



UNIVERSIDAD
DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

“Optimización multi-objetivo enfocada en la integración del diseño y control en secuencias intensificadas para la purificación de ácido levulínico.”

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA
(INTEGRACIÓN DE PROCESOS)

Presenta:

I.Q.Heriberto Alcocer García

Guanajuato, Guanajuato, Marzo del 2018

Declaratoria:

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

“Optimización multi-objetivo enfocada en la integración del diseño y control en secuencias intensificadas para la purificación de ácido levulínico.”

Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández
Director de tesis

Dr. Oscar Andrés Prado Rubio
Co-director de tesis

Dr. Eduardo Sánchez Ramírez
Co-director de tesis

Dr. Juan José Quiroz Ramírez
Co-director de tesis

Miembros del Jurado del Examen Titulación para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química con el trabajo titulado:

“Optimización multi-objetivo enfocada en la integración del diseño y control en secuencias intensificadas para la purificación de ácido levulínico.”

SINODALES:

Presidente.

Dr. Salvador Hernández Castro

Secretario.

Dr. Fernando Israel Gómez Castro

Vocal.

Dr. Fabricio Omar Barroso Muñoz

Suplente.

Dr. Zeferino Gamiño Arrollo

“Optimización multi-objetivo enfocada en la integración del diseño y control en secuencias intensificadas para la purificación de ácido levulínico.”

Presenta: Heriberto Alcocer García

Asesor: Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández

0.1. Resumen

El ácido levulínico (AL) producido a través de la hidrólisis ácida, ha atraído el interés de los grupos de investigación al ser materia prima para la producción de gran número de productos químicos. Estudios recientes han propuesto métodos alternativos para separar y purificar el ácido levulínico de la corriente diluida obtenida de la hidrólisis. Estas alternativas ofrecen ahorros energéticos y económicos. Sin embargo, pocos estudios han analizado la parte ambiental y las propiedades de control que involucra la separación de la mezcla furfural, ácido levulínico, ácido fórmico y agua. Por tanto, en este trabajo de tesis se propuso una metodología que conjunta el diseño y la evaluación del control de alternativas intensificadas para la separación de esta mezcla. Los diseños fueron optimizados utilizando el método de evolución diferencial con lista Tabú, tomando como funciones objetivo: el costo total anual y el Eco-indicador99, seguido de un análisis de controlabilidad utilizando los índices: matriz de ganancias relativas, número de condición y un índice de sensibilidad. Este análisis fue extendido a varios procesos de destilación híbridos, incluidos los convencionales, pared divisoria con decantador, pared divisoria con decantador y acoplamiento térmico y doble pared.

Los resultados de las optimizaciones indicaron que los esquemas de pared divisoria y decantador presentan los mejores resultados, ya que el incremento de los flujos internos de la columna de doble pared y la columna de pared divisoria con acoplamiento térmico, causó que se incrementaran los valores del costo total anual y Eco-indicador99. Además, a través del análisis del control se pudieron obtener directrices entre la matriz de ganancias relativas y el número de condición, ya que los diseños que presentaron menores valores de número de condición total son los que presentan una estructura de control estable en todo el rango de frecuencia estudiado.

Realizando un análisis de todos los criterios, se obtiene que el diseño B3 que consta de una columna de pared divisoria con decantador, es el mejor diseño de los estudiados, ya que presenta los menores valores en costo total anual, Eco-indicador99, número de condición total, índice de sensibilidad y muestra una estructura de control estable a través del estudio del RGA.

Dedicatoria:

Tus bendiciones son mi fortaleza
tu enseñanza un estandarte,
tu doctrina el decálogo
que me impulsan en el camino;
y donde quiera que vaya
me cobijarán tus sentimientos
abrigándome de las inclemencias
al refugiarme en tu corazón...

¡Te amo papá!
(*Noe*)

Por la mujer que me enseñó de niño
lo que vale el cariño
exquisito, profundo y verdadero;
por la mujer que me arrulló en sus brazos
y que me dio en pedazos,
uno por uno, el corazón entero.

¡Por mi Madre!
(*Guillermo Aguirre y Fierro*)

Agradecimientos

A Dios por cuidar cada uno de mis pasos en este trayecto de mi vida.

A mis padres y hermanos por apoyarme y amarme.

A mis amigos Rojo, Chuy, Fer, Rodo, Marco, Alan, Maik, Powers, Beto, Melo, Nico, Chely, Lilo, Anita, Gabo, Lara y Sam por hacer más ligera la carga del día día.

A mis colombianos favoritos Iván, Paula, Sara, Jeison, don Oscar, la profe Nancy; por adoptarme el tiempo que estuve con ustedes y siempre tener una sonrisa para mí. En especial a Iván por su amistad y tiempo, gracias parcerero.

Al grupo de trabajo: Lalo, César, JJ, Gabo, Daniel por sus malos chistes, sus valiosos consejos y su enorme apoyo.

A Marce por tener el don de alegrarme a cientos de kilómetros y hacerme compañía sin estar conmigo.

A César Ramírez Márquez, por siempre tener una palabra de aliento, un consejo, brindarme su apoyo y sobre todo por compartir su experiencia conmigo.

Al Dr. Juan José Quiroz Ramírez, por su apoyo, consejos y conocimientos.

Al Dr. Eduardo Sánchez Ramírez, por el compromiso mostrado durante el desarrollo de este proyecto, apoyarme en los momentos difíciles y por su amistad.

Al Dr. Oscar Andrés Prado Rubio, por los conocimientos brindados, la hospitalidad durante mi estancia de investigación, por mostrarme que la dedicación y la constancia pueden quebrantar los temores.

En forma especial quiero agradecer al Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández por haberme aceptado para realizar este trabajo de tesis bajo su dirección y asesoría. Por su conocimiento, tiempo, dedicación, apoyo y confianza, durante estos años de trabajo.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| 0.1. Resumen | 4 |
| Lista de Figuras | 8 |
| Lista de Tablas | 10 |
| 1. Introducción | 13 |
| 1.1. Justificación | 17 |
| 1.2. Hipótesis | 18 |
| 1.3. Objetivos | 18 |
| 1.3.1. Objetivo general | 18 |
| 1.3.2. Objetivos específicos | 18 |
| 2. Optimización | 19 |
| 2.1. Resumen | 19 |
| 2.2. Introducción | 20 |
| 2.3. Caso de estudio | 21 |
| 2.3.1. Mezcla a separar. | 24 |
| 2.4. Evolución diferencial y lista Tabú. | 26 |
| 2.5. Problema de optimización | 30 |
| 2.5.1. Objetivo económico | 30 |
| 2.5.2. Objetivo Ambiental. | 30 |
| 2.6. Metodología | 31 |
| 2.6.1. Implementación del DETL | 31 |
| 2.7. Resultados | 36 |
| 2.7.1. Secuencia convencional | 36 |
| 2.7.2. Secuencia con columna de pared divisoria y decantador. | 38 |
| 2.7.3. Secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico. | 39 |
| 2.7.4. Secuencia con columna de doble pared divisoria. | 41 |
| 2.8. Análisis de resultados general. | 44 |
| 2.9. Conclusiones | 47 |

| | |
|---|---------------|
| 3. Control | 48 |
| 3.1. Resumen | 48 |
| 3.2. Introducción | 49 |
| 3.2.1. RGA | 49 |
| 3.2.2. Número de condición | 50 |
| 3.2.3. Índice de sensibilidad | 51 |
| 3.3. Metodología | 52 |
| 3.3.1. Metodología número de condición y RGA | 52 |
| 3.3.2. Metodología Índice de sensibilidad | 58 |
| 3.4. Resultados | 59 |
| 3.4.1. Generalidades | 59 |
| 3.4.2. Resultados de secuencia convencional | 60 |
| 3.4.3. Resultados de secuencia con columna de pared divisoria y decantador. | 66 |
| 3.4.4. Resultados de secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico | 72 |
| 3.4.5. Resultados de secuencia con columna de doble pared divisoria | 78 |
| 3.5. Análisis de resultados de índices de operabilidad. | 81 |
| 3.6. Conclusiones | 83 |
| 3.7. Trabajo Futuro | 84 |
| Bibliografía | 91 |
| Apéndices | I |
| A. Algoritmo para cálculo de NC y RGA | I |
| B. Algoritmo para cálculo de IS | XI |
| C. Metodología para exportar diseños de aspen plus en estado estacionario a estado dinámico | XIII |
| C.1. Solución de warnings | XIV |
| D. Funciones de transferencia en el dominio de laplace | XV |
| E. Funciones de transferencia en el dominio del tiempo | XVII |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| 1-1. Conversión esquemática de los principales constituyentes de la biomasa durante la conversión directa de lignocelulosa en ácido levulínico, (adaptada de Schmidt et al. (2017)). | 14 |
| 1-2. Diagrama de flujo esquemático del concepto de biorrefinería considerado para la producción de LA a partir de biomasa lignocelulósica, (adaptada de Schmidt et al. (2017)). | 15 |
| 1-3. Azeótropos de la mezcla. | 15 |
| 1-4. Esquemas para la separación de ácido levulínico. | 16 |
| 2-1. Secuencia convencional. | 22 |
| 2-2. Secuencia con pared divisoria y decantador | 22 |
| 2-3. Procedimiento para obtener secuencia con pared divisoria y acoplamiento térmico. | 23 |
| 2-4. Procedimiento para obtener la Secuencia de doble pared divisoria. | 24 |
| 2-5. Componentes de la mezcla a separar. | 25 |
| 2-6. Esquemas del DE. | 27 |
| 2-7. Esquema del DETL, (adaptado de Ponsich & Coello (2013)). | 28 |
| 2-8. Frente de Pareto de un problema de minimización de dos funciones objetivo. (adaptado de Lopez et al. (2013)). | 29 |
| 2-9. Metodología para optimización. | 32 |
| 2-10.Frente de Pareto de la secuencia convencional. | 36 |
| 2-11.Resultados de la aproximación mediante SPLINETOOL. | 37 |
| 2-12.Frente de Pareto de la secuencia de pared divisoria con decantador y determinación de la zona optima. | 38 |
| 2-13.Frente de Pareto de la secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico. | 40 |
| 2-14.Resultados de la aproximación mediante SPLINETOOL. | 40 |
| 2-15.Frente de Pareto de la secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico. | 42 |
| 2-16.Gráfico de Pareto superpuesto de los diseños optimizados de configuraciones de destilación. | 44 |

| | |
|---|----|
| 3-1. Metodología para el índices de operabilidad. | 53 |
| 3-2. Ejemplo de Número de condición vs frecuencia | 59 |
| 3-3. Diseños seleccionados y sección estudiada de la configuración convencional. . | 60 |
| 3-4. Número de condición total secuencia convencional. | 61 |
| 3-5. Resultados índice de sensibilidad | 64 |
| 3-6. Diseños seleccionados y sección estudiada de la secuencia con columna de pared divisoria y decantador. | 66 |
| 3-7. Número de condición secuencia con columna de pared divisoria y decantador. | 67 |
| 3-8. Resultados índice de sensibilidad. | 70 |
| 3-9. Diseños seleccionados y sección estudiada de la secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico. | 72 |
| 3-10. Número de condición secuencia con columna de pared divisoria y acoplamiento térmico. | 73 |
| 3-11. Resultados índice de sensibilidad | 75 |
| 3-12. Diseños analizados de secuencia con columna de doble pared divisoria. | 78 |

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| 1-1. Aplicaciones relevantes del ácido levulínico(Bozell et al. 2000). | 13 |
| 2-1. Condiciones de la mezcla de alimentación | 25 |
| 2-2. Variables de decisión utilizadas en la optimización global de todos los esquemas propuestos | 33 |
| 2-3. Ecoindicadores unitarios usados en la solución del problema. | 34 |
| 2-4. Parámetros de diseños seleccionados del esquema convencional. | 37 |
| 2-5. Parámetros de diseños seleccionados del esquema con columna de pared divisoria. | 39 |
| 2-6. Parámetros de diseños del esquema con columna de pared divisoria y acoplamiento térmico. | 41 |
| 2-7. Parámetros de diseños del esquema con columna de doble pared divisoria. . . | 43 |
| 2-8. Parametros de los mejores diseños de cada pareto. | 45 |
| 2-9. Comparación entre los diseños considerados como optimo en cada esquema. . | 46 |
| 3-1. Arreglo LV y cruzado en RGA. | 60 |
| 3-2. Resultados de número de condición total diseño convencional. | 61 |
| 3-3. Suma de diámetros de columnas de destilación del esquema convencional. . . | 61 |
| 3-4. Resultados del RGA para los diseños A1 y A2. | 62 |
| 3-5. Resultados del RGA para los diseños A3 y A4. | 62 |
| 3-6. Resultados del RGA para el diseño A5. | 63 |
| 3-7. Resultados índice de sensibilidad. | 63 |
| 3-8. Resultados de los tres índices esquema convencional | 64 |
| 3-9. Resultados RGA diseño A1 arreglo LV y arreglo cruzado. | 65 |
| 3-10.Número de condición A1 a diferentes arreglos de control. | 65 |
| 3-11.Número de condición total de la secuencia con columna de pared divisoria y decantador. | 67 |
| 3-12.Suma de diámetros de columnas de destilación y pared divisoria, y cantidad de extractante. | 67 |
| 3-13.Resultados del RGA para los diseños B1 y B2. | 68 |
| 3-14.Resultados del RGA para los diseños B3 y B4. | 68 |

| | |
|---|----|
| 3-15. Resultados del RGA para el diseño B5. | 69 |
| 3-16. Primer columna de destilación de secuencia con columna de pared divisoria y decantador. | 69 |
| 3-17. Resultados índice de sensibilidad. | 69 |
| 3-18. Resultados de los tres índices esquema con columna de pared divisoria y decantador | 70 |
| 3-19. Número de condición B4 a diferentes arreglos de control. | 70 |
| 3-20. Resultados de número de condición secuencia con columna de pared divisoria y acoplamiento térmico. | 72 |
| 3-21. Comparativa de número de platos, cantidad de extractante y diámetro. | 73 |
| 3-22. Resultados del RGA para los diseños C1 y C2. | 74 |
| 3-23. Resultados del RGA para los diseños C3 y C4. | 74 |
| 3-24. Resultados del RGA para el diseño C5. | 75 |
| 3-25. Resultados índice de sensibilidad. | 76 |
| 3-26. Vapor en acoplamiento térmico | 76 |
| 3-27. Resultados de los tres índices esquema con columna de pared divisoria y acoplamiento térmico. | 76 |
| 3-28. Número de condición total C4 a diferentes arreglos de control. | 76 |
| 3-29. Comparativa de diseños | 78 |
| 3-30. Resultados de número de condición secuencia con columna de doble pared divisoria. | 79 |
| 3-31. Resultados del RGA para los diseños D1 y D2. | 79 |
| 3-32. Resultados del RGA para los diseños D3 y D4. | 79 |
| 3-33. Resultados del RGA para el diseño D5. | 80 |
| 3-34. Influencia del extractante en el IS | 80 |
| 3-35. Resultados de los tres índices esquema con columna de doble pared divisoria | 80 |
| 3-36. Número de condición D5 a diferentes arreglos de control. | 81 |
| 3-37. Resultados de todos los diseños estudiados | 82 |

Capítulo 1

Introducción

El ácido levulínico (AL) es considerado dentro de los doce principales productos químicos provenientes de biomasa en términos de potencial de mercado, por su gran número de aplicaciones (Werpy et al. 2004). A pesar de su condición de producto químico especializado en un mercado relativamente pequeño de alto valor agregado (i.e. aproximadamente 1 millón libras/año a 4,00–6.00/lb) (Bozell et al. 2000), el ácido levulínico tiene un enorme potencial como materia prima económica para producir una gama de productos de importancia industrial como: reactivos quirales (Meyers et al. 1998), materiales biológicamente activos (Bitonti et al. 1999), polihidroxialcanoatos (Jang & Rogers 1996), polímeros (Aert et al. 1997, Taylor et al. 1994), iniciadores de polimerización (Lai 1991), compuestos anti-floculantes (Bush 1998), productos personales (Tsucha & Yoshida 1994), lubricantes (Adams et al. 1998), absorbentes (Raidel & Aschenbrenner 2005), tintas (Gundlach et al. 1998), recubrimientos (Nakazato & Konishi n.d.), electrónica (Oono et al. 1996), fotografía (Shimizu et al. 1996), baterías (Maekawa & Miyaki n.d.), síntesis de medicamentos (Hille 1996) e inhibidores de la corrosión (Phillips & Armstrong 1993), entre otros. Sus aplicaciones comerciales con mayor potencial de mercado se muestran en Tabla 1-1.

Tabla 1-1: Aplicaciones relevantes del ácido levulínico(Bozell et al. 2000).

| Producto | Uso | Mercado potencial para el 2020 (Millones de libras/año) |
|--|---------------------------|---|
| MTHF (Metiltetrahidrofurano) | Aditivo para combustibles | 10000-100000 |
| DALA (delta-amino ácido levulínico) | Herbicida biodegradable | 175-350 |
| Ácido difenólico | Plastificante | 35 |
| BDO (1,4-butanediol) | Monómero (poliuretano) | 200 |

El AL se obtiene a partir de la hidrolisis ácida de biomasa lignocelulósica, reconocida como uno de los recursos renovables más abundantes, económicos y que puede ser precursora de diversos productos entre ellos el LA, Figura 1-1.

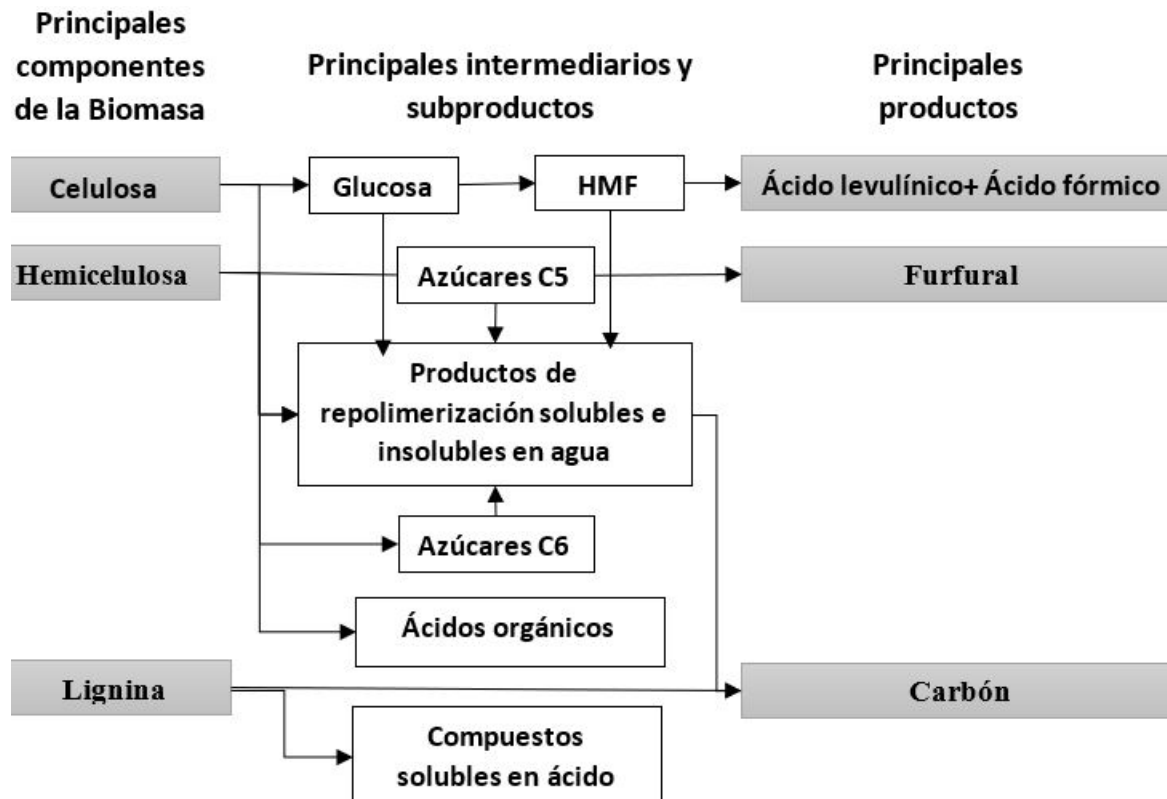


Figura 1-1: Conversión esquemática de los principales constituyentes de la biomasa durante la conversión directa de lignocelulosa en ácido levulínico, (adaptada de Schmidt et al. (2017)).

