. 19.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-02.



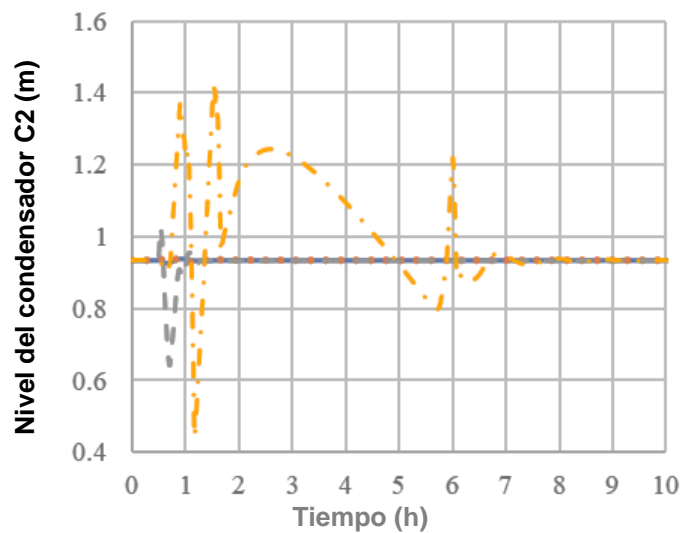
Anexo 1. 20.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-02.



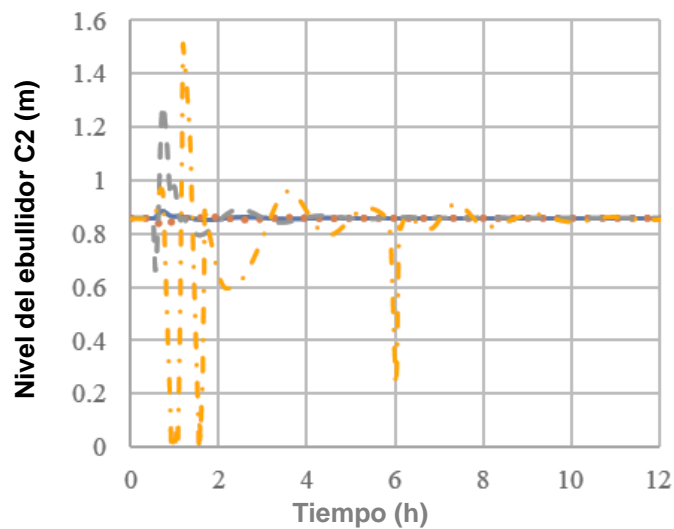
Anexo 1. 21.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-03.



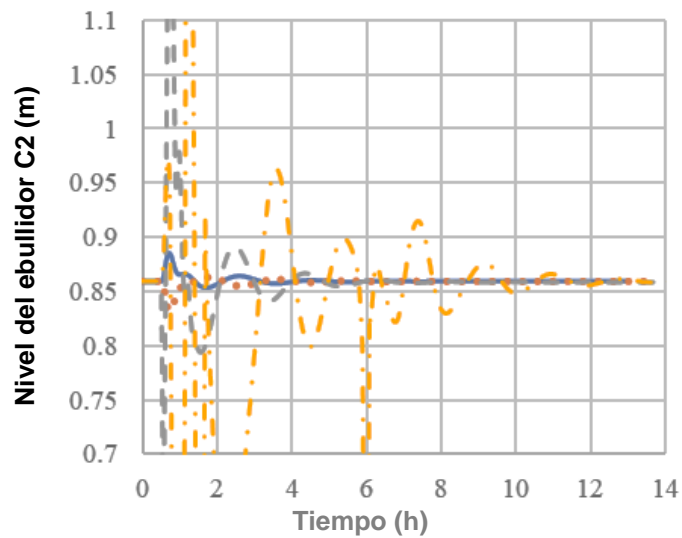
Anexo 1. 22.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-03.



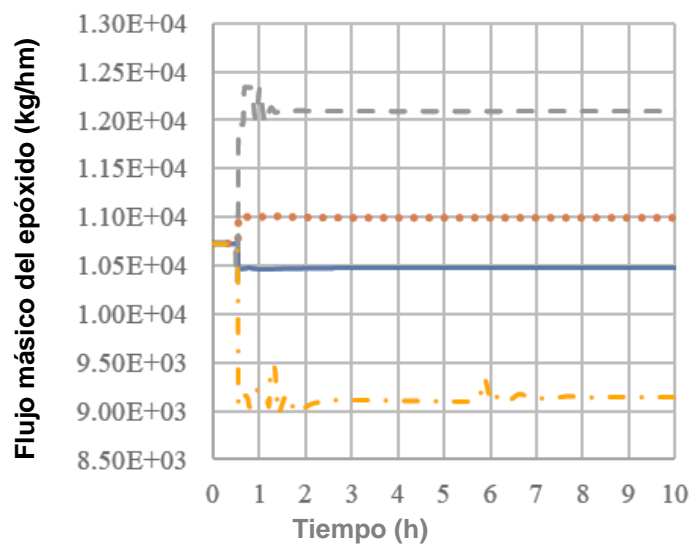
Anexo 1. 23.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-04.



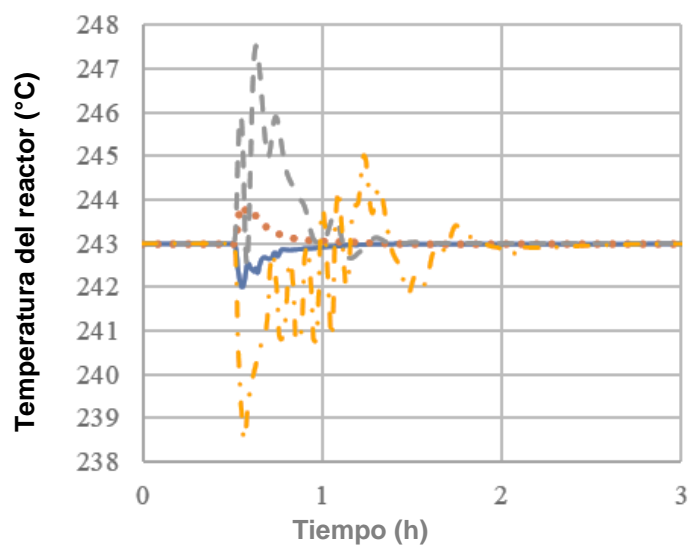
Anexo 1. 24.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-05.



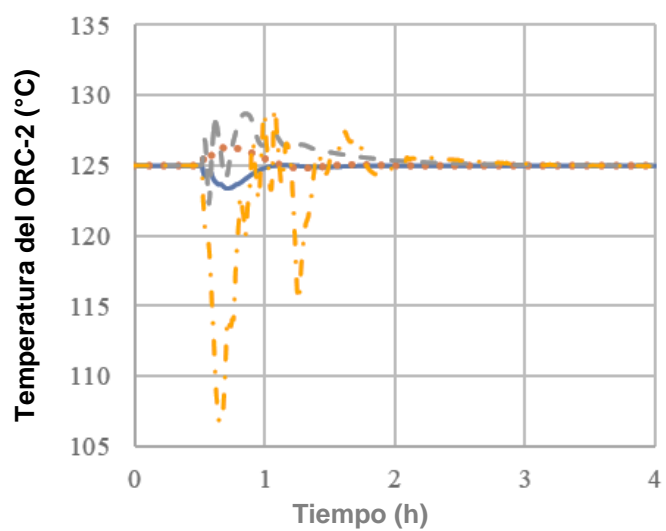
Anexo 1. 25.- Respuesta del sistema de control para RSP09604. Comportamiento de la variable de control de LC-05.



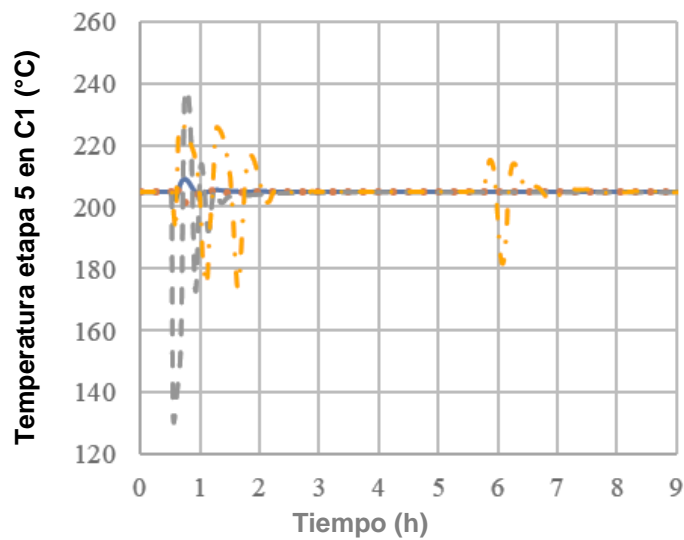
Anexo 1. 26.- Respuesta del sistema de control para RSP09604. Comportamiento de la variable de control de FC-02.