La biomasa lignocelulosa está compuesta en su mayoría de celulosa, hemicelulosa y lignina. Para poder transformarla a AL mediante un hidrolisis ácida se debe partir de glucosa, por tanto, primero es necesario un pretratamiento de la biomasa que incluye una hidrolisis térmica para eliminar la hemicelulosa y una hidrolisis enzimática para eliminar la lignina, Figura 1-2. La glucosa obtenida es sometida a una hidrolisis ácida y transformada en 5-hidroximetilfurfural (MHF), que es el intermediario para llegar al AL. (Schmidt et al. 2017).

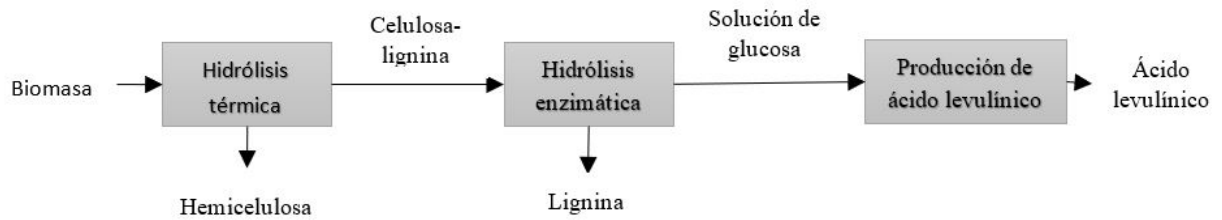


Figura 1-2: Diagrama de flujo esquemático del concepto de biorrefinería considerado para la producción de LA a partir de biomasa lignocelulósica, (adaptada de Schmidt et al. (2017)).

La composición de la mezcla obtenida de la hidrólisis ácida normalmente es: 1-5 % ácido fórmico, 1-5 % furfural, 3-8 % ácido levulínico y el resto de agua (Reunanen et al. 2013). La corriente diluida producto de la hidrólisis es posteriormente purificada usando una secuencia de extracción líquido-líquido y una secuencia de columnas de destilación. Esta separación no es trivial debido a que mezcla de componentes es muy diluida y presenta dos azeótropos heterogéneos: furfural-agua y ácido fórmico-agua, Figura 1-3.

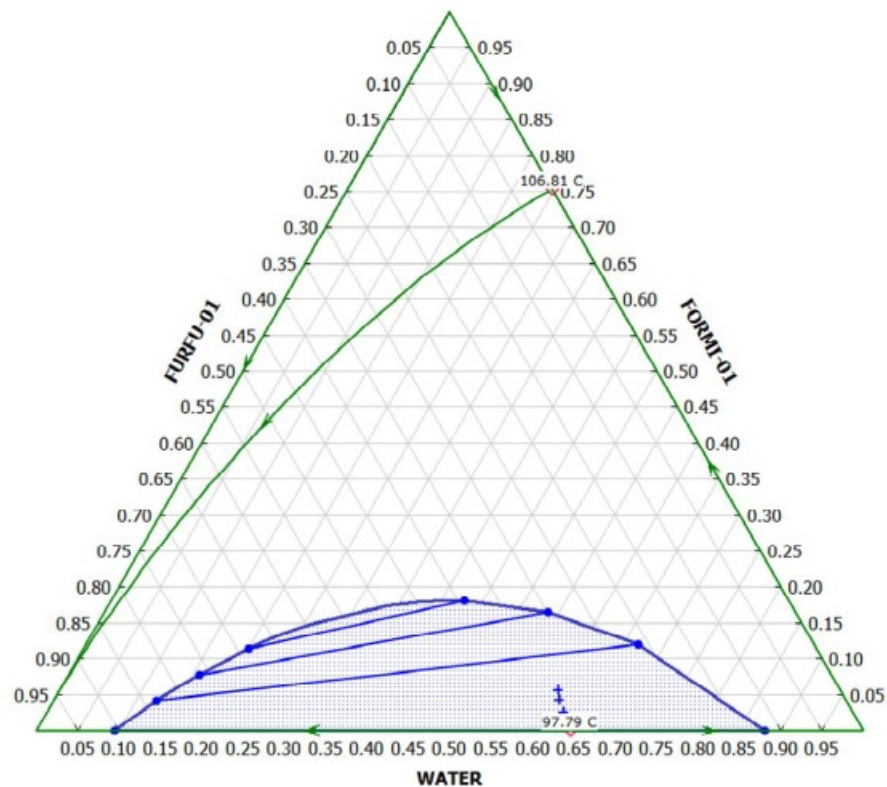


Figura 1-3: Azeótropos de la mezcla.

La complejidad de la separación y purificación del AL deriva del exceso de agua en la corriente resultante de la hidrólisis ácida, teniendo un impacto directamente en el costo del producto. Este problema puede ser atacado mediante dos sectores, estudiando nuevas formas de producción de AL que garanticen una corriente más concentrada y el estudio de nuevos sistemas de purificación que faciliten la separación y que a su vez permitan obtener un producto de menor costo. En este trabajo, los esfuerzos se enfocan solamente en la parte de separación y purificación, utilizando como corriente modelo la propuesta por Nhien 2010 con una concentración de 7% en peso de AL.

Dunlop & Wells (1957) fueron los primeros en proponer un esquema de separación, el cual consistía de una columna de extracción líquido-líquido, donde usaron el isobutil-metil -cetona como agente extractante, lo cual tenía como inconveniente el uso de un sistema externo de recuperación del solvente. Seibert (2010), propone un proceso para extraer AL y ácido fórmico de la hidrólisis ácida de la biomasa utilizando furfural como agente extractante, el proceso consta de una columna de extracción líquido - líquido y una serie de columnas de destilación, la ventaja de este proceso es el uso de furfural, uno de los productos, como disolvente, mostrando con ello un potencial en el ahorro de energía y en el impacto ambiental. Recientemente Nhien et al. (2016) realizó la primera propuesta de intensificación para la separación de AL, la cual consistía en una columna de extracción líquido-líquido, seguida de una columna convencional y una columna de pared divisoria con decantador. Todos los esquemas se muestran en la Figura 1-4.

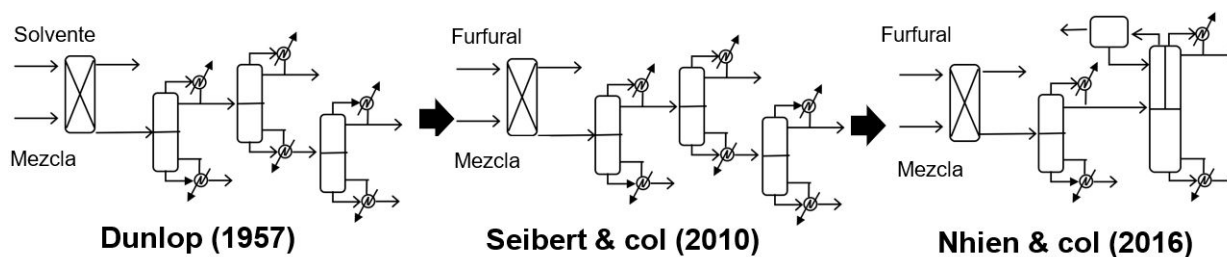


Figura 1-4: Esquemas para la separación de ácido levulínico.

Debido a el potencial del ácido levulínico dentro de una economía basada en aprovechamiento de residuos, es importante investigar formas alternativas de producción intensificada que disminuyan los costos de producción y sean capaces de tener un buen desempeño dinámico. El propósito de esta tesis es el uso de herramientas computacionales para proponer de manera sistemática esquemas de recuperación y concentración del ácido levulínico. De esta manera, se propusieron esquemas de intensificados mediante la utilización de acoplamiento térmico, columnas de pared divisoria, uso de decantadores e implementación de columnas con salidas laterales, para obtener una propuesta económica, ecológica y con un buen desempeño

dinámico para la obtención de ácido levulínico. Estos esquemas se optimizaron, utilizando el método de optimización híbrido estocástico de evolución diferencial con lista tabú (DETL), tomando como funciones objetivo el TAC y el eco-indicador 99. La metodología y resultados de la optimización son mostrados en el Capítulo 2.

Basándose en la naturaleza compleja de las tecnologías intensificadas, es relevante evaluar la operabilidad de los esquemas de separación durante el proceso de diseño (Nadendla & Venu Vinod 2011). Esto es importante debido a que pueden existir problemas de control por un diseño inadecuado o inflexible que genera restricciones dinámicas en el proceso. Como consecuencia, los controladores no garantizan un desempeño óptimo y el sistema no cumplirá los requerimientos de diseño (Malcolm et al. 2007). El estudio de la operabilidad de esquemas intensificados es complejo si la integración de procesos hace que perturbaciones puedan propagarse, haciendo que controladores locales sean insuficientes para controlar los inventarios (Faanes & Skogestad 1999). Esto se debe a que el comportamiento dinámico del sistema se caracteriza por una alta sensibilidad, cambios súbitos en las constantes de tiempo, multiplicidad de entrada y estados, referencias irrealizables, entre otras (Seborg et al. 2010, Prado-Rubio et al. 2012, Ricardez-Sandoval et al. 2010). Así que se propone dentro de este trabajo evaluar el comportamiento dinámico de los esquemas intensificados para la recuperación de ácido levulínico obtenidos de la optimización, con el fin de identificar limitaciones operacionales. Los índices tomados para la evaluación son: el matriz de ganancias relativas (RGA), el número de condición total (NCT) y un índice de sensibilidad (IS). La metodología y resultados del análisis de operabilidad son mostrados en el Capítulo 3. Como resultado de este estudio, se desea evaluar el balance entre las funciones objetivo de diseño con el desempeño dinámico del sistema. De esta manera, proponer estrategias para incorporar restricciones operacionales en el proceso de diseño de sistemas no convencionales. El análisis de estos resultados es mostrado en el Capítulo 4.

1.1. Justificación

Teniendo en cuenta el gran potencial de mercado del ácido levulínico y que los procesos de separación involucran un gran gasto energético, es clara la necesidad de realizar un análisis más amplio de configuraciones intensificadas que permitan ahorros de energía, logrando con ello la generación de un producto de menor costo. Dentro de estos sistemas intensificados se encuentran las secuencias de destilación térmicamente acopladas y las columnas de pared divisoria; estudios teóricos arrojan que estos sistemas intensificados favorecen a una reducción del consumo energético comparados con secuencias convencionales (Tedder & Rudd 1978, Glinos & Malone 1988, Carlberg & Westerberg 1989, Yeomans & Grossmann 2000, Rong & Kraslawski 2003). Sobre todo, el uso de columnas de pared divisoria (DWC), ya que desde su primera implementación industrial por Kaibel (1987) y a través de una revisión

exhaustiva de las contribuciones de 115 importantes publicaciones de DWC realizada por Dejanović et al. (2010), se reconoce su potencial de ahorro de energía y capital, siendo este alrededor del 30%. El ahorro en el costo capital resulta de la reducción de equipo (un solo equipo en lugar de dos en caso de la columna Petlyuk) (Calzon-McConville et al. 2006).

Por tanto, en este proyecto, se propone identificar esquemas de separación intensificados basados en las tecnologías antes mencionadas utilizando la optimización multi-objetivo y el análisis de operabilidad con el fin balancear los requerimientos antagónicos económicos, impacto ambiental y control.

1.2. Hipótesis

- Es posible generar diseños intensificados sustentables y de bajo costo de operación para sistemas de separación para la purificación de ácido levulínico.
- Es posible extender el entendimiento dinámico y de operabilidad de sistemas intensificados para la purificación del ácido levulínico a través de herramientas de simulación.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Estudiar el comportamiento dinámico de diferentes esquemas de destilación intensificados para la purificación de ácido levulínico optimizados en su costo total anual de operación y en el eco-indicador 99.

1.3.2. Objetivos específicos

- Diseñar esquemas de separación para el ácido levulínico, contemplando la intensificación e integración de procesos.
- Implementar el algoritmo estocástico de optimización multi-objetivo de evolución diferencial con lista tabú a diferentes esquemas para la purificación de ácido levulínico.
- Estudiar el comportamiento dinámico de los esquemas de separación para la recuperación de ácido levulínico y evaluación de la operabilidad de los mismos.
- Comparar los resultados de optimización, para los diferentes procesos de separación a fin de determinar cuál es el mejor proceso en cuanto a costo, impacto ambiental y control.

Capítulo 2

Optmización

2.1. Resumen

El ácido levulínico (AL) se considera dentro de los doce químicos principales de la biomasa en términos de potencial económico debido a su gran número de aplicaciones. El ácido levulínico se obtiene de la hidrólisis ácida de la biomasa lignocelulósica utilizando ácido sulfúrico diluido. La corriente diluida como producto de hidrólisis se purifica adicionalmente usando una columna de extracción líquido-líquido seguida de una secuencia de columnas de destilación. Como consecuencia, el costo del proceso es alto y tiene limitaciones para su escalamiento a nivel industrial, utilizando esquemas de separación convencionales. Recientemente, se ha implementado un conjunto de diseños de separación, incluido el uso de decantadores y columnas intensificadas, lo que ha permitido reducir el costo del proceso. Sin embargo, estos estudios solo se han enfocado en la optimización del costo anual total (TAC), perdiendo de vista el impacto ambiental que generará el proceso. Por lo tanto, en este trabajo se estudian cuatro esquemas para la purificación AL, una secuencia de destilación convencional (A), una secuencia de columna de pared divisoria y decantador (B), una secuencia de columna de pared divisoria con un decantador y acoplamiento térmico (C) y una secuencia con columna de doble pared divisoria y decantador (D). Esos diseños fueron diseñados y optimizados bajo un riguroso proceso de optimización mediante un algoritmo estocástico híbrido multiobjetivo, evolución diferencial con lista tabú (DETL) teniendo en cuenta dos objetivos: 1) el TAC como criterio económico y 2) el Eco-indicador99 como índice ambiental. Los resultados indican que los diseños intensificados (usando pared divisoria) presentan mejores resultados, esto se refleja directamente en la disminución del consumo de energía.

2.2. Introducción

El uso de optimizadores matemáticos en la separación y purificación de ácido levulínico es un enfoque novedoso y aporta a los esfuerzos de investigaciones recientes para la purificación de ácido levulínico, ante la inminente demanda de este como materia prima.

Un problema de optimización es, en general, un problema de decisión. A partir del valor de una función, que se llama la función objetivo y que se diseña para cuantificar el rendimiento y medir la calidad de la decisión, se obtendrán valores para cierto número de variables, relacionadas entre sí mediante expresiones matemáticas, de manera que minimicen o maximicen esa función objetivo y, por lo general, teniendo en cuenta una serie de restricciones que limitan la elección de esos valores.

Para aplicar los conceptos matemáticos y técnicas numéricas necesarias de la teoría de optimización en problemas concretos de Ingeniería, es necesario definir previamente lo que se pretende optimizar. El enunciado general de un problema de programación matemática con restricciones podría ser **Ec.2.2-1**:

$$\begin{aligned}
 & \text{Optimizar : } f(x) \\
 & \text{Sujeta a : } h_i(x) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \\
 & \quad \quad \quad g_j(x) \leq 0 \quad j = 1, 2, \dots, l \\
 & \quad \quad \quad x \in \Omega
 \end{aligned}
 \tag{Ec.2.2-1}$$

donde $x^T = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ es el vector de las variables independientes, $f(x)$ es la función objetivo Ω^n (aunque puede ser cualquier espacio vectorial), $h_i(x)$ son funciones que representan las restricciones de igualdad mientras que $g_j(x)$ representa el conjunto de las restricciones de desigualdad (Espinosa-Paredes y Vazquez Rodriguez, 2016).

El planteamiento del problema de optimización multiobjetivo es similar al de optimización con un solo objetivo. El problema consiste en encontrar el vector solución \vec{x} que optimice, **Ec.2.2-2**:

$$\vec{f}(\vec{x}) = [f_1(\vec{x}), f_2(\vec{x}), \dots, f_k(\vec{x})]^T \quad x \in \Omega
 \tag{Ec.2.2-2}$$

Donde $\vec{f}(\vec{x})$ es el vector de funciones objetivo, compuesto por las funciones, k es el número de funciones objetivo y Ω el espacio de diseño factible, también llamado el espacio de decisión factible o delimitado por el conjunto de restricciones.

El problema puede o no tener restricciones. Sin embargo, el concepto de optimizar varias funciones simultáneamente no es tan simple como encontrar un óptimo para cada función, debido a que las funciones suelen estar en conflicto entre sí. De acuerdo con Marler y Arora

(2010), se llama optimización multiobjetivo (MOO) al proceso de optimizar de manera sistemática y simultánea una colección de funciones objetivo. Encontrar el óptimo, entonces, puede interpretarse como encontrar un buen compromiso entre todas las funciones objetivo del problema.

En cuanto a los métodos de optimización matemática, los deterministas y estocásticos se pueden utilizar para resolver problemas de dimensiones altas, no lineales con un espacio de búsqueda muy complejo. Los métodos deterministas, como la programación cuadrática secuencial (SQP), tienen la característica de requerir el cálculo de primera y/o segunda derivadas de orden de la función y/o limitaciones objetivas, que hacen que estos métodos no sean directamente aplicables a un problema no diferenciable o discontinuo. Otra desventaja de tales métodos es la gran dependencia de la solución inicial elegido en la búsqueda de la solución óptima (Costa et al. 2005, Deb 1999). Por otro lado, los métodos estocásticos, o métodos de búsqueda globales, como los algoritmos genéticos, tienen la ventaja de que no requiere la manipulación de la estructura matemática de la función y/o limitación objetiva y además no requieren un punto factible inicial (Jones 2006, Rezende et al. 2008). Los algoritmos genéticos son robustos y más potente en entornos difíciles donde el espacio de búsqueda suele ser grande, discontinuo, complejo y poco conocido. Como cualquier método de optimización estocástico, no están garantizados para encontrar la solución óptima global a un problema, pero en general son buenos para encontrar buenas soluciones aceptables (Mariano et al. 2010, Zhang et al. 2006). Tales características han aumentado la aplicación de los algoritmos genéticos en problemas de optimización (Bequette & Bequette 1998, Deb 1999, Grossmann & Biegler 2004, Zhang et al. 2006). La técnica de optimización con el algoritmo híbrido de Evolución Diferencial con Lista Tabú (DETL), ha demostrado ser capaz de resolver problemas complejos no lineales y potencialmente no convexos. Además, a través de un tiempo computacional razonable es totalmente factible encontrar soluciones bastante cercanas a la solución óptima (Srinivas & Rangaiah 2007).