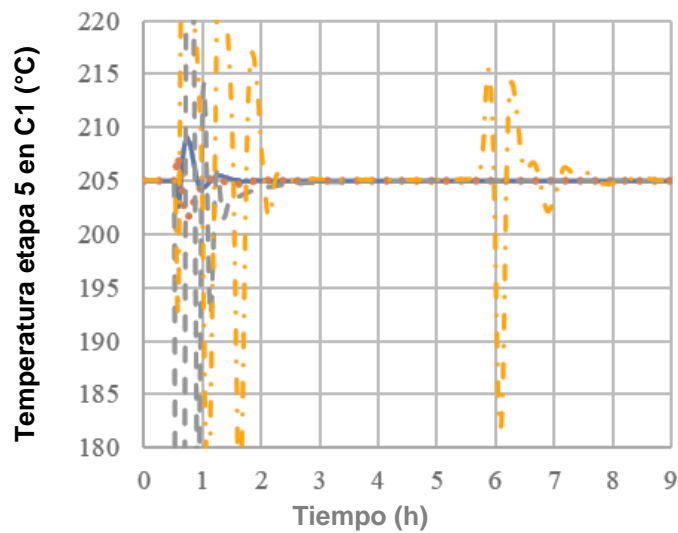
Anexo 1. 27.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-01.



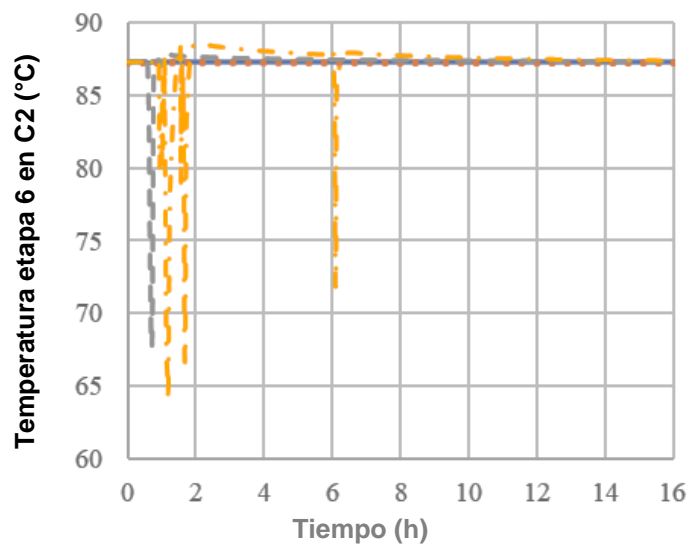
Anexo 1. 28.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-02.



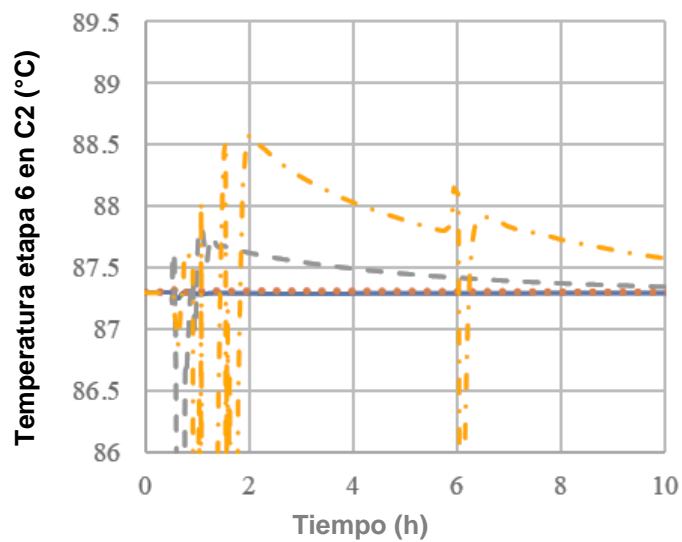
Anexo 1. 29.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-03.



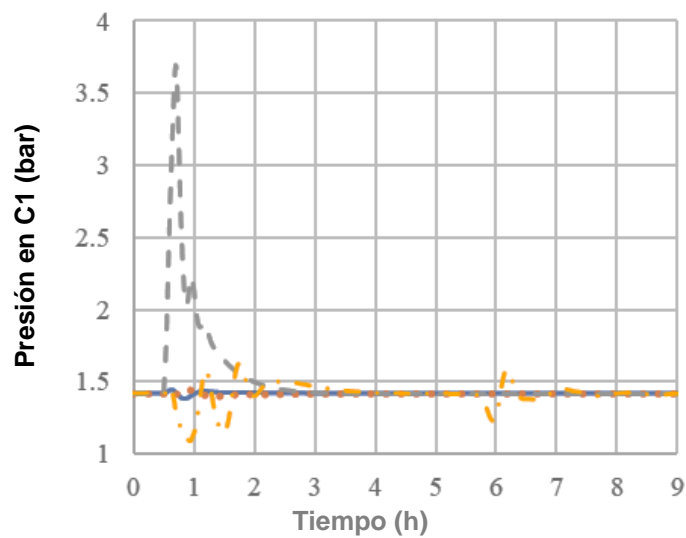
Anexo 1. 30.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-03.



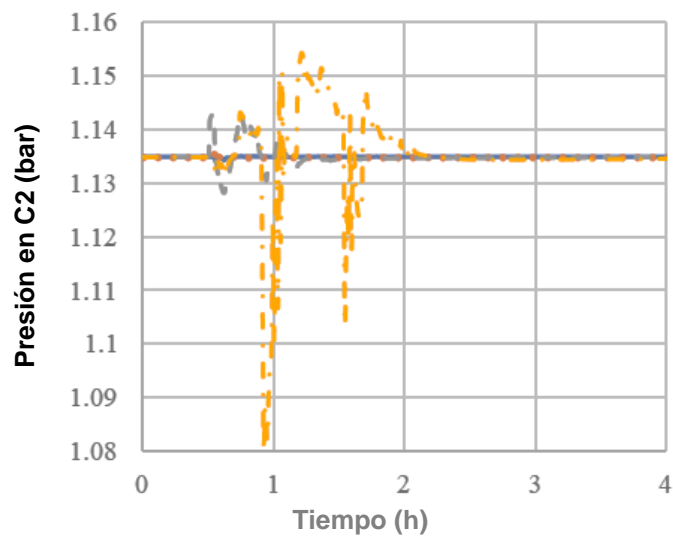
Anexo 1. 31.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-04.



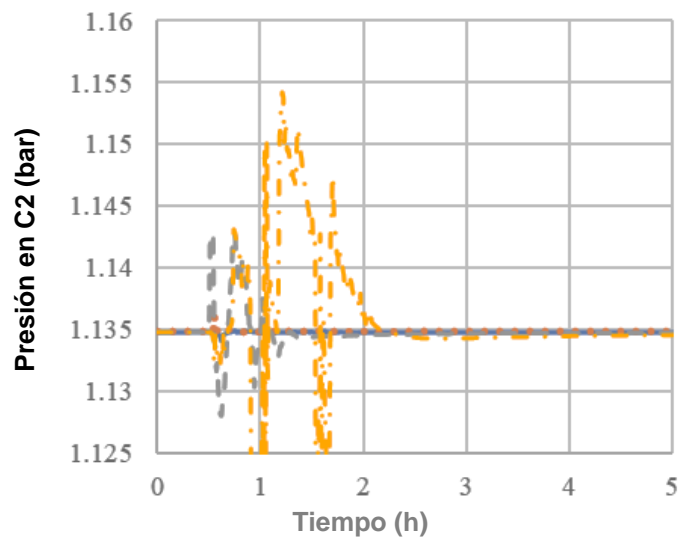
Anexo 1. 32.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-04.



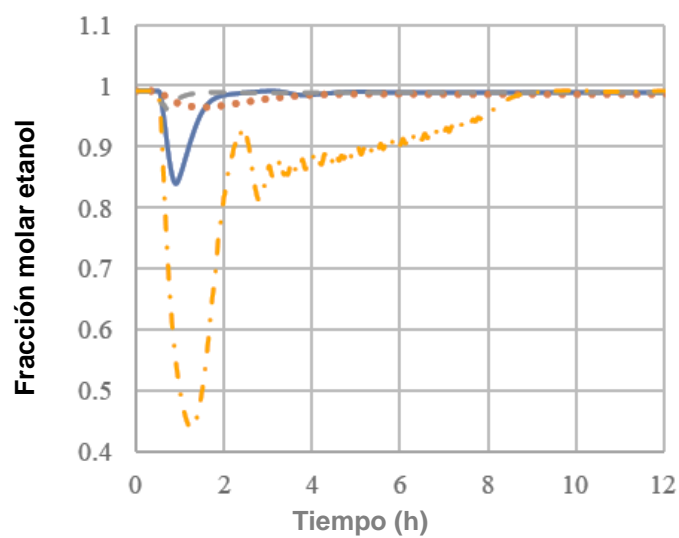
Anexo 1. 33.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-01.