Teniendo en cuenta que los esquemas de separación presentan modelos altamente no lineales, potencialmente no convexos y con grados de libertad, estos son sujetos a ser optimizados. Por tanto, en este trabajo se realiza una optimización estocástica multi-objetivo utilizando la técnica DETL, a 4 esquemas para la purificación de ácido levulínico, tomando como funciones objetivo: 1) el TAC como criterio económico y 2) el Eco-indicador 99 como índice ambiental.

2.3. Caso de estudio

En esta sección se presentan las configuraciones para la separación y purificación de AL propuestas para su optimización en TAC y Eco-indicador99. De cada una de las optimizaciones se elegirán varios diseños para su estudio de control, mostrado en el Capítulo 3. Las

configuraciones constan de un esquema convencional (a) y tres esquemas intensificados (b, c, d). La intensificación resulta de la reducción de equipos mediante la implementación de columnas de pared divisoria y el uso de acoplamientos térmicos.

a) Secuencia convencional. Está constituida por una columna de extracción líquido-líquido utilizando el furfural como agente extractante y tres columnas de destilación convencional, Figura 2-2. Es propuesta en base a lo reportado por Seibert (2010). Considerando este esquema, para tener un punto de comparación entre los esquemas convencionales e intensificados.

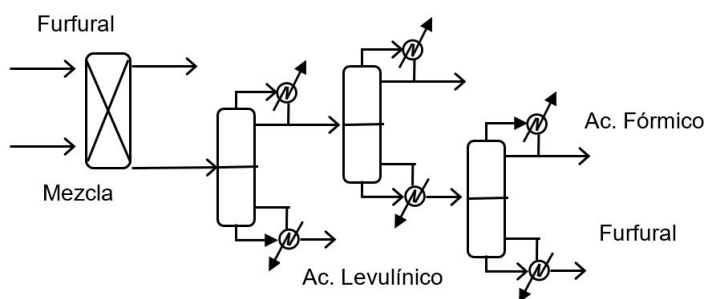


Figura 2-1: Secuencia convencional.

b) Secuencia con pared divisoria y decantador. Incluye columna de extracción líquido-líquido utilizando el furfural como agente extractante, columna de destilación convencional y una columna de pared divisoria con decantador. Es propuesta en base a el trabajo de Nhien et al. (2016), modificando el sistema externo de enfriamiento antes del decantador por un condensador total. Si bien este esquema ya ha sido estudiado, no ha sido diseñado bajo un método riguroso que incluya los objetivos sobre la contribución ambiental y control. Por lo que se retoma la propuesta para poder incluir estos objetivos.

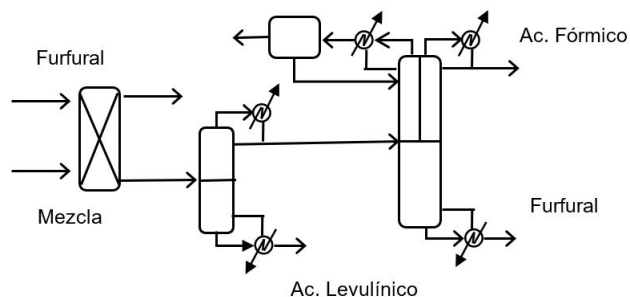


Figura 2-2: Secuencia con pared divisoria y decantador

c) **Secuencia con pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico.** Incluye una columna de extracción líquido-líquido, utilizando el furfural como agente extractante, además una columna de pared divisoria con decantador y finalmente una columna de destilación con acoplamiento térmico entre estas dos últimas. En este diseño se realiza un cambio entre la columna de pared divisoria y la columna de destilación final, respecto al diseño "b"(1), con el objetivo de reducir el contenido de agua desde una etapa temprana y así facilitar la separación de los azeótropos. Además, se propuso un acoplamiento térmico (2) entre las últimas columnas por la parte del rehervidor de la columna de pared divisoria (ver Figura 2-3), ya que diversos estudios (Sánchez-Ramírez et al. 2017, Errico et al. 2017, Duan et al. 2017, Gómez-Castro et al. 2008, Segovia-Hernández et al. 2007) reportan que el uso de reciclos en los sistemas de destilación favorece al ahorro energético y a su vez a las propiedades de control en sistemas de destilación.

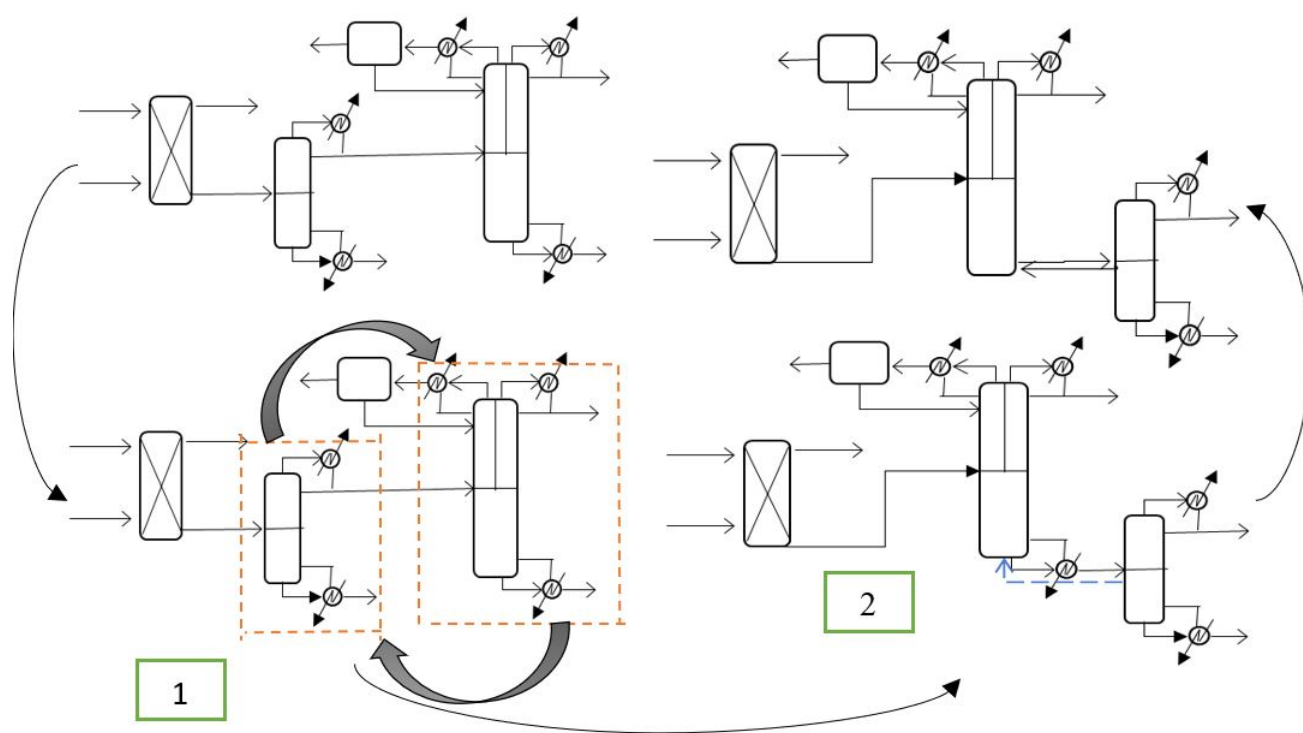


Figura 2-3: Procedimiento para obtener secuencia con pared divisoria y acoplamiento térmico.

d) **Secuencia de doble pared divisoria.** Incluye una columna de extracción líquido-líquido utilizando el furfural como agente extractante y una columna de doble pared divisoria con salidas laterales; este diseño se propuso en base al trabajo de Halvorsen et al. (2011), donde se presentan esquemas para la separación de mezclas cuaternarias, utilizando columnas de

varias paredes divisorias. Con este esquema se pretende aumentar el potencial de ahorro y energía, así como las mejoras de sus propiedades de control al incrementar el número de reciclos. Por lo que partiendo del diseño “c” se realiza la implementación de un acoplamiento térmico entre la columna de pared divisoria y la secuencia previamente acoplada, generando con ello el equivalente de una columna de doble pared divisoria, Figura 2-3.

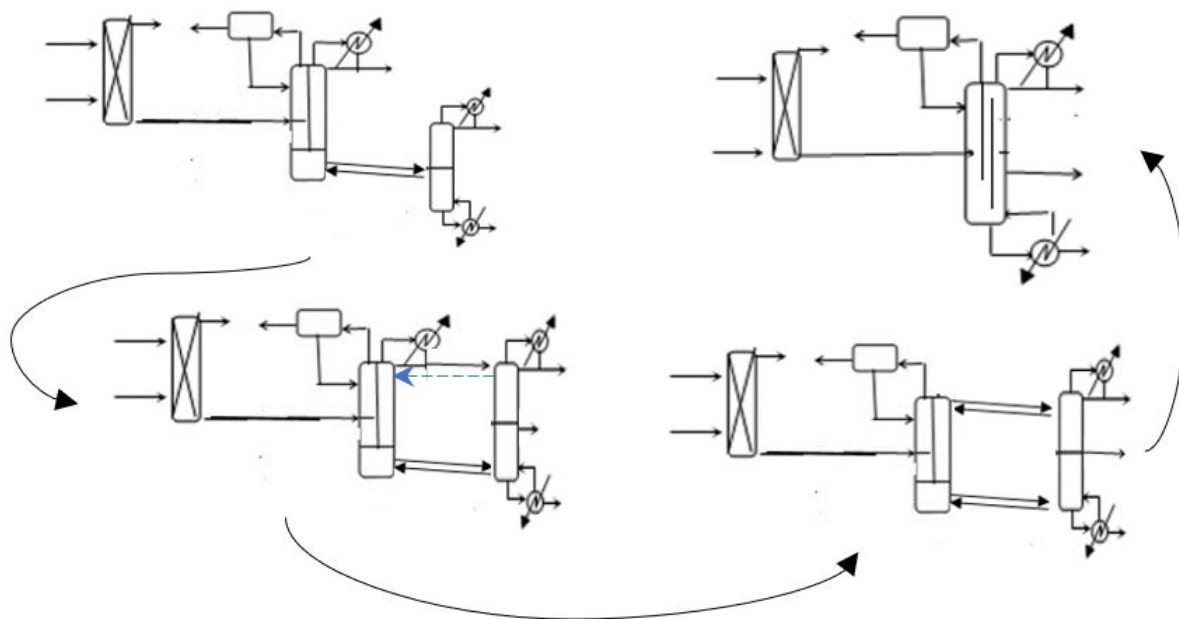


Figura 2-4: Procedimiento para obtener la Secuencia de doble pared divisoria.

El decantador utilizado en las configuraciones b, c y d, opero a condiciones atmosféricas a 1 atm y $25C^0$. Estas condiciones se establecieron mediante un análisis de sensibilidad, basado en que permitiera la separación correcta de nuestros componentes. Las condiciones fueron fijadas debido a que su variación provoca problemas de convergencia durante la optimización, generando que la simulación base se sufra un bypass y el algoritmo DETL diverja.

2.3.1. Mezcla a separar.

Los esquemas se simulan utilizando el simulador Aspen Plus V8.8. Los componentes de la mezcla a separar, (Figura 2-5), son: aldehídos, ácidos carboxílicos y agua, por lo que su naturaleza es polar (Wade et al. 2004).

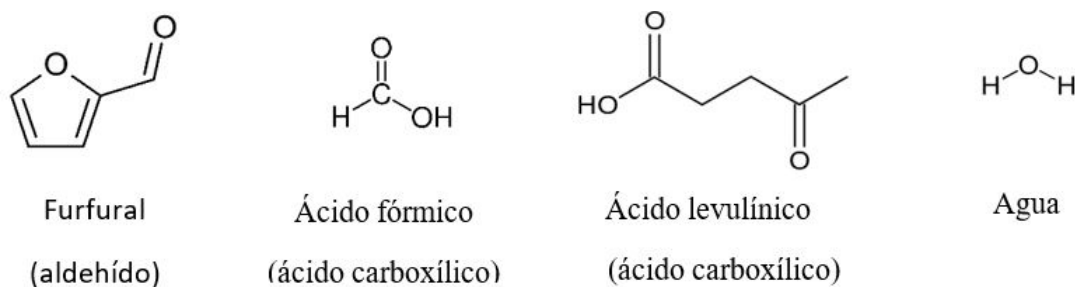


Figura 2-5: Componentes de la mezcla a separar.

Por tanto, considerando una mezcla polar, formación de azeótropos, presencia de ácidos carboxílicos y agua, el modelo termodinámico seleccionado para predecir el equilibrio líquido-vapor y vapor-líquido-líquido es el NRTL-HOC. Ya que el modelo NRTL predice el equilibrio líquido-vapor para mezclas polares y la ecuación de estado HOC predice de manera confiable la solvatación de compuestos polares y la dimerización en la fase de vapor que ocurre con mezclas que contienen ácidos carboxílicos (Al-Malah 2017). Los pares binarios de los parámetros de interacción para AL se estimaron utilizando el modelo UNIFAC.

Se considero una producción de 50 kilotoneladas por año en base a lo reportado por Hayes et al. (2008), donde se hace un estudio del proceso de producción de ácido levulínico, furfural y ácido fórmico. La corriente de alimentación se muestra en la Tabla 2-1:

Tabla 2-1: Condiciones de la mezcla de alimentación

| Componente | Composición másica (kg/kg %) |
|-----------------------------|------------------------------|
| Agua | 86 % |
| Ácido fórmico | 3 % |
| Ácido levulínico | 7 % |
| Furfural | 4 % |
| | |
| Temperatura ($^{\circ}C$) | 25 |
| Presión (atm) | 2 |
| Flujo (kg/hr) | 90000 |

Esta fue considerada en base del trabajo de Nhien et al. (2016). Tomando como restricciones las purezas en masa de los productos de interés: ácido levulínico 98 %, ácido fórmico 85 % y furfural 99.9 %. Las purezas del ácido levulínico y la del ácido fórmico fueron consideradas en base a su estándar en la industria (Hayes et al. 2008, Burke 2013) y la del furfural con el objetivo de reutilizarlo en el proceso como agente extractante. La corriente de furfural que entra al proceso como agente extractante se consideró como variable de la optimización.

2.4. Evolución diferencial y lista Tabú.

Evolución Diferencial (DE), es un método de optimización estocástica global que tiene sus bases en la teoría de la selección natural de Darwin. Una peculiaridad de este algoritmo es la manera en que los individuos son generados, por lo que se le ha llegado a denominar como algoritmo de evolución artificial. Este proceso de generación de individuos (soluciones al problema de optimización) viene representado por la mutación, cruzamiento y la selección. DE ha tenido importantes aplicaciones en distintos campos donde se puede resaltar: el diseño en ingeniería (Lampinen & Zelinka 1999, Rogalsky & Derksen 2000), el control de procesos (Wang & Chen 2011) entre otros ejemplos de aplicación.

Las principales etapas iterativas del DE clásico se presentan esquemáticamente en la figura 2-6, junto con una breve explicación de las etapas características de este método. Población inicial: Inicialización aleatoria Mutación: Selección de tres vectores diferentes aleatoriamente (individuos de la población) y generación de un vector mutante mediante la Ec.2.4-3 (expresión de diferenciación), donde la diferencia entre los vectores define la dirección y magnitud del tamaño de paso de búsqueda. F es un parámetro de control y representa un vector de referencia. Esta diferencia estará cambiando a lo largo de la optimización, es decir, es auto adaptable.

$$X_{mutant} = X_3 + F(X_2 - X_1) \quad (\text{Ec.2.4-3})$$

Cruzamiento: Creación de un vector de juicio con cierta probabilidad de que cada uno de sus valores provenga ya sea de un vector mutante o de un vector objetivo (otro vector de referencia de la población). Dicha probabilidad Cr, constituye otro parámetro de control del método. Selección: El vector objetivo o el vector de juicio es escogido de acuerdo al valor de su función objetivo para la siguiente generación.

La mutación, cruzamiento y selección se realizan para cada vector en cada generación con la finalidad de generar mayor aleatoriedad en la selección de los individuos. Los parámetros de control del DE son: el tamaño de población (Np), factor de mutación o de diferenciación (F) y probabilidad de cruzamiento (Cr). Por otra parte, el número de generaciones representa el criterio de paro y el grado de refinamiento de los frentes de Pareto óptimos obtenidos.

El concepto de Lista Tabú se utiliza en el método de optimización multi-objetivo para evitar explorar regiones ya visitadas del espacio de búsqueda manteniendo un registro de los puntos visitados recientemente. La Lista Tabú es inicializada al azar usando la población inicial y se actualiza con los individuos de prueba generados, en la figura 2-7 se muestra el algoritmo propuesto por Ponsich & Coello (2013) que representa el proceso de optimización usando el método DETL.

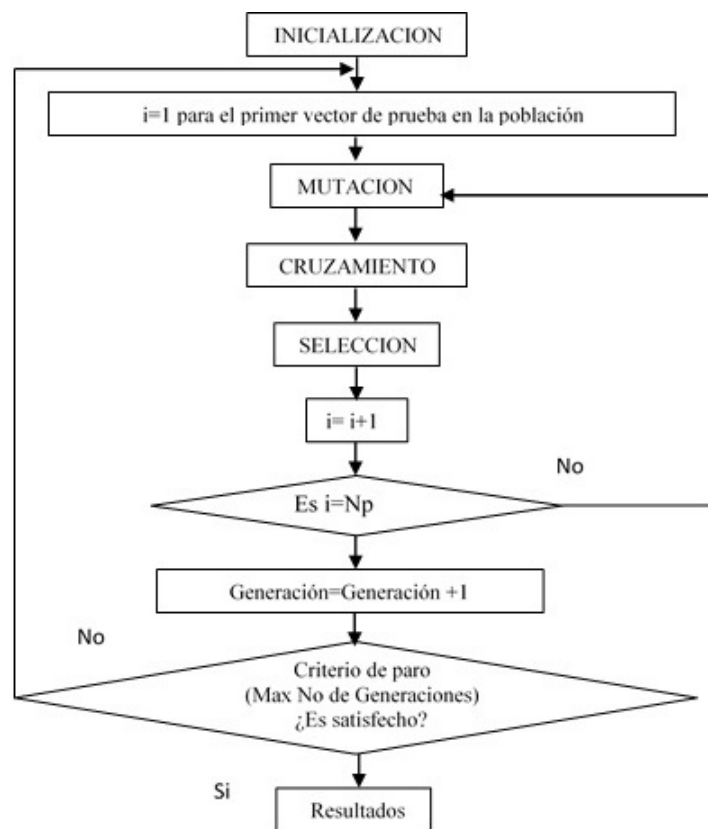


Figura 2-6: Esquemas del DE.