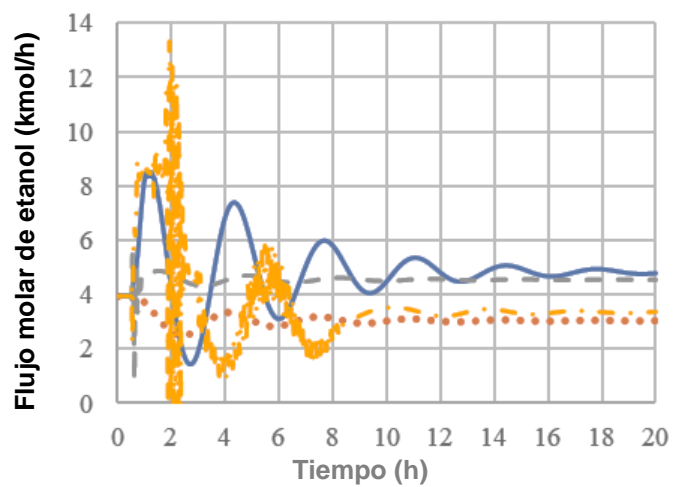
Anexo 1. 34.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-02.



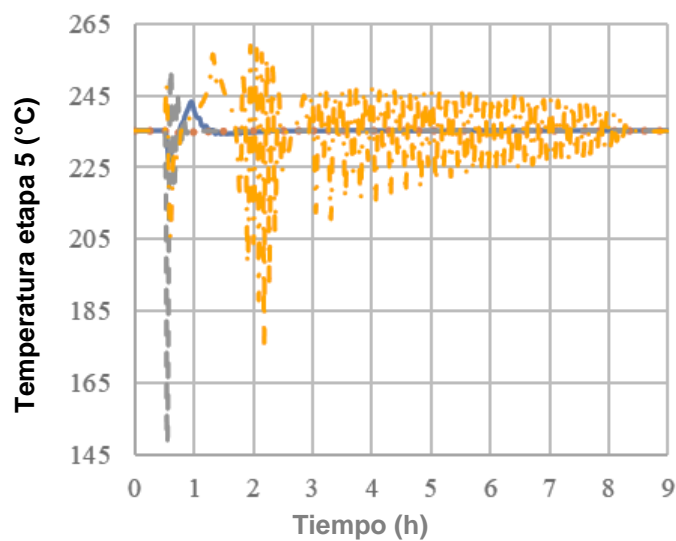
Anexo 1. 35.- Respuesta del sistema de control para RSPO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-02.



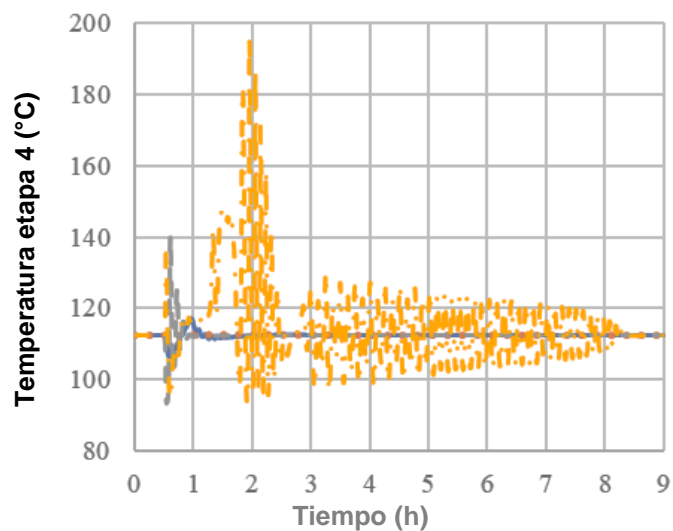
Anexo 1. 36.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Fracción molar de etanol.



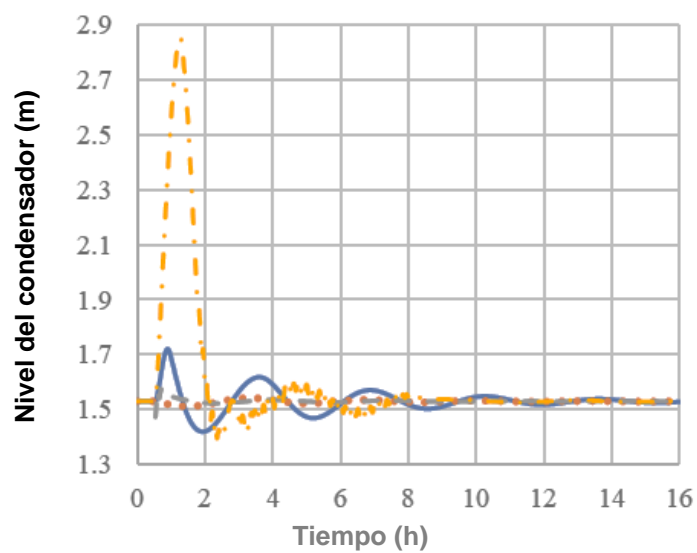
Anexo 1. 37.- Respuesta del sistema de control para RDEP9604. Flujo molar de etanol (kmol/h).



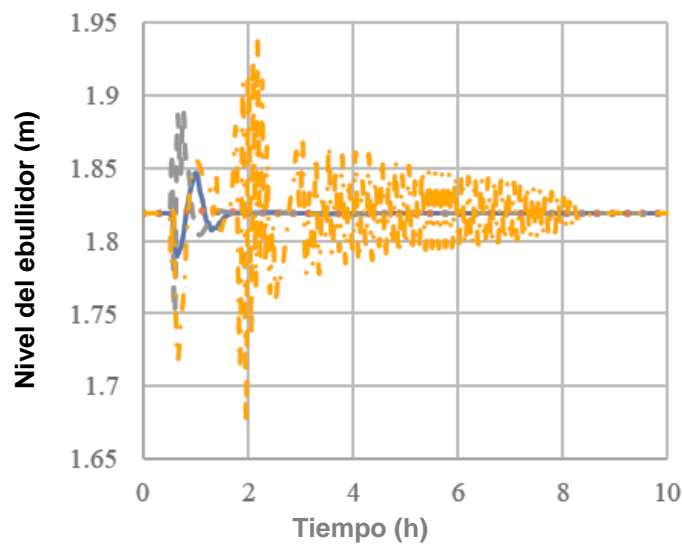
Anexo 1. 38.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-01.



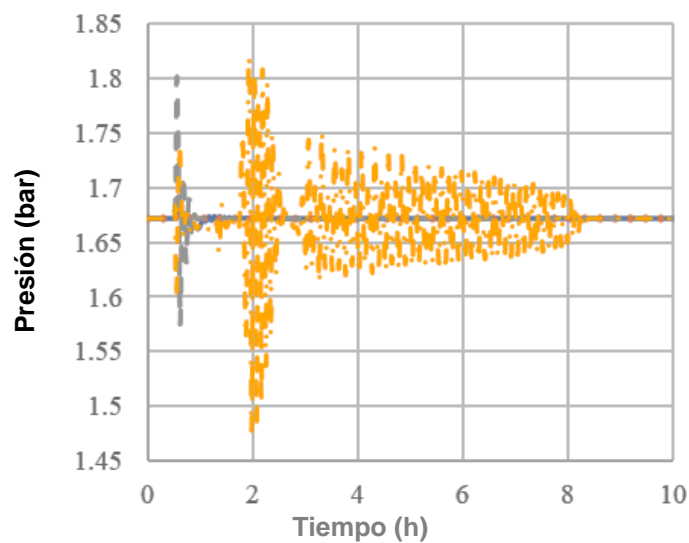
Anexo 1. 39.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-02.