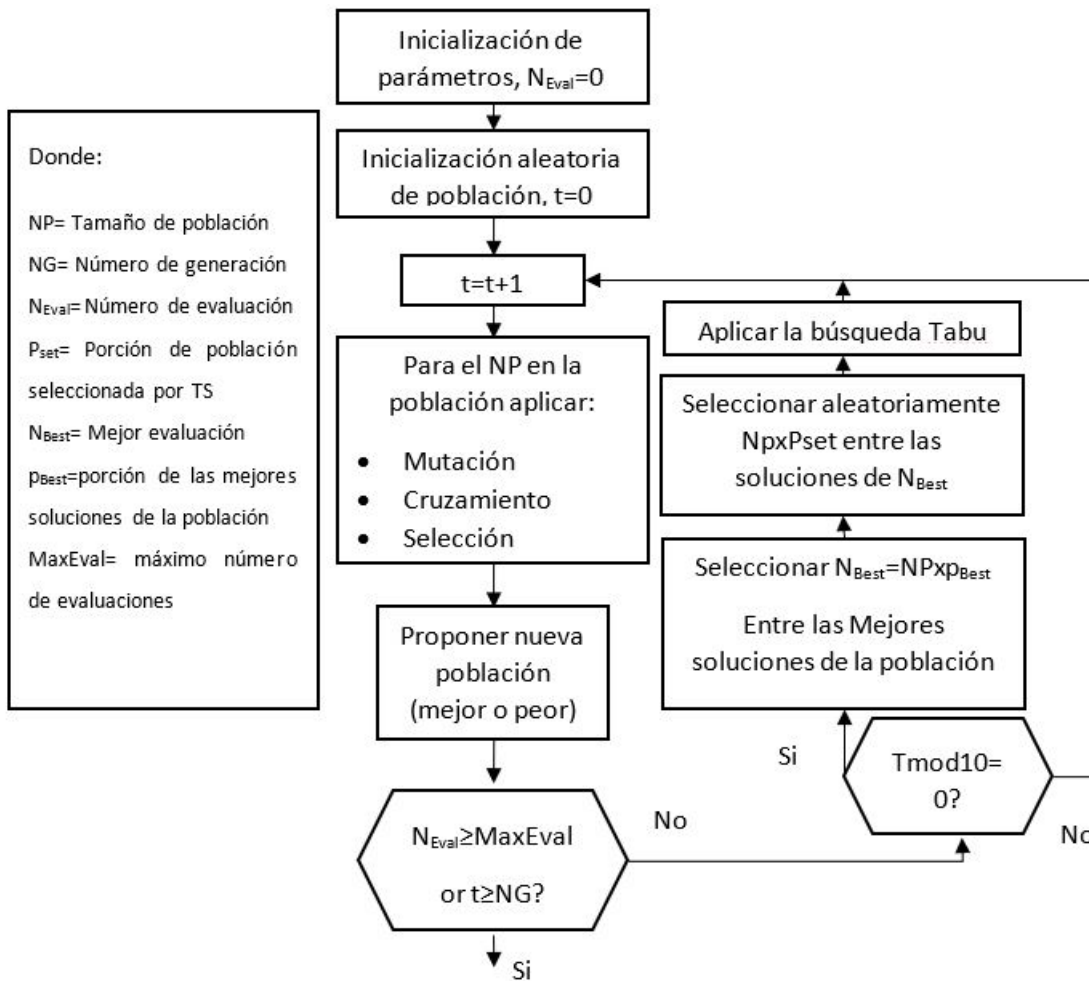


Figura 2-7: Esquema del DETL, (adaptado de Ponsich & Coello (2013).

Una vez obtenido el criterio de paro (número de generaciones y grado de refinamiento de los frentes de Pareto). Se obtiene el frente de Pareto que representa todas las soluciones óptimas. A este Pareto resultante es necesario analizar su comportamiento y tendencia, con el objetivo de encontrar cual es el diseño que nos ofrece los mejores valores de las funciones objetivo. La manera de encontrar el óptimo en un problema multiobjetivo es ambigua, puesto que el criterio de selección de distintos puntos como el óptimo, queda a criterio del sujeto, sin que por ello sean óptimos. Pareto (1964) dio, hacia finales del siglo XIX, una definición más formal de un óptimo en problemas multiobjetivo, el cual es conocido ahora como el óptimo de Pareto. El concepto del óptimo de Pareto se presenta gráficamente en la Figura 2-8. En la Figura, la solución “a” pertenece a conjunto de soluciones óptimas (o soluciones no dominadas) dado que no puede encontrarse una solución “b” tal que mejore uno de los objetivos sin empeorar al menos uno de los otros. En este caso, la solución “c” es dominada por “a” y por “b”.

El frente de Pareto se define entonces como el conjunto de puntos en el espacio de búsqueda que se corresponden con las mejores soluciones al problema de optimización; y la frontera de Pareto, como el conjunto de soluciones óptimas en el espacio objetivo. Este conjunto de soluciones se integra con aquellos puntos encontrados en el espacio objetivo que se corresponden con las soluciones no dominadas, de acuerdo con el criterio de dominancia de Pareto.

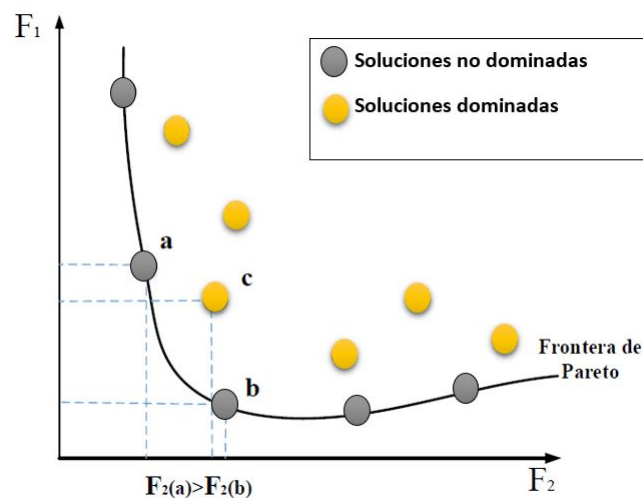


Figura 2-8: Frente de Pareto de un problema de minimización de dos funciones objetivo. (adaptado de Lopez et al. (2013).

2.5. Problema de optimización

Para llevar a cabo la implementación de un proceso en una planta real, es necesario que este sea optimizando, garantizando con ello la inversión mínima y a su vez, que su impacto ambiental sea lo menor posible, para cumplir con las restricciones establecidas por el gobierno. Para garantizar que esto se cumpla en el proceso de purificación de ácido levulínico, se ha formulado un problema de optimización multi-objetivo para minimizar simultáneamente el costo total anual y el impacto ambiental (TAC y Eco-indicador 99, respectivamente) y se representa por la siguiente expresión:

$$FOBJ = MIN(TAC, Eco - indicador99) \quad (\text{Ec.2.5-4})$$

Por lo que, evaluando estos dos objetivos permitirá conocer un buen punto de operación y varias zonas donde es posible operar el proceso de purificación de ácido levulínico sin comprometer ninguno de los dos objetivos.

2.5.1. Objetivo económico

En los cuatro esquemas optimizados, la función objetivo que garantiza la mínima inversión, es la minimización del costo total anual TAC, que es proporcional a los servicios de calentamiento, enfriamiento y al tamaño de las columnas. La minimización de este objetivo está sujeta a las recuperaciones y purezas previamente descritas, de manera que la minimización de ese objetivo puede ser descrita como:

$$\begin{aligned} MIN(TAC) &= f(N_{tn}, N_{fn}, R_{rn}, F_{rn}, D_{cn}) & (\text{Ec.2.5-5}) \\ &\text{sujeto a } \vec{y}_m \geq \vec{x}_n \end{aligned}$$

Donde N_{tn} es el número de etapas totales, N_{fn} es la etapa de alimentación, R_{rn} es la relación de reflujo y F_{rn} es el flujo de destilado y D_{cn} es el diámetro de las columnas. $\vec{y}_m \geq \vec{x}_n$ son vectores que representan las purezas y recuperaciones requeridas. La minimización de dicha función objetivo, representa la manipulación de entre 18 y 20 variables según la ruta de proceso a optimizar. Observe que, al ser manipulables algunas corrientes de producto, las recuperaciones de los componentes claves en cada corriente deben de ser incluidas como restricción en el problema de optimización.

2.5.2. Objetivo Ambiental.

El impacto ambiental fue medido a través del eco-indicador 99 (Geodkoop & Spriensma 2001), es cual está basado el análisis de ciclo de vida. De manera general la función objetivo

ambiental puede ser descrita como:

$$MIN(Eco\ indicador99) = \sum_b \sum_d \sum_{k \in K} \delta_d \omega_d \beta_b \alpha_{b,k} \quad (\text{Ec.2.5-6})$$

Donde β_b representa la cantidad total del compuesto químico b liberado por unidad de flujo de referencia, $\alpha_{b,k}$ es el daño causado en cada categoría k por unidad del químico b liberado al medio ambiente, ω_d es el factor de ponderación para cada categoría d , y δ_d es el factor de normalización por daño de la categoría d .

2.6. Metodología

La metodología propuesta para realizar la optimización de los cuatro esquemas propuestos se muestra en la Figura 2-9.

2.6.1. Implementación del DETL

La implementación de este método de optimización se realiza mediante una plataforma híbrida utilizando Microsoft Excel® y Aspen Plus®. El vector de variables de decisión (es decir, las variables de diseño) se envían de Microsoft Excel® hacia Aspen Plus® utilizando DDE (Dynamic Data Exchange) a través de la tecnología COM. En Microsoft Excel®, este vector se atribuye a las variables del proceso que Aspen Plus® evaluará. Después de que la simulación se hace, Aspen Plus® devuelve a Microsoft Excel® el vector resultante. Finalmente, Microsoft Excel® analiza los valores de las funciones objetivo y propone nuevos valores de variables de decisión de acuerdo con el método de optimización estocástica utilizado (Miranda-Galindo 2013, Sanchez-Ramirez 2017). Para la optimización de las rutas de proceso analizados en este trabajo, se utilizan los siguientes parámetros para el método DETL: 120 individuos como generación inicial, 417 generaciones, una lista tabú del 50 % del total de individuos, de un radio de Tabú de 0.00001, así como 0.9 y 0.3 para el factor de cruce y fracciones de mutación, respectivamente. Estos parámetros se obtuvieron a través de un proceso de sintonización a través de los cálculos preliminares. El proceso de sintonización consiste en realizar varias pruebas con diferente número de individuos y generaciones, con el fin de detectar los mejores parámetros que permitan obtener el mejor rendimiento de la convergencia de DETL. Todas las variables a optimizar se encuentran en la Tabla 2-2.

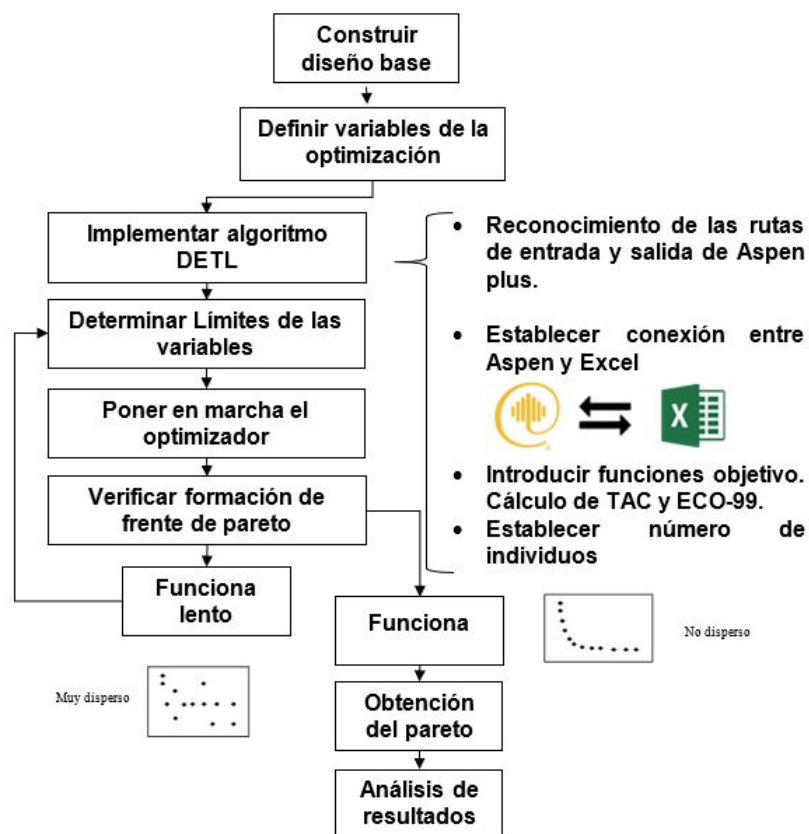


Figura 2-9: Metodología para optimización.

Tabla 2-2: Variables de decisión utilizadas en la optimización global de todos los esquemas propuestos

| Concepto | Esquema A | Esquema B | Esquema C | Esquema D |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Numero de Etapas C1, C2, C3 y C4 | X | X | X | X |
| Etapa de Alimentación C2 | X | X | X | X |
| Etapa de Alimentación C3 | X | X | | X |
| Etapa de Alimentación C4 | X | | X | X |
| Relación de Reflujo C2 | X | X | X | X |
| Relación de Reflujo C3 | X | X | X | |
| Relación de Reflujo C4 | X | X | X | X |
| Flujo de Destilado C2 | X | X | X | X |
| Flujo de Destilado C3 | X | X | X | |
| Flujo de Destilado C4 | X | X | X | X |
| Flujo de vapor C3 | | | X | X |
| Flujo de vapor C4 | | X | X | X |
| Flujo de líquido C4 | | | | X |
| Flujo de Furfural C4 | | | | X |
| Diámetro C1, C2, C3 y C4 | X | X | X | X |
| Cantidad de extractante | X | X | X | X |
| TOTAL | 18 | 18 | 19 | 20 |

Calculo del TAC.

Con el fin de calcular el costo anual total (TAC), que se utiliza como función objetivo, se utilizó el método publicado por Guthrie (1969), que fue modificado por Ulrich (1984), donde se realiza la estimación de costos de una planta industrial separada en unidades, y el uso de ecuaciones publicadas por Turton et al. (2008), que se lleva a cabo una aproximación costo del proceso utilizando la **Ec.2.6-7**, es decir:

$$TAC = \frac{\sum_{i=1}^n C_{TM,i}}{r} + \sum_{j=1}^n C_{ut,j} \quad (\text{Ec.2.6-7})$$

Donde TAC es el costo anual total, C_{TM} es el costo de capital de la planta, r el número de años de retorno de la inversión, n es el número total de unidades individuales y $C_{ut,j}$ es el costo de los servicios, respectivamente. El costo de módulo total se calcula con **Ec.2.6-9**:

$$C_{TM} = 1,18 \sum_{i=1}^n C_{BM,i}^0 \quad (\text{Ec.2.6-8})$$

Donde el término $C_{BM,i}^0$ representa el costo del módulo desnudo el cual refleja los costos directos e indirectos para cada unidad, que a su vez es calculado por la **Ec.2.6-9**.

$$C_{BM}^0 = C_p F_{BM}^0 \quad \text{en la mayoría de los casos} \quad F_{BM}^0 = (B_1 + B_2 F_M F_P) \quad (\mathbf{Ec.2.6-9})$$

Siendo F_{BM}^0 el factor de costo del módulo desnudo que contiene todos los factores de ajuste, y C_p representa el costo de compra del equipo bajo condiciones base: acero al carbón como material de construcción y condiciones de operación ambiente.

Calculo del Eco-indicador99.

Para el cálculo del Eco-indicador99, se consideraron 11 categorías. Estas 11 categorías se agrupan en tres categorías principales de daños: (1) la salud humana, (2) la calidad de los ecosistemas, y (3) el agotamiento de los recursos. Las 11 categorías son: energía excedente para futura extracción (minerales), energía excedente para futuras extracciones (combustibles fósiles), efecto regional sobre especies de plantas vasculares, efecto local sobre especies vasculares, acidificación/eutrofización, ecotoxicidad, cambio climático, agotamiento de la capa de ozono, radiación ionizante, efectos respiratorios, carcinogénesis (Geodkoop & Spriensma 2001).

Tabla **2-3**: Ecoindicadores unitarios usados en la solución del problema.

| Categoría de impacto | Acero (puntos/kg) | Vapor (puntos/kg) | Electricidad (puntos/kWh) |
|-------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| Carcinógenos | 6.32E-03 | 1.18E-04 | 4.36E-04 |
| Cambio climático | 1.31E-02 | 1.60E-03 | 3.61E-06 |
| Radiación ionizante | 4.51E-04 | 1.13E-03 | 8.24E-04 |
| Depleción de ozono | 4.55E-06 | 2.10E-06 | 1.21E-04 |
| Efectos respiratorios | 8.01E-02 | 7.87E-07 | 1.35E-06 |
| Acidificación | 2.71E-03 | 1.21E-02 | 2.81E-04 |
| Ecotoxicidad | 7.45E-02 | 2.80E-03 | 1.67E-04 |
| Ocupación del suelo | 3.73E-03 | 8.58E-05 | 4.68E-04 |
| Combustibles fósiles | 5.93E-02 | 1.25E-02 | 1.20E-03 |
| Extracción de minerales | 7.42E-02 | 8.82E-06 | 5.70E-06 |

En particular, se consideró sólo una fuente principal de impacto: la generación de vapor (utilizada en la caldera), que representa la mayor fuente de impacto en este tipo de procesos (Berhane et al., 2009b), el acero y la electricidad. En el análisis del Eco-indicador99, el

ácido levulínico, el ácido fórmico y el furfural se consideraron para liberación potencial; sin embargo, sus impactos no fueron relevantes.

Análisis de frente de pareto

Una vez obtenido el frente de Pareto, es importante identificar la zona donde ambas funciones alcanzan sus mejores valores, identificando con ello un diseño un bajo TAC y a su vez un buen valor de eco-indicador 99. Sin embargo, el criterio para la selección de la zona óptima es ambiguo, ya que en algunos paretos no es tan notable. Por esta razón, se utilizó una herramienta de Matlab® llamada SPLINETOOL, que realiza una aproximación del pareto a una función, además muestra su primera derivada, y en consecuencia, la ubicación de esta zona óptima se vuelve más fácil. Es importante tener en cuenta que los puntos de Pareto no representan una función continua, esta herramienta es solo un criterio matemático que refuerza la selección del punto óptimo.

2.7. Resultados

En esta sección se presentan los resultados de la optimización de 4 esquemas para la purificación de ácido levulínico. Los resultados se presentan en subsecciones por cada esquema y al final un análisis global de resultados.

Se realiza una comparación entre los valores de TAC y Eco-indicador 99 de 3 diseños por pareto: el diseño con mayor TAC, el seleccionado como óptimo y el de mayor Eco-indicador 99.

2.7.1. Secuencia convencional

Los resultados de la optimización de la secuencia convencional son mostrados en la Figura 2-10.