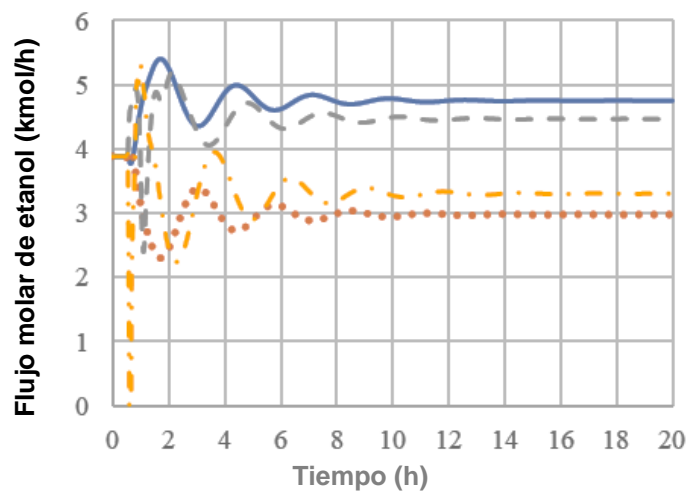
Anexo 1. 40.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-01.



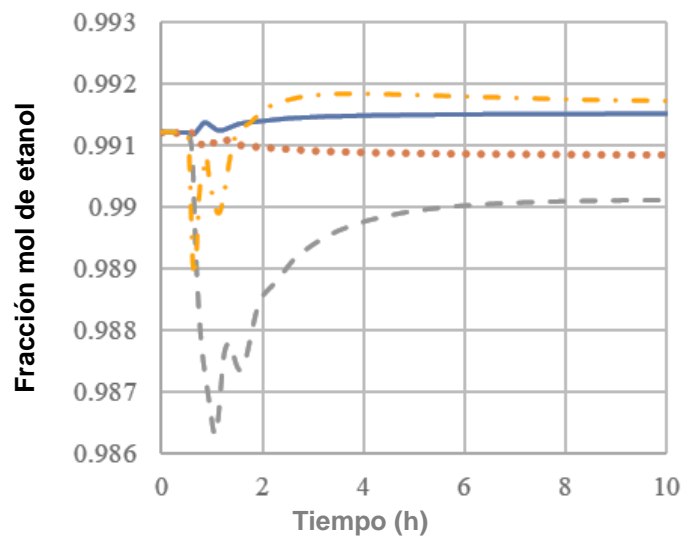
Anexo 1. 41.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-02.



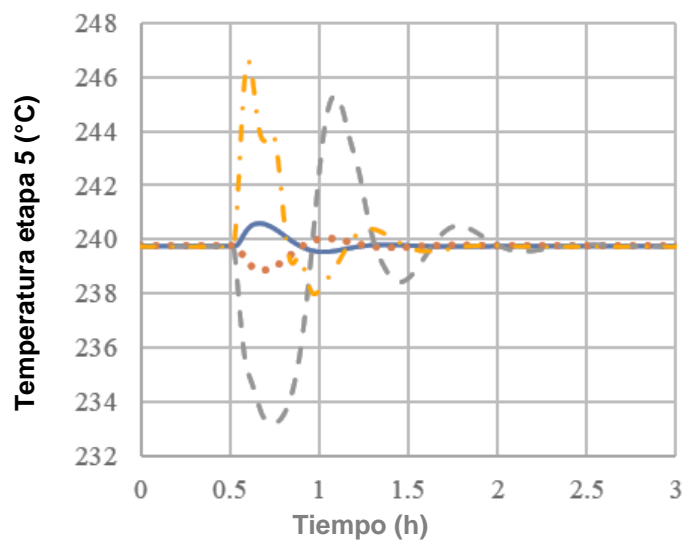
Anexo 1. 42.- Respuesta del sistema de control para RDEO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-01.



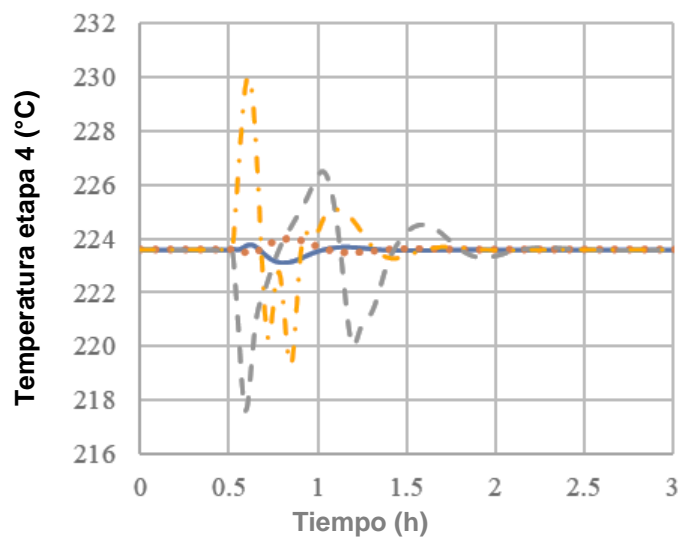
Anexo 1. 43.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Flujo molar de etanol (kmol/h).



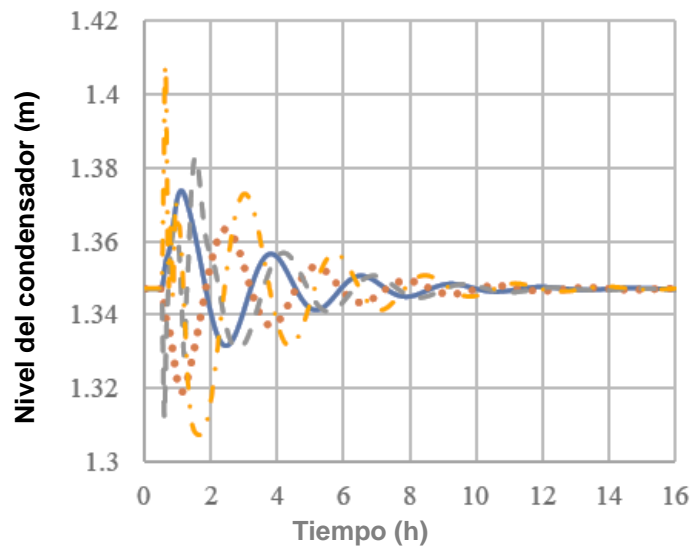
Anexo 1. 44.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Fracción molar de etanol.



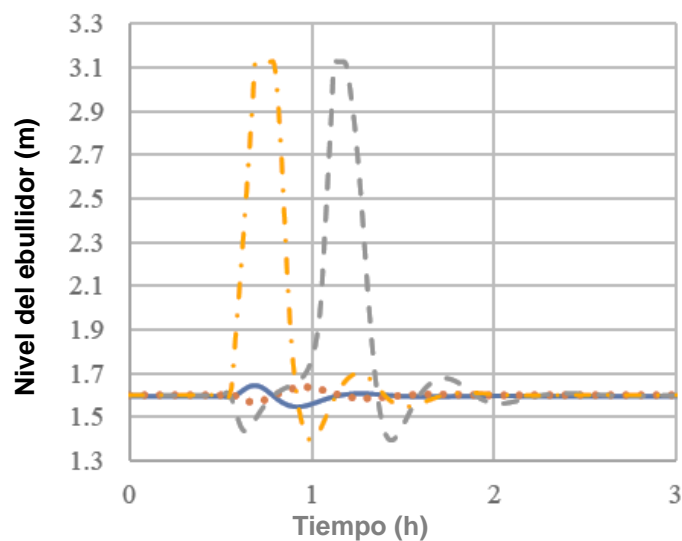
Anexo 1. 45.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-01.



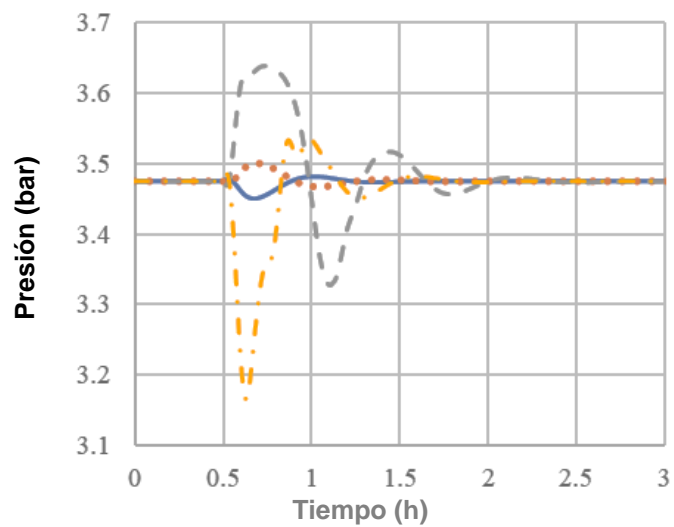
Anexo 1. 46.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Comportamiento de la variable de control de TC-02.



Anexo 1. 47.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-01.



Anexo 1. 48.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Comportamiento de la variable de control de LC-02.



Anexo 1. 49.- Respuesta del sistema de control para RDPO9604. Comportamiento de la variable de control de PC-01.