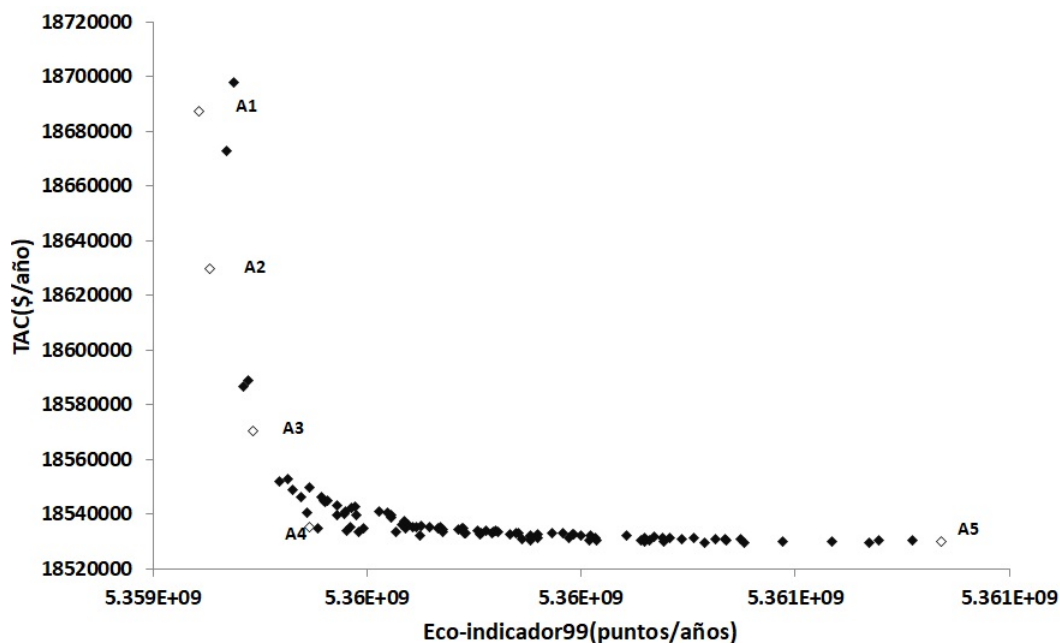


Figura 2-10: Frente de Pareto de la secuencia convencional.

Obteniendo un frente de Pareto bien definido, lo cual facilita la identificación de la zona donde ninguna de las funciones predomina sobre otra. Sin embargo para tener un apoyo en un criterio matemático mediante el uso de la herramienta de Matlab® SPLINETOOL, se aproximó a una función y se obtuvo su primera derivada, Figura 2-11, reforzando con ello la ubicación de la zona óptima.

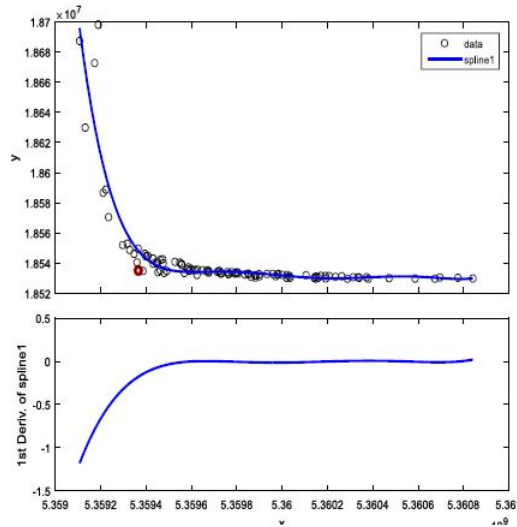


Figura 2-11: Resultados de la aproximación mediante SPLINETOOL.

Tabla 2-4: Parámetros de diseños seleccionados del esquema convencional.

| Columnas | | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
|--|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Columna 1 | Número de platos | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| | Extractante (kg/h) | 106715.254 | 106713.110 | 106718.619 | 106722.836 | 106734.874 |
| | Diámetro (m) | 1.721 | 1.717 | 1.435 | 1.434 | 1.055 |
| Columna 2 | Número de platos | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| | Plato de alimentación | 13 | 12 | 13 | 13 | 13 |
| | Reflujo | 0.076 | 0.076 | 0.076 | 0.076 | 0.076 |
| | Carga del rehervidor (cal/s) | 5499221.830 | 5499133.890 | 5499469.900 | 5499801.240 | 5500654.310 |
| | Diámetro (m) | 4.000 | 3.650 | 4.095 | 3.642 | 3.800 |
| Columna 3 | Número de platos | 46 | 46 | 46 | 46 | 46 |
| | Plato de alimentación | 34 | 34 | 34 | 34 | 34 |
| | Reflujo | 0.206 | 0.206 | 0.207 | 0.206 | 0.206 |
| | Carga del reboiler (cal/s) | 1066444.810 | 1066471.830 | 1066634.410 | 1066620.240 | 1066914.140 |
| | Diámetro (m) | 1.650 | 1.830 | 2.522 | 2.413 | 2.000 |
| Columna 4 | Número de platos | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | Plato de alimentación | 27 | 28 | 29 | 28 | 27 |
| | Reflujo | 54.199 | 54.231 | 54.364 | 54.362 | 54.683 |
| | Carga del rehervidor (cal/s) | 832976.883 | 833133.059 | 832863.231 | 832763.169 | 833653.407 |
| | Diámetro (m) | 2.8 | 2.8 | 1.6 | 2.0 | 2.0 |
| Pureza (%kg/kg) | Ac. Levulínico | 0.980 | 0.980 | 0.980 | 0.980 | 0.981 |
| | Ac.Fórmico | 0.850 | 0.850 | 0.851 | 0.851 | 0.851 |
| | Furfural | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 |
| TAC (\$/año) | | 18687330.02 | 18629917.39 | 18570522.83 | 18535217.85 | 18529906.69 |
| Eco-indicador99 (puntos/año) | | 5358974057 | 5359042918 | 5359208645 | 5359365770 | 5360841267 |
| Carga térmica total de rehervidores (cal/s) | | 7398643.523 | 7398738.779 | 7398967.541 | 7399184.649 | 7401221.857 |

La diferencia entre los valores de las funciones objetivo resultantes de los diseños es mínima, esto debido a que ambas funciones fueron minimizadas en alto grado, convergiendo con ello a un valor muy cercano de sus variables. El diseño A4 considerado como óptimo muestra un ahorro de 0.8 % en TAC y un ahorro en Eco-indicador99 de 0.03 % con respecto a A1. La variación del valor de Eco-indicador 99, en los tres diseños, se debe al aumento de la carga térmica, ver Tabla 2-4, y por consecuencia el aumento del requerimiento energético de vapor de calentamiento que es uno de los mayores contribuyentes al Eco-indicador99 (Quiroz-Ramirez 2017). Es interesante analizar que en esta configuración convencional el aumento de requerimiento energético tiene mayor impacto en el Eco-indicador99 que el TAC, este último viéndose mayormente afectado por el tamaño de las columnas de destilación.

2.7.2. Secuencia con columna de pared divisoria y decantador.

El frente de Pareto obtenido en la optimización de la secuencia con columna de pared divisoria y decantador, resalta la importancia de la implementación de una herramienta matemática que ayude a la ubicación de la zona óptima, ya que no es del todo sencilla su identificación. Por ello, mediante el ajuste a una función y la obtención de su primera derivada, se aproximó la zona óptima, mostrada en la Figura 2-12.

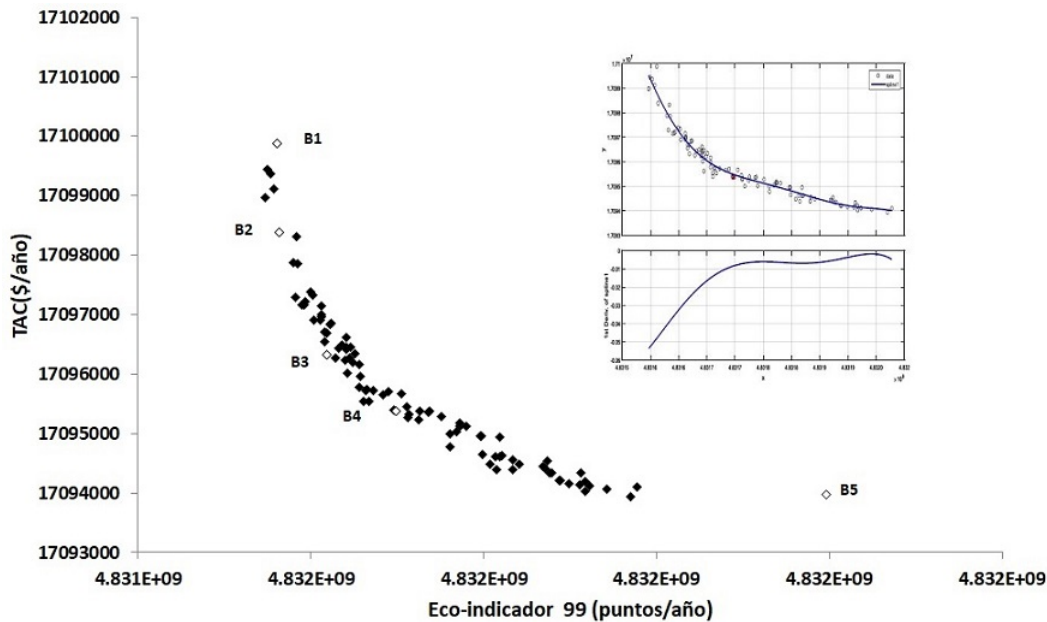


Figura 2-12: Frente de Pareto de la secuencia de pared divisoria con decantador y determinación de la zona óptima.

En la Tabla 2-5, presenta los parámetros de los diseños estudiados, observando que incremento de Eco-indicador99, es debido su relación proporcional con el vapor usado en los

rehervidores. En este esquema, la columna 4 representa la carcaza de la columna de pared divisoria, por lo el aumento o disminución de etapas, genera un impacto mayor en el TAC que las otras columnas, debido a que el costo de acero de la columna de pared divisoria se calculo como el costo de la coraza de la columna 4, los platos de la columna 4 y la coraza de la columna 3 que representa la pared. Por lo que a mayor número de platos, se generara un aumento en el TAC.

Tabla 2-5: Parámetros de diseños seleccionados del esquema con columna de pared divisoria.

| Columnas | | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 |
|--|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Columna 1 | Número de platos | 21 | 21 | 21 | 21 | 21 |
| | Extractante (kg/h) | 107985.9631 | 107961.060 | 107991.982 | 107975.270 | 107930.134 |
| | Diámetro (m) | 0.689273082 | 0.667 | 0.581 | 0.529 | 0.583 |
| Columna 2 | Número de platos | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| | Plato de alimentación | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| | Reflujo | 0.069 | 0.069 | 0.069 | 0.069 | 0.069 |
| | Carga del rehervidor (cal/s) | 5538415.78 | 5538453.550 | 5538477.070 | 5538579.480 | 5539334.110 |
| | Diámetro (m) | 3.497 | 3.679 | 3.623 | 3.577 | 3.454 |
| Columna 3 | Número de platos | 22 | 22 | 20 | 20 | 20 |
| | Plato de alimentación | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Carga del rehervidor (cal/s) | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Diámetro (m) | 1.673 | 1.679 | 1.759 | 1.664 | 1.504 |
| Columna 4 | Número de platos | 67 | 65 | 63 | 62 | 55 |
| | Plato de alimentación | 22 | 22 | 20 | 20 | 20 |
| | Reflujo | 8.223423993 | 8.215 | 8.186 | 8.205 | 8.183 |
| | Carga del rehervidor (cal/s) | 1132112.75 | 1132078.600 | 1132131.270 | 1132139.340 | 1132072.200 |
| | Flujo de vapor (Kg/h) | 30023.45336 | 30024.458 | 30023.902 | 30024.804 | 30024.147 |
| | Plato de salida de vapor | 23 | 23 | 21 | 21 | 21 |
| Pureza (%kg/kg) | Diámetro (m) | 1.908 | 1.998 | 1.993 | 1.984 | 1.952 |
| | Ac. Levulínico | 0.980 | 0.980 | 0.980 | 0.980 | 0.980 |
| | Ac.Fórmico | 0.953 | 0.953 | 0.952 | 0.953 | 0.953 |
| | Furfural | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 |
| TAC (\$/año) | | 17099885.27 | 17098387.18 | 17096320.12 | 17095373.07 | 17093973.7 |
| Eco-indicador99 (puntos/año) | | 4831561205 | 4831563789 | 4831618964 | 4831698963 | 4832196959 |
| Carga térmica total de rehervidores (cal/s) | | 6670528.530 | 6670532.150 | 6670608.340 | 6670718.820 | 6671406.310 |

2.7.3. Secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico.

En la Figura 2-13 se muestran los resultados de la optimización para la secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico. El movimiento de columnas y el acoplamiento térmico generaron que el metodo DETL generara mayor número de combinaciones de variables de la optimización, generando con ello un frente de Pareto donde existen grandes diferencias entre las funciones objetivos de cada uno de los diseños.

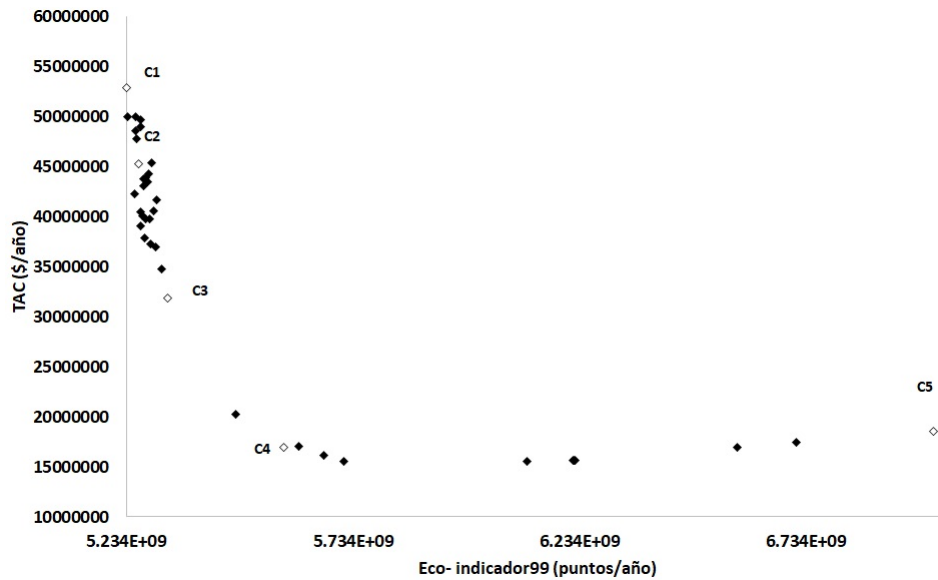


Figura 2-13: Frente de Pareto de la secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico.

El diseño considerado como óptimo se encuentra en la zona donde existe un cambio brusco de la primer derivada como se muestra en la Figura 2-14.

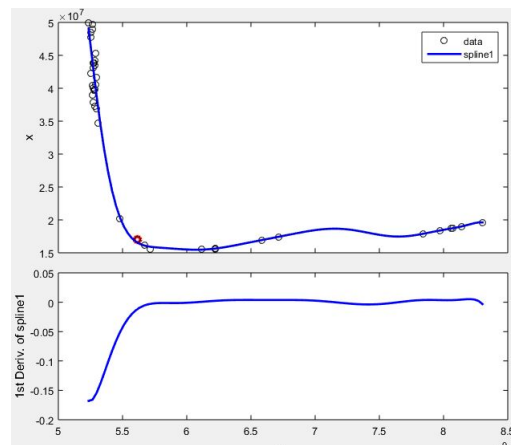


Figura 2-14: Resultados de la aproximación mediante SPLINETOOL.

Los parámetros de los tres diseños seleccionados mostrados en la Tabla 2-6, nos muestran que ninguna de las variables de la optimización convergieron a un valor, generando grandes diferencias entre los diseños. Esta diversidad de valores puede deberse a al incremento de intensificación y al movimiento de la columna de pared divisoria, conjunto a esto, la variación del flujo de extractante al no mantenerse cercano a un valor en todos los diseños, provoca

Tabla 2-6: Parámetros de diseños del esquema con columna de pared divisoria y acoplamiento térmico.

| Columnas | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|---|-----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| Columna 1 | Número de platos | 23 | 23 | 24 | 25 | 23 |
| | Extractante (kg/h) | 115533.818 | 115100.286 | 115332.519 | 115139.838 | 115302.814 |
| | Diámetro (m) | 1.257 | 1.802 | 1.768 | 1.054 | 1.043 |
| Columna 2 | Número de platos | 31 | 25 | 23 | 25 | 28 |
| | Plato de alimentación | 13 | 14 | 4 | 6 | 10 |
| | Diámetro (m) | 1.682 | 1.174 | 1.119 | 1.437 | 0.970 |
| Columna 3 | Número de platos | 43 | 45 | 43 | 46 | 40 |
| | Plato de alimentación | 31 | 25 | 23 | 25 | 28 |
| | Reflujo | 34.85 | 36.25 | 37.89 | 41.58 | 51.85 |
| | Plato de salida de vapor | 32 | 26 | 24 | 26 | 29 |
| | Flujo de vapor (kg/h) | 47969.341 | 48102.235 | 47508.915 | 45756.821 | 49202.849 |
| | Diámetro (m) | 3.073 | 2.599 | 2.772 | 3.040 | 2.002 |
| Columna 4 | Número de platos | 40 | 36 | 25 | 29 | 18 |
| | Plato de alimentación | 6 | 16 | 13 | 14 | 13 |
| | Reflujo | 4.620 | 3.736 | 2.008 | 0.253 | 0.407 |
| | Carga del rehedidor (cal/s) | 19789736.900 | 16926684.000 | 11907573.300 | 6324202.750 | 6924416.400 |
| | Flujo de vapor (kg/h) | 64908.120 | 64908.120 | 64325.214 | 61448.154 | 62624.994 |
| | Plato de salida de vapor | 7 | 17 | 13 | 15 | 14 |
| | Diámetro (m) | 2.044 | 2.423 | 1.946 | 1.766 | 1.527 |
| Pureza (%kg/kg) | Ac. Levulínico | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.999 |
| | Ac.Fórmico | 0.877 | 0.896 | 0.874 | 0.912 | 0.895 |
| | Furfural | 0.999 | 1.000 | 1.000 | 0.999 | 1.000 |
| TAC (\$/año) | | 52888127.34 | 45247023.2 | 31840972.37 | 16938630.8 | 18509252.59 |
| Eco-indicador99 (puntos/año) | | 5234661437 | 5260766343 | 5325096060 | 5580697135 | 7015470224 |
| Carga térmica total de rehedidores (cal/s) | | 19789736.900 | 16926684.000 | 11907573.300 | 6324202.750 | 6924416.400 |

una variación en cadena de todas las demás variables. Una de las ventajas de estas variaciones, es que los diseños alcanzan purezas superiores a las mínimas requeridas, sin embargo existe un gran incremento en la carga térmica, provocando con ello grandes valores tanto de TAC como de Eco-indicador99. Considerando el diseño C4 respecto al diseño más costoso, se encuentra un ahorro en el TAC de 67.97% lo que representa $\$3.59E+07$, con un aumento en el Eco-indicador 99 de tan solo el 5%. El diseño C5 presenta un ahorro en TAC de tan solo 65% respecto a C1, se esperaría que al ser el diseño más contaminante fuera el menos costoso, sin embargo el incremento en su carga térmica, lo posiciona como un diseño más costoso que el C4. Obteniendo con ello que C4 representa una alternativa con mayor ahorro energético y con buenos indicadores de Eco-indicador99.

2.7.4. Secuencia con columna de doble pared divisoria.

Los resultados de la optimización de la secuencia con columna de doble pared divisoria son mostrados en la Figura 2-15. Dentro de los resultados de la optimización se encontraron diseños con valores casi iguales en las funciones objetivo, generando con ello un traslape en su proyección gráfica. Además, al encontrarse gran cantidad de diseños entre el diseño D1 y D4, y teniendo en cuenta que la herramienta de Matlab® SPLINETOOL realiza el ajuste tomando la mayor cantidad de datos posibles, genero que para este conjunto de datos

no se obtuviera un buen ajuste, por lo que la selección de la zona optima se llevo a cabo mediante el criterio de la zona donde ninguna de las funciones objetivo se ve comprometida.

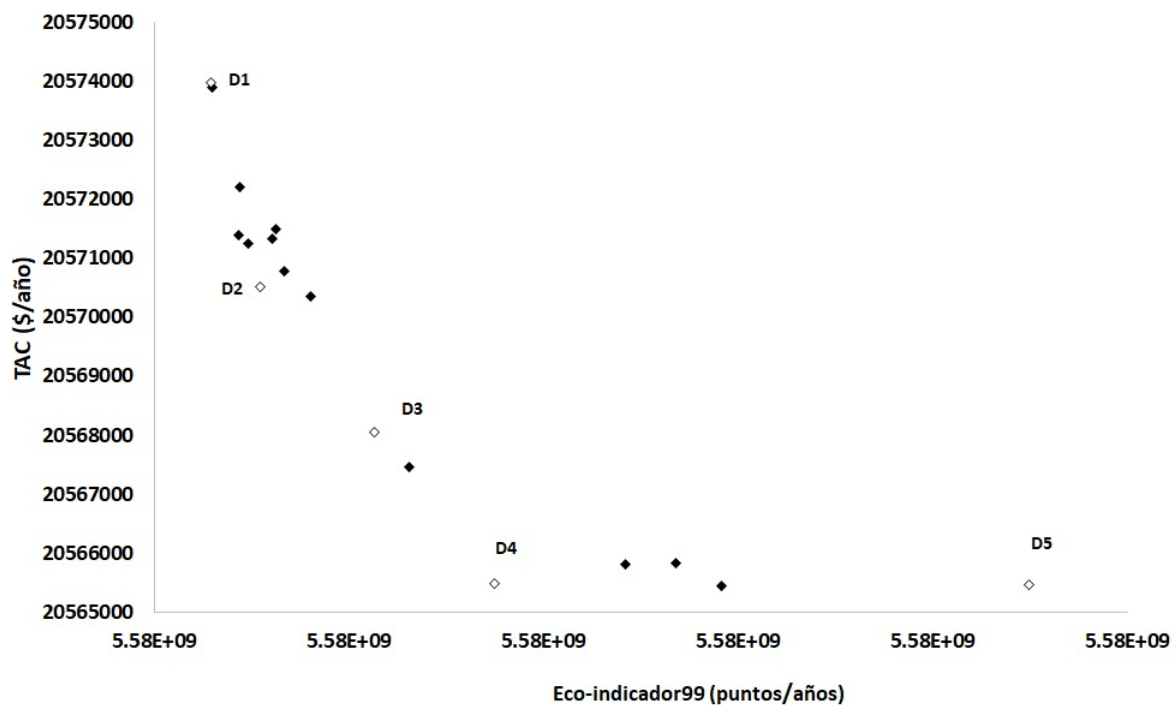


Figura 2-15: Frente de Pareto de la secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico.

Los parametros de los 3 diseños son mostrados en la Tabla 2-7. El diseño D1 presenta los mayores valores de TAC debido a que presenta las columnas con mayor número de platos, y su reflujo en la columna de doble pared es superior a los otros diseños, generando un incremento en sus gastos de enfriamiento, este valor tan alto de reflujo es debido a que el flujo de ácido fórmico es muy pequeño comparado con los demás componentes, teniendo que aumentar el reflujo forzosamente para su purificación. Los flujos internos de las tres columnas son muy diferentes, pero al realizar el calculo del TAC y Eco-indicador99, los resultados no presentan grandes diferencias entre si, esto debido a que la distribución de flujos es compensada por el modificaciones en el diámetro, número de platos y reflujo, mostrando con ello, que existe una gran conbinacion de variables que nos llevan a valores semejantes de nuestras funciones objetivo.

Tabla 2-7: Parámetros de diseños del esquema con columna de doble pared divisoria.

| Columnas | | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 |
|------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Columna 1 | Número de platos | 24 | 22 | 22 | 24 | 24 |
| | Extractante (kg/h) | 106769.021 | 107370.019 | 106745.230 | 107752.080 | 106691.249 |
| | Diámetro (m) | 0.586 | 0.553 | 0.611 | 0.634 | 0.626 |
| Columna 2 | Número de platos | 16 | 16 | 16 | 16 | 17 |
| | Plato de alimentación | 12 | 13 | 12 | 15 | 15 |
| | Diámetro (m) | 0.613 | 0.601 | 0.697 | 0.573 | 0.615 |
| Columna 3 | Número de platos | 23 | 21 | 21 | 20 | 20 |
| | Plato de alimentación | 16 | 16 | 16 | 16 | 17 |
| | Plato de salida de vapor | 17 | 17 | 17 | 17 | 18 |
| | Flujo de vapor (kg/h) | 62115.894 | 64325.041 | 68298.853 | 69032.757 | 71415.339 |
| | Diámetro (m) | 1.112 | 1.306 | 1.161 | 1.301 | 1.412 |
| Columna 4 | Número de platos | 28 | 28 | 26 | 25 | 25 |
| | Plato de alimentación 1 | 3 | 4 | 3 | 3 | 4 |
| | Plato de alimentación 2 | 26 | 25 | 24 | 23 | 24 |
| | Reflujo | 315.192 | 294.572 | 345.046 | 345.046 | 304.871 |
| | Carga del rehervidor (cal/s) | 7703515.630 | 7703515.621 | 7703515.634 | 7703515.653 | 7703515.680 |
| | Flujo de líquido (Kg/hr) | 32266.131 | 85090.812 | 64872.423 | 27215.940 | 33957.137 |
| | Flujo de vapor (kg/h) | 40200.337 | 42274.112 | 48639.265 | 102447.307 | 169897.568 |
| Pureza (%kg/kg) | Plato de salida de vapor | 2 | 3 | 2 | 2 | 3 |
| | Plato de salida del líquido | 17 | 18 | 18 | 8 | 19 |
| | Plato de salida del furfural | 23 | 25 | 22 | 20 | 23 |
| | Diámetro (m) | 1.611 | 1.711 | 2.010 | 2.259 | 3.563 |
| | Ac. Levulínico | 0.986 | 0.986 | 0.986 | 0.986 | 0.986 |
| | Ac. Fórmico | 0.859 | 0.859 | 0.859 | 0.859 | 0.859 |
| | Furfural | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 |
| TAC (\$/año) | 20573979.9 | 20570520.37 | 20568051.23 | 20565485.54 | 20565457.74 | |
| Eco-indicador99 (puntos/año) | 5579720214 | 5579720227 | 5579720257 | 5579720287 | 5579720425 | |

2.8. Análisis de resultados general.

En la Figura 2-16 se muestran los paretos resultantes de las optimizaciones, mostrando que el esquema B presenta los menores valores de Eco-indicador99, esto debido a que la configuración de sus columnas presentan ahorro energetico y a su vez reducción en el tamaño de los equipos. El esquema C que presenta los mayores valores de Eco-indicador y de TAC, esto debido al incremento de las cargas térmicas de sus diseños. Los parametros de los diseños seleccionados como optimos de cada pareto (A4, B4, C4 y D4) son mostrados en la Tabla 2-8.

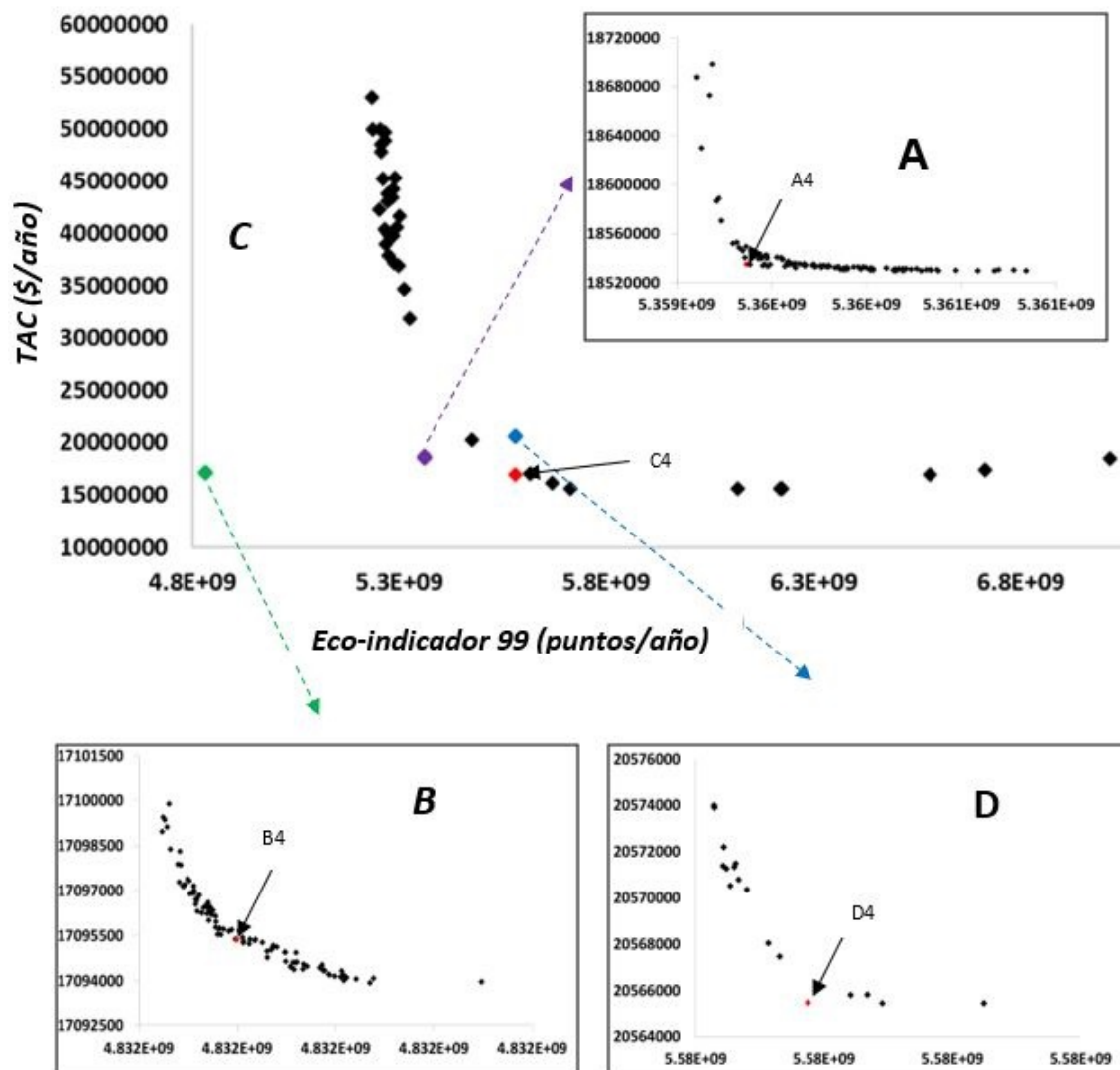


Figura 2-16: Gráfico de Pareto superpuesto de los diseños optimizados de configuraciones de destilación.

Tabla 2-8: Parametros de los mejores diseños de cada pareto.

| Columnas | | A4 | B4 | C4 | D4 |
|--|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Columna 1 | Número de platos | 22 | 21 | 25 | 24 |
| | Extractante (kg/h) | 106722.836 | 107975.270 | 115139.838 | 107752.080 |
| | Diámetro (m) | 1.434 | 0.529 | 1.054 | 0.634 |
| Columna 2 | Número de platos | 28 | 28 | 25 | 16 |
| | Plato de alimentación | 13 | 11 | 6 | 15 |
| | Reflujo | 0.076 | 0.069 | - | - |
| | Carga del rehervidor (cal/s) | 5499801.240 | 5538579.480 | - | - |
| | Diámetro (m) | 3.642 | 3.577 | 1.437 | 0.573 |
| Columna 3 | Número de platos | 46 | 20 | 46 | 20 |
| | Plato de alimentación | 34 | 4 | 25 | 16 |
| | Reflujo | 0.206 | - | - | - |
| | Carga del rehervidor (cal/s) | 1066620.240 | - | - | - |
| | Plato de salida de vapor | - | - | 26 | 17 |
| | Flujo de vapor (Kg/h) | - | - | 45756.821 | 69032.757 |
| Columna 4 | Diámetro (m) | 2.413 | 1.664 | 3.040 | 1.301 |
| | Número de platos | 60 | 62 | 29 | 25 |
| | Plato de alimentación 1 | 28 | 20 | 14 | 3 |
| | Plato de alimentación 2 | - | - | - | 23 |
| | Reflujo | 54.362 | 8.205 | 0.253 | 345.046 |
| | Carga del rehervidor (cal/s) | 832763.169 | 1132139.340 | 6324202.750 | 7703515.653 |
| | Flujo de líquido (kg/h) | - | - | - | 27215.940 |
| | Flujo de vapor (kg/h) | - | - | 61448.154 | 102447.307 |
| | Plato de salida de vapor | - | - | 15 | 2 |
| | Plato de salida del líquido | - | - | - | 8 |
| Pureza (%kg/kg) | Plato de salida del furfural | - | - | - | 20 |
| | Diámetro (m) | 2.0 | 1.984 | 1.766 | 2.259 |
| | Ac. Levulínico | 0.980 | 0.980 | 1 | 0.986 |
| | Ac.Fórmico | 0.851 | 0.953 | 0.912 | 0.859 |
| | Furfural | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 |
| TAC (\$/año) | | 18535217.85 | 17095373.07 | 16938630.8 | 20565485.54 |
| Eco-indicador99 (puntos/año) | | 5359365770 | 4831698963 | 5580697135 | 5579720287 |
| Carga térmica total de los rehervidores (cal/s) | | 7399184.649 | 6670718.820 | 6324202.750 | 7703515.653 |

Al provenir de esquemas diferentes, los cuatro diseños presentan parámetros muy variantes. Las características de la columna de extracción (columna1) se esperaría que fueran muy similares, ya que su función es la misma en los cuatro esquemas, sin embargo, al existir variaciones importantes en los flujos internos mediante la implementación de las columnas de pared divisoria, estos valores también son diferentes, sobre todo la cantidad de extractante utilizada en el proceso, siendo el diseño C4 el que presenta la mayor cantidad de extractante. Una de las ventajas que se observa con el incremento del extractante es obtener una mayor remoción de agua en la columna de extracción líquido-líquido, provocando obtener mayores puridades de ácido levulinico y ácido fórmico. Por otra parte, el diseño C4 presenta el valor más pequeño de reflujo en la columna 4, esto debido a que la purificación de ácido fórmico se lleva a cabo en la penúltima columna, a diferencia de los demás esquemas que es efectuada en la última o única columna de destilación. Es importante analizar este hecho, ya que al ser muy pequeño el flujo de ácido fórmico comparado al de los otros componentes, tiene un impacto negativo si su separación es efectuada al mismo tiempo que se purifica otro de los componentes, provocando el aumento de reflujo, carga térmica y estas a su vez el incremento del TAC y Eco-indicador99.

Tabla 2-9: Comparación entre los diseños considerados como óptimo en cada esquema.

| Diseños óptimos | TAC | Eco-indicador99 | Ahorro en TAC respecto a A4 (%) | Ahorro en Eco-indicador99 respecto a A4 (%) |
|-----------------|----------|-----------------|---------------------------------|---|
| A4 | 1.85E+07 | 5.36E+09 | | |
| B4 | 1.71E+07 | 4.83E+09 | 8.42 % | 10.92 % |
| C4 | 1.69E+07 | 5.58E+09 | 9.43 % | -3.97 % |
| D4 | 2.06E+07 | 5.58E+09 | -9.87 % | -3.95 % |

Analizando las relaciones entre los valores de las funciones objetivo de estos diseños, Tabla 2-9, los mejores valores de TAC los presentan el diseño B4 y C4 existiendo entre ellos una diferencia de 1.01 %. Respecto al Eco-indicador 99 el diseño B4 presenta un ahorro del 10.97 % respecto al diseño convencional, siendo el único esquema que presenta un porcentaje a favor, este ahorro se ve favorecido a las dimensiones de sus columnas y a los bajos consumos de carga térmica, resultantes de la intensificación. Por otra parte, el diseño C4 que presenta un ahorro 9.43 % en TAC y un incremento de 3.97 % de Eco-indicador99 respecto al esquema convencional, logra obtener un ácido levulíco a 99.99 % de pureza (ver Tabla 2-8), por lo que el incremento del valor del Eco-indicador99 se ve compensado con la obtención de un producto de mayor pureza. El diseño D4, presenta las menores dimensiones de los esquemas analizados, pero el incremento de su carga térmica generada por el incremento de sus flujos internos, ocasiona porcentajes negativos de TAC y Eco-indicador 99 respecto al diseño convencional.

2.9. Conclusiones

La optimización multi-objetivo utilizando la técnica de DETL fue implementada para 4 esquemas híbridos para la purificación de AL. Dentro de los esquemas estudiados, gracias a la intensificación y optimización, se obtuvieron esquemas con mejor potencial económico y ambiental en comparación con el esquema convencional. Obteniendo como mejor diseño, la secuencia híbrida “B4” compuesta de una columna de extracción líquido-líquido, una columna convencional y una columna de pared divisoria con decantador. La cual presenta un ahorro económico del 8.42 % y un decremento en el eco-indicador99 del 10.94 %, esto gracias al tamaño de sus equipos y reducción energética generada por la implementación de la DWC, obteniendo con ello la propuesta de una secuencia para la purificación de AL que logra mejorar ambas funciones objetivo. El esquema D, que tiene mayor intensificación, sufrió un aumento de los flujos internos y su gasto de energía, impactando negativamente por 9.87 % en TAC y 3.95 % en Eco-indicador99, en comparación con el esquema convencional.

En términos generales, la intensificación aplicada a cualquier proceso de separación produce varios beneficios. Durante este estudio, los beneficios de la intensificación del proceso se reflejan en ahorros económicos y ambientales, sin embargo, es interesante darse cuenta de que la intensificación del proceso no siempre produce grandes ahorros. En otras palabras, debido a la intensificación del proceso, es posible diseñar esquemas de separación que a condiciones específicas puedan aumentar los índices económicos y ambientales. Por ejemplo, la intensificación del proceso puede producirse al incrementar los flujos internos de las columnas, pero que estos a su vez aumenten requisitos de energía y, en consecuencia, también aumentan los índices económicos y ambientales.

Capítulo 3

Control

3.1. Resumen

El ácido levulínico producido a partir de la hidrólisis ácida de biomasa ha atraído el interés de grupos de investigación debido a su gran potencial de mercado como precursor de productos químicos. En la primera parte de este trabajo se propusieron esquemas alternativos para separar y purificar el ácido levulínico partiendo de la corriente diluida obtenida. Estas alternativas ofrecen ahorros energéticos, económicos y una reducción en el impacto ambiental. Sin embargo, es importante el estudio de las propiedades de control del proceso, para poder ofrecer una alternativa con buen control a nivel industrial.

Por tanto, en este trabajo se realizó un análisis de controlabilidad, utilizando como índices: la matriz de ganancias relativas (RGA), el número de condición total (NCT) y un índice de sensibilidad (IS). Este análisis fue extendido a 20 procesos de destilación híbridos obtenidos de la optimización estocástica multi-objetivo, incluidos los convencionales (A1-A5), pared divisoria con decantador (B1-B5), pared divisoria-decantador-acoplamiento térmico (C1-C5) y doble pared (D1-D5).

Los resultados indicaron que bajo la política de control del número de condición el mejor diseño es el D4. Además, el diseño C3 presentó el menor índice de sensibilidad. Basados en los resultados del RGA se pudo observar que existe una relación directa con el NC ya que los diseños que presentaron estructuras de control estables en todo el rango de frecuencia arrojaron los mejores valores de NC.

Por tanto, a través de un análisis conjunto donde se utilizaron 3 criterios de controlabilidad, se concluyó que el diseño D4 es el que presenta las mejores propiedades de control, ya que presentó el mejor NC, el valor de su IS se encuentra por debajo del promedio de todos los diseños y el RGA muestra que mantiene una estructura de control LV en todo el rango de frecuencias.

3.2. Introducción

En la actualidad los procesos químicos son diseñados de forma que garanticen: un bajo costo de inversión y un bajo impacto ambiental. Esto debido a la globalización de los productos y al cuidado ambiental que ha surgido durante las últimas décadas. Sin embargo, aunque los procesos sean económicos y amigables con el ambiente, esto no garantiza que tendrán un buen desempeño al recibir una perturbación o modificación.

Dichas perturbaciones siempre son monitoreadas y corregidas mediante sistemas automatizados de control, los cuales vigilan, miden y restablecen las condiciones idóneas del proceso. Por ello, es importante realizar un buen análisis del comportamiento dinámico del proceso con el fin de establecer los lazos de control que permitan una mejor y pronta respuesta, así como el tipo de control idóneo para el proceso. Para llevar a cabo dicho análisis se tienen que determinar y analizar las propiedades dinámicas del proceso.

En este trabajo, se propuso una metodología para la evaluación de la controlabilidad partiendo del modelo no lineal optimizado, para 4 diferentes sistemas para la purificación de ácido levulínico, mostrados en Capítulo 2. Estos sistemas fueron optimizados en TAC y eco-indicador 99. De los frentes de pareto resultantes de la optimización, se seleccionaron 5 esquemas para su evaluación subsecuente de controlabilidad. Los índices para esta evaluación fueron: un índice de sensibilidad que nos relaciona la sensibilidad dinámica de las variables de salida respecto a las perturbaciones de la entrada propuesto por Prado-Rubio et al. (2012) y dos medidas que se utilizan para cuantificar el grado de direccionalidad y el nivel de interacciones (bidireccionales) en los sistemas múltiples entradas y múltiples salidas (MIMO), la cuales son el número de condición (NC) y el arreglo de ganancia relativa (RGA), respectivamente (Skogestad & Postlethwaite 2007).

3.2.1. RGA

La matriz de ganancia relativa (RGA) de una matriz cuadrada no singular G es una matriz cuadrada definida como:

$$RGA(G) = \Lambda(G) \triangleq GX(G^{-1})^T \quad (\text{Ec.3.2-1})$$

Donde X denota una multiplicación elemento por elemento (producto Schur).

Bristol (1966) introdujo originalmente el RGA como una medida de estado estable de interacciones para estructuras de control descentralizado. Desafortunadamente, según la definición original, muchas personas han descartado que el RGA sea sólo significativo en $w = 0$ (estado estable). Al contrario, en la mayoría de los casos es el valor del RGA en frecuencias cercanas al cruce son más importantes, ya que nos indicaría que la estructura de control puede variar a diferentes valores de w .

El RGA tiene interesantes propiedades algebraicas, las más importantes:

1. Esta es independiente de la escala de la entrada y la salida.
2. Las filas y columnas deben sumar uno.
3. La suma norma del RGA, $\|\Lambda\|_{sum}$, está muy cerca de minimizar el número de condición. Esto significa que plantas con grandes elementos de RGA son siempre mal acondicionados, pero lo contrario no siempre aplica.
4. Un cambio relativo en un elemento de G igual al negativo inverso de su correspondiente elemento de RGA produce singularidad.
5. El RGA es la matriz de identidad si G es triangular superior o inferior.

El RGA es un buen indicador de sensibilidad a la incertidumbre:

(a) Incertidumbre en los canales de entrada (incertidumbre de entrada diagonal). Plantas con grandes elementos RGA alrededor de la frecuencia de cruce son fundamentalmente difícil de controlar debido a la sensibilidad a la incertidumbre de entrada (por ejemplo, causado por dinámica del actuador incierta o descuidada). En particular, desacopladores u otros controladores de base inversa no deben usarse para plantas con grandes elementos RGA (Skogestad & Postlethwaite 2007).

(b) Incertidumbre del elemento. Como implica la propiedad algebraica no. 4 arriba, grandes elementos de RGA implican sensibilidad a la incertidumbre elemento por elemento. Sin embargo, este tipo de incertidumbre puede no ocurrir en la práctica debido a los acoplamientos físicos entre los elementos de la función de transferencia. Por lo tanto, incertidumbre de entrada diagonal (que siempre está presente) suele ser más preocupante para las plantas con grandes elementos RGA (Skogestad & Postlethwaite 2007).

3.2.2. Número de condición

Se define el número de condición del sistema como la relación entre el máximo $\bar{\sigma}(G(\omega))$ y el mínimo $\underline{\sigma}(G(\omega))$ de los valores singulares obtenidos del sistema determinado a una frecuencia de interés, **Ec.3.2-2**.

$$\gamma = \bar{\sigma}(G(\omega)) / \underline{\sigma}(G(\omega)) \quad (\mathbf{Ec.3.2-2})$$

Un sistema con un valor grande de número de condición es decir que tiene grandes eigen valores, para una matriz no singular $\underline{\sigma}(G) = 1/\bar{\sigma}(G^{-1})$. Sucede cuando el número de condición depende fuertemente de la escala, de las entradas y salidas. Esto es más específicamente, si D_1 y D_2 son matrices diagonales escaladas, cuando los números de condición de las matrices

G y D_1GD_2 pueden ser arbitrariamente diferentes.

El número de condición se ha utilizado como una medida de controlabilidad de entrada-salida, ya que mide las incertidumbres en los parámetros de proceso y los errores de modelado. Además, las dificultades para desacoplar la interacción del lazo de control pueden ocurrir para sistemas con valores altos del número de condición (Santolík et al. 2003). Esto generalmente es cierto, pero ocurre lo contrario, si el número de condición es pequeño, entonces los efectos multivariantes de la incertidumbre probablemente no son serios. Si el número de condición es grande entonces esto puede indicar problemas de control:

1. Un número de condición grande puede ser causado por un valor pequeño de $\underline{\sigma}(G)$, que generalmente es indeseable (por otro lado, un gran valor de $\bar{\sigma}(G)$ no necesariamente debe ser un problema).
2. Un número de condición grande puede significar que el sistema tiene un gran número de condición mínimo, o equivalentemente, tiene grandes elementos RGA que indican fundamentales problemas de control.
3. Un número de condición grande implica que el sistema es sensible a la incertidumbre de entrada, pero este tipo de incertidumbre a menudo no ocurre en la práctica. Por lo tanto, no podemos concluir que un sistema con un número de condición grande es sensible a incertidumbre (Skogestad & Postlethwaite 2007).

Recientemente Santaella et al. (2017), proponen el cálculo del número de condición para todo un rango de frecuencia, calculando el área generada por la curva de número condición y frecuencia. Obteniendo como resultado un número de condición representativo del diseño en todo el rango acumulado de frecuencias, ecuación **Ec.3.2-3**.

$$NCT = \int_{w_1}^{w_2} \gamma d\omega \quad (\text{Ec.3.2-3})$$

3.2.3. Índice de sensibilidad

Al momento de evaluar la dinámica de un proceso, se hace un énfasis en las variables manipulables del proceso, considerando una alimentación constante. Por ello el índice de sensibilidad se basa en las perturbaciones en las variables de entrada. Dicho índice fue propuesto por Prado-Rubio et al. (2012) para evaluar la sensibilidad dinámica de las variables de salida respecto a las variables manipulables de entrada utilizando diferencias finitas, **Ec.3.2-4**:

$$\frac{dx_1(t)}{dF_{in}} \approx \frac{x_1[F_{in}(t) + \Delta F_{in}(t)] - x_1(F_{in})}{\Delta F_{in}} \quad (\text{Ec.3.2-4})$$

La sensibilidad adimensional se selecciona para hacer una comparación justa entre ambas variables del sistema, ya que la medida no se verá afectada por la selección de unidades y la escala de las variables. La precisión de la aproximación del cociente finito de las derivadas es proporcional a la raíz cuadrada del incremento utilizado para la evaluación. Las sensibilidades resultantes serán funciones no lineales del tiempo desde un $t = 0$ hasta el estado estable, debido a que se hace la perturbación al modelo no lineal. De este modo, contienen información dinámica importante que de otro modo sería difícil de obtener para este sistema. Los valores de escala elegidos son las condiciones iniciales antes de que se aplique la perturbación, es decir, en $t_0 = 0$ (Prado-Rubio et al. 2011).

3.3. Metodología

La metodología propuesta para determinar los tres índices se muestra en la Figura 3-1. Se escogieron 5 diseños por esquema: el diseño más costoso, el óptimo, el más contaminante y dos más comprendidos entre la zona del óptimo y el diseño más costoso. Estos últimos con el objetivo de visualizar su comportamiento en tanto al aumento de costo y el control. Los algoritmos desarrollados para el cálculo del número de condición, el RGA y el índice de sensibilidad se presentan en los apéndices A y B.

3.3.1. Metodología número de condición y RGA

Para llevar a cabo el cálculo del NC y el RGA, se exporta el archivo de Aspen Plus obtenido de la optimización a Aspen dynamics (ver apéndice C), ya que los diseños obtenidos de la optimización están en estado estable y es necesario tenerlos en estado dinámico, para la realización de este análisis. Una vez exportado se identifican las variables manipulables de las columnas y cuál de ellas es la que controla las salidas de interés, en este sistema se elige la configuración LV (El destilado es controlado con el reflujo y los fondos con la carga térmica), debido a que la literatura enmarca que esta configuración es la mejor y la más usada para columnas de destilación (Skogestad & Morari 1987).

Identificadas las variables manipulables del sistema, se debe perturbar cada una de ellas y registrar su comportamiento en la variable de interés de cada salida, siendo estas las concentraciones de: ácido levulínico, agua, ácido fórmico y furfural. Los datos de concentración contra tiempo deben ser guardados en Excel para su posterior análisis, en este caso nuestro sistema cuenta con 4 corrientes de salida por lo que al finalizar las perturbaciones se debe contar con 16 series de datos. Se escogió una perturbación de +0.5% mediante un análisis de sensibilidad del sistema, tomando criterio una perturbación que tuviera efectos en el sistema, pero que a la vez nos permitiera conservar la convergencia. Además estudios similares

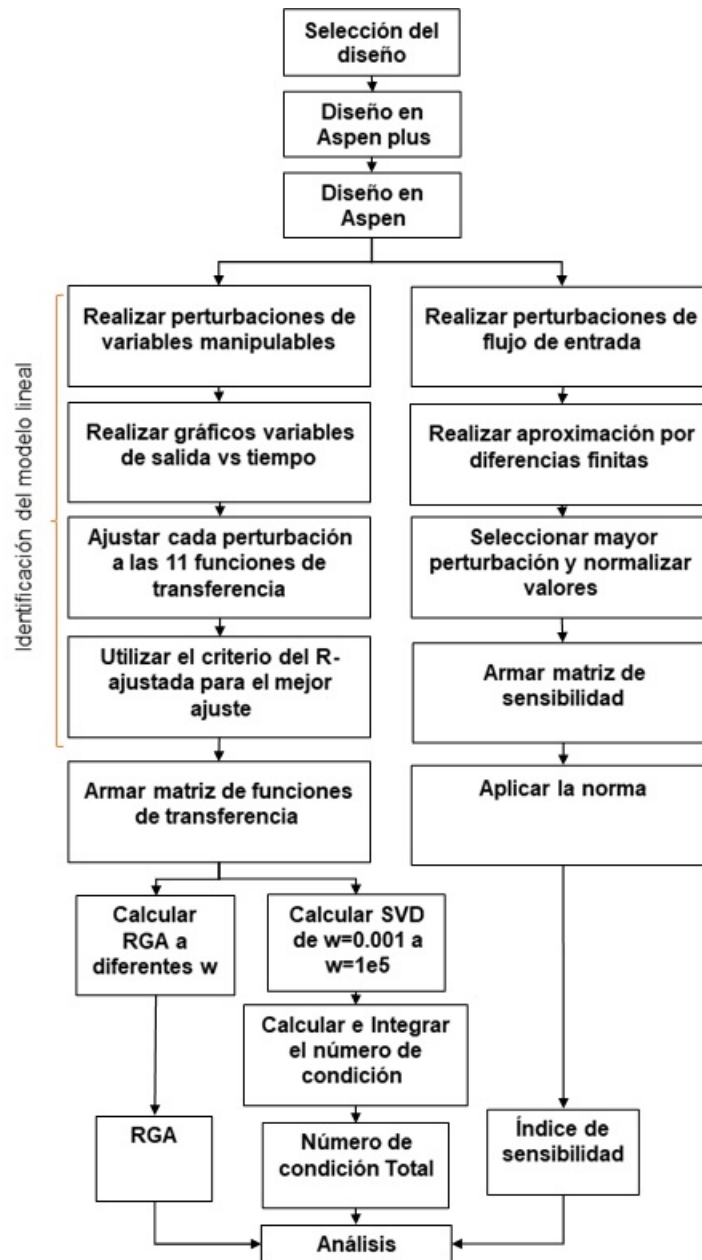


Figura 3-1: Metodología para el índices de operabilidad.

(Acosta-Solórzano et al. 2016, Sánchez-Ramírez et al. 2017, Santaella et al. 2017) muestran que sistemas intensificados son sensibles a estas perturbaciones pequeñas.

3.3.1.1. Metodología para armar matriz de funciones de transferencia

Posteriormente de haber obtenido los resultados de las perturbaciones (concentración vs tiempo), estas deben de ser ajustadas a una función de transferencia, esto con el objetivo de armar la matriz de ganancia y poder calcular el NCT y el RGA.

3.3.1.1.1. Funciones de transferencia Una función de transferencia es un modelo matemático que relaciona la respuesta o salida de un sistema a una señal de entrada o excitación. En control se utilizan las funciones de transferencia para representar las relaciones de entrada y salida de componentes, variables o sistemas que se describen mediante ecuaciones diferenciales lineales e invariantes en el tiempo. La función de transferencia se puede determinar, **Ec.3.3-5**, (Stephanopoulos 1984):

$$H(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} \quad (\text{Ec.3.3-5})$$

Donde:

$H(s)$ es una función de transferencia. $Y(s)$ es la transformada de Laplace de la respuesta. $X(s)$ es la transformada de Laplace de la señal de entrada.

La función de transferencia también puede considerarse como una respuesta de un sistema inicialmente inerte a un impulso como señal de entrada, **Ec.3.3-6**, (Stephanopoulos 1984):

$$H(s) = L[h(t)] = \int_0^{\infty} e^{-st} h(t) dt \quad (\text{Ec.3.3-6})$$

La salida o respuesta en frecuencia del sistema se encuentra reemplazando una entrada determinada con la **Ec.3.3-7**:

$$Y(s) = G(s) \cdot X(s) \quad (\text{Ec.3.3-7})$$

La respuesta como función del tiempo se determina con la transformada de Laplace inversa de $Y(s)$. Representada por la **Ec.3.3-8**:

$$Y(t) = L^{-1}[Y(s)] \quad (\text{Ec.3.3-8})$$

Cualquier sistema físico se puede traducir a una serie de valores matemáticos a través de los cuales se conoce el comportamiento de estos sistemas frente a valores concretos (Stephanopoulos 1984).

En nuestro caso las funciones de transferencia que debemos utilizar para el ajuste deben de

estar en el dominio del tiempo, ya que nuestros datos de las perturbaciones están en función de este. Generalmente las funciones de transferencia nos son mostradas en el dominio de laplace (ver apéndice D), por lo que para nuestro caso de estudio estas funciones se transforman al dominio del tiempo a través de la transformada inversa simbólica utilizando el comando de Matlab “ilaplace”, obteniendo la ecuaciones que se muestran en el apéndice E. Una vez transformadas las funciones, nuestros datos pueden ser ajustados a ellas a través de regresión no lineal usando mínimos cuadrados y se elige cual es la que presenta el mejor ajuste. Dicho ajuste fue se realiza utilizando las herramientas de matlab ”fitresultz ”gof”, las cuales hacen el ajuste automático de las funciones y aportan información como los intervalos de confianza e índices de la calidad del ajuste. Dentro de estos índices se encuentran el coeficiente de determinación (R^2), el coeficiente ajustado de determinación (R_{Adj}^2), el error cuadrático medio (RSME) y la suma de cuadrados debido al error (SSE) .

3.3.1.1.2. R-Ajustada El análisis de regresión es una técnica estadística utilizada para conocer la relación que existe entre variables. La mayoría de los criterios para seleccionar la mejor regresión, son funciones de la suma residual de cuadrados para un tamaño de datos dado. Dos de los criterios más utilizados son el coeficiente de determinación R^2 (Ec.3.3-9) y el coeficiente ajustado de determinación R_{Adj}^2 (Ec.3.3-10).

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (\text{Ec.3.3-9})$$

$$R_{Adj}^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{(n-1)SSE}{(p-1)SST} \quad (\text{Ec.3.3-10})$$

Donde: SSR es la suma de los cuadrados de la regresión, SST es la suma del cuadrado total, SSE es la suma cuadrada del error, n es el número de variables p el número parámetros de la regresión (mathworks 2017).

El coeficiente de determinación R^2 es la proporción del total de la suma de cuadrados de la variable dependiente por las variables independientes en el modelo. Como R^2 no puede disminuir a medida que se agregan variables independientes al modelo, el modelo que proporcione el R^2 máximo será necesariamente el modelo que contenga todas las variables independientes (mathworks 2017). El gráfico típico de R^2 contra el número de variables en el modelo comienza como una curva inclinada hacia arriba, luego se nivela cerca del máximo R^2 una vez que se han incluido las variables más importantes. Por lo tanto, el uso del criterio R^2 para la construcción de modelos requiere un juicio sobre si el aumento de variables adicionales justifica la mayor complejidad del modelo, siendo una desventaja del modelo.

Por otra parte, el R_{Adj}^2 elimina el impacto de los grados de libertad y da una cantidad es más comparable que R^2 en modelos que involucran diferentes números de parámetros. A

diferencia de R^2 , R_{Adj}^2 no siempre necesita aumentar a medida que se agregan variables al modelo. El valor de R_{Adj}^2 tenderá a estabilizarse alrededor algún límite superior como variables se agregan. El modelo más simple con R_{Adj}^2 cerca de este límite superior se elige como el mejor índice para evaluar la calidad del modelo durante la identificación de parámetros (John et al. 1998). Por tanto, en este trabajo se utiliza como criterio de mejor ajuste al R_{Adj}^2 . Una vez elegida la función de transferencia para cada perturbación, se prosigue a armar la matriz de funciones de transferencia. Para poder realizar el cálculo del RGA y número de condición a partir de matrices en función de la frecuencia, es necesario que las funciones resultantes sean transcritas al dominio de Laplace y posteriormente al dominio de la frecuencia. Se realizó de esta manera, ya que no se encontró la manera de poder pasar directamente nuestras ecuaciones en función del tiempo a función de la frecuencia.

Para la transcripción de las funciones en el dominio de Laplace, en la función *gof* resultante del mejor ajuste, quedan guardados los valores de las constantes como kc (ganancia del sistema), τ (constante de tiempo), ζ (factor de amortiguamiento), ver **Ec.3.3-11**, por lo que pueden ser llamadas. Para la transformación al dominio de la frecuencia se utiliza el comando de Matlab “*freqresp*”, el cual devuelve la respuesta de frecuencia del modelo del sistema dinámico (mathworks 2018). Una vez obtenidas las funciones de transferencia se arma la matriz de funciones de transferencia que es la base para el cálculo del número de condición y el RGA.

$$Y(t) = y_o + \left[Mk_1 - Mk_1 \exp(-t/\tau_1) + \frac{\left(k_2 \sin^{-1} \left(\left(\frac{\tau_1}{\sqrt{\zeta^2 - 1}} t \right) * \exp\left(\frac{-\zeta t}{\tau_1}\right) \right) \right)}{\tau_1 \sqrt{\zeta^2 - 1}} \right] * heaviside(t) \quad (\text{Ec.3.3-11})$$

3.3.1.2. Cálculo del número de condición

Una vez obtenida la matriz de funciones de transferencias en el dominio de la frecuencia, es necesario calcular los valores singulares de la matriz de funciones de transferencia, estos valores se obtienen a partir de la descomposición de valores singulares. Esto puede hacerse directamente con el comando de matlab *svd*, que devuelve los valores singulares de la matriz en orden descendente.

La descomposición en valores singulares (DVS) es un algoritmo numérico para el análisis de los aspectos de multivariables en una matriz de ganancias. Su aplicación provee una medida de las propiedades de controlabilidad de un sistema dinámico dado. El DVS presenta las bases para llevar a cabo una comparación de las propiedades teóricas de control entre dos o más sistemas. Es posible comenzar el análisis considerando un modelo lineal en estado estacionario de un proceso dado, estableciéndolo de forma matricial extendible a todo el

dominio de la frecuencia.

Es deseable que, para la matriz de ganancias de estado estacionario, K , las n ecuaciones lineales con n incógnitas representadas por la ecuación **Ec.3.3-12**, sean linealmente independientes, pues con esto se asegura que las n variables a controlar pueden ser reguladas de manera independiente, **Ec.3.3-12**, (Moore 1986):

$$y(t) = Ku(t) \quad (\text{Ec.3.3-12})$$

Donde y es un vector de respuesta y u el vector de variables de entrada. Una de las formas de asegurar esto es calculando los valores propios (eigenvalores) de la matriz. Si cualquiera de los valores propios de la matriz es cero, entonces la matriz es singular y esto indica que se encontrarán dificultades para controlar el proceso.

Otra propiedad importante de la matriz K son sus valores singulares. Estos son números no negativos definidos como las raíces cuadradas positivas de los eigenvalores del producto matricial $K^H K$.

Considérese ahora una matriz cualquiera G de $n \times m$. La descomposición en valores singulares descompone la matriz en tres matrices de componentes, según **Ec.3.3-13**:

$$G = V \Sigma W^H \quad (\text{Ec.3.3-13})$$

Donde Σ es una matriz diagonal $m \times n$ de escalares llamados valores singulares $(\sigma_1, \dots, \sigma_n)$, $V = (V_1, V_2, \dots)$ es la matriz de vectores singulares izquierdos y $W = (W_1, W_2, \dots)$ es la matriz de vectores singulares derechos (Moore 1986).

Obteniendo los valores singulares es necesario elegir el máximo valor y el mínimo valor, a cada frecuencia dada y calcular el número de condición utilizando la ecuación **Ec.3.2-2**. El rango de frecuencia utilizado para este cálculo va desde 0.001 a $1e5$ esto debido a que trabajos donde hacen análisis del número de condición utilizan este rango (Acosta-Solórzano et al. 2016, Sánchez-Ramírez et al. 2017). Al finalizar este cálculo obtenemos un conjunto de datos de número de condición vs frecuencia. Por lo que utilizando la ecuación **Ec.3.3-14**, presentada por Santaella et al. (2017), donde se calcula el área generada por la curva de número condición y frecuencia. Obteniendo como resultado un número de condición representativo del diseño en todo el rango acumulado de frecuencias.

$$CNT = \int_{1e-3}^{1e5} \gamma d\omega \quad (\text{Ec.3.3-14})$$

3.3.1.3. Cálculo del RGA

Una vez obtenida la matriz de funciones de transferencia en el dominio de la frecuencia, se calcula el RGA empleando la ecuación **Ec.3.2-1**, para las frecuencias $\omega = 0, 0.001$ y $1e5$.

El resultado de este cálculo es la matriz que contiene la estructura de control apropiada para cada frecuencia propuesta, en este caso en particular al ser 3 las frecuencias estudiadas, se obtuvieron 3 matrices.

3.3.2. Metodología Índice de sensibilidad

Para poder realizar el cálculo del índice de sensibilidad, se utiliza el mismo archivo de Aspen dynamics generado para el cálculo del NCT y el RGA. Posteriormente se identifican las variables de salida y las variables en nuestra alimentación que se desean perturbar. En este caso las variables de salida fueron las mismas consideradas para el cálculo del RGA y el NCT, y las variables de entrada fueron la composición del ácido levulínico y el flujo de ácido levulínico a la alimentación. Se consideraron estas variables, ya que el ácido levulínico es nuestro producto de interés. Las otras variables de entrada requeridas para resolver el modelo son fijas. El propósito de este paso es determinar la operación a valores nominales de las variables de entrada (Prado-Rubio et al. 2010).

Una vez identificadas las variables se realizan perturbaciones de +0.5%, debido a que fue la perturbación elegida para el cálculo de los otros índices. En este caso al contar con dos variables y cuatro salidas, al final de las perturbaciones debemos de contar con 8 conjuntos de datos, los cuales son guardados en Excel. Para cada conjunto de datos (concentración vs tiempo) se realiza la aproximación por diferencias finitas utilizando la **Ec.3.2-4**, con ello se obtiene el valor más alto de cada perturbación utilizando el comando de Matlab $\max(x)$ y este es normalizado utilizando los valores iniciales de las variables manipulables.

Con los valores normalizados se arma la matriz de sensibilidad y se evalúa su norma, obteniendo un unico valor para ambas perturbaciones.

3.3.2.1. Norma

Si $A = [a_{ij}]$ es una matriz $m \times n$ de elementos reales o complejos, la norma de A , designada por $\|A\|$, se define como el número no negativo dado por la ecuación **Ec.3.3-15**

$$\|A\| = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n |a_{ij}| \quad (\text{Ec.3.3-15})$$

Es decir, la norma de A es la suma de los valores absolutos de todos sus elementos (Apostol 1969). Siendo el valor de la norma, el índice que nos indica que tan sensible es nuestro sistema a las perturbaciones en la entrada.

3.4. Resultados

En esta sección se presentan los resultados del análisis de controlabilidad de 20 diseños diferentes para la purificación de ácido levulínico (mostrados en el Capítulo 1), divididos en 5 diseños para cuatro esquemas. Los resultados se presentan en subsecciones por cada esquema y al final un análisis global de los resultados. Este análisis fue extendido solamente a la parte de destilación, debido a la complejidad de simular la hidráulica rigurosa de la columna de extracción y asumiendo que esta presenta baja incertidumbre a las perturbaciones por los grandes flujos que se manejan en ella.

3.4.1. Generalidades

Para el cálculo de los índices de controlabilidad se obtuvo el ajuste a la mejor función de transferencia, obteniendo que nuestras perturbaciones se ajustaron mejor a los modelos: primero orden con tiempo muerto, función de transferencia de primer orden en competencia con tiempo muerto, función de transferencia de segundo orden con tiempo de retraso $\zeta > 1$, función de primer orden y segundo orden en competencia, y, función de primer orden y segundo orden en competencia (τ y ζ son conocidas), ver apéndice D. Además, se realizó un análisis de los gráficos de NC vs frecuencia, ver Figura 3-2, para observar el comportamiento de los esquemas estudiados ante pequeñas y grandes perturbaciones, obteniendo que los esquemas estudiados presentan mayor sensibilidad a perturbaciones grandes, ya que, la mayor contribución al número de condición se encuentra a grandes valores de frecuencia.

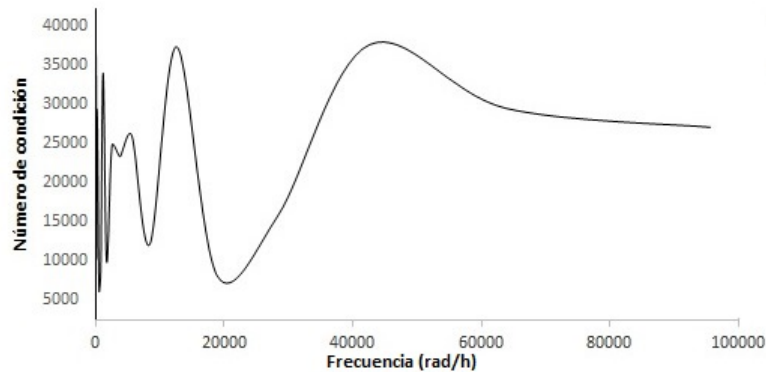


Figura 3-2: Ejemplo de Número de condición vs frecuencia

En el estudio del RGA, se encontraron arreglos de control diferentes al propuesto (LV), estos arreglos mostraban un emparejamiento cruzado entre las variables (ver Tabla 3-1), el

cual puede variar entre las combinaciones posibles. Donde Y1-Y4 y X1-X4 representan las variables de salida y las variables manipulables del sistema, respectivamente.

Tabla 3-1: Arreglo LV y cruzado en RGA.

| | Arreglo LV | | | | Arreglo cruzado | | | |
|----|------------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|-------|
| | Y1 | Y2 | Y3 | Y4 | Y1 | Y2 | Y3 | Y4 |
| X1 | 1 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| X2 | 0.000 | 1 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1 | 0.000 |
| X3 | 0.000 | 0.000 | 1 | 0.000 | 0.000 | 1 | 0.000 | 0.000 |
| X4 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1 |

3.4.2. Resultados de secuencia convencional

En la Figura 3-3 se enmarca el área estudiada, así como los 5 esquemas seleccionados para el análisis de controlabilidad.

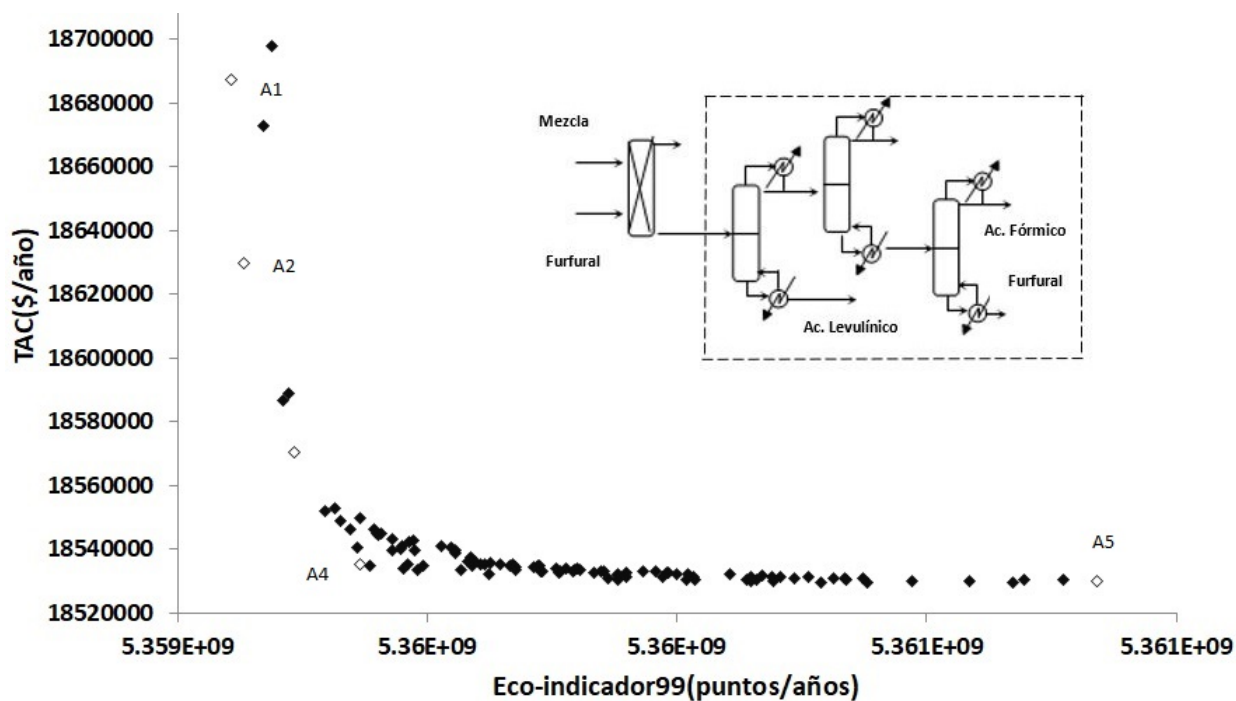


Figura 3-3: Diseños seleccionados y sección estudiada de la configuración convencional.

Se obtuvo el número de condición total para los 5 diseños propuestos, Tabla 3-2 y Figura 3-4. Mostrando que el diseño A1 presenta la menor sensibilidad ante perturbaciones de las variables manipulables del sistema, con el menor valor de NCT. el amortiguamiento en este

diseño, es debido a presenta los diámetros más grandes comparado a los otros diseños, (ver Tabla 3-3), lo que permite que exista una mejor distribución del flujo dentro de las columnas de destilación.

Tabla 3-2: Resultados de número de condición total diseño convencional.

| Diseño | Número de Condición Total |
|--------|---------------------------|
| A1 | 2.77E+07 |
| A2 | 1.16E+08 |
| A3 | 2.01E+09 |
| A4 | 5.87E+09 |
| A5 | 1.01E+11 |

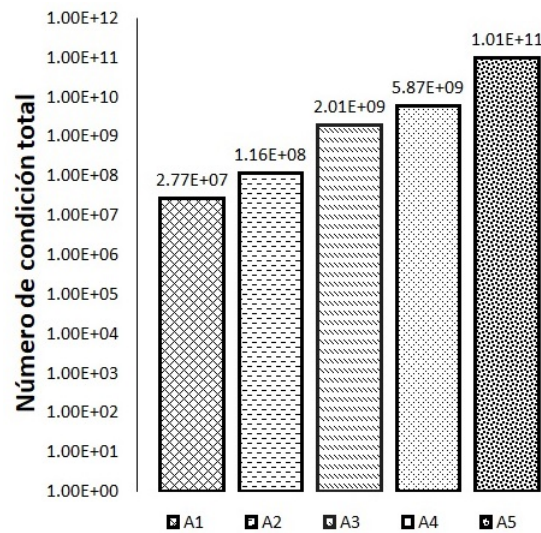


Figura 3-4: Número de condición total secuencia convencional.

Tabla 3-3: Suma de diámetros de columnas de destilación del esquema convencional.

| Diseño | Suma de diámetros |
|--------|-------------------|
| A1 | 8.450 |
| A2 | 8.280 |
| A3 | 8.217 |
| A4 | 8.055 |
| A5 | 7.800 |

Las estructuras de control a 3 frecuencias diferentes, obtenidas a través del estudio del RGA, son mostradas en las Tablas **3-4**, **3-5** y **3-6**.

Tabla **3-4**: Resultados del RGA para los diseños A1 y A2.

| | | A1 | | | | A2 | | | |
|---------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu |
| w=0 | Carga-C1 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.899 | 0.039 | 0.000 | 0.063 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.001 | 0.999 | 0.000 | -0.049 | 1.135 | -0.086 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.999 | 0.001 | 0.000 | 0.062 | -0.148 | 1.086 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.088 | -0.025 | 0.000 | 0.937 |
| w=0.001 | Carga-C1 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.873 | 0.036 | 0.000 | 0.091 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.001 | 0.999 | 0.000 | -0.016 | 1.056 | -0.041 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.999 | 0.001 | 0.000 | 0.058 | -0.069 | 1.011 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.085 | -0.023 | 0.029 | 0.909 |
| w=1e5 | Carga-C1 | 0.999 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.991 | 0.010 | 0.000 | -0.001 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.011 | 1.011 | -0.022 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.001 | 0.999 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | -0.021 | 1.022 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | -0.002 | 0.001 | 0.000 | 1.001 |

Tabla **3-5**: Resultados del RGA para los diseños A3 y A4.

| | | A3 | | | | A4 | | | |
|---------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu |
| w=0 | Carga-C1 | 0.215 | 0.785 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | 1.356 | -1.553 | -1.052 | 2.249 | 0.000 | 0.833 | 1.167 | -1.000 |
| | Reflujo-C3 | -1.010 | 1.449 | 1.835 | -1.274 | 0.000 | -0.775 | -0.225 | 2.000 |
| | Carga-C3 | 0.439 | 0.319 | 0.217 | 0.024 | 0.000 | 0.942 | 0.058 | 0.000 |
| w=0.001 | Carga-C1 | 0.120 | 0.880 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | -0.007 | 0.402 | 1.077 | -0.471 | 0.000 | 1.241 | -6.792 | 6.551 |
| | Reflujo-C3 | 1.158 | -1.607 | 0.145 | 1.303 | 0.000 | -0.241 | 7.717 | -6.475 |
| | Carga-C3 | -0.271 | 1.325 | -0.222 | 0.168 | 0.000 | 0.000 | 0.075 | 0.925 |
| w=1e5 | Carga-C1 | -0.053 | 1.053 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | -1.364 | 0.150 | -0.018 | 2.232 | 0.000 | 0.865 | 0.118 | 0.017 |
| | Reflujo-C3 | 2.659 | -0.105 | -0.389 | -1.165 | 0.000 | -0.426 | 0.882 | 0.544 |
| | Carga-C3 | -0.242 | -0.098 | 1.407 | -0.067 | 0.000 | 0.561 | 0.000 | 0.439 |

Tabla 3-6: Resultados del RGA para el diseño A5.

| | | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu |
|-----|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| w=0 | Carga-C1 | 0.893 | 0.164 | 0.000 | -0.056 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.000 | 0.139 | 0.360 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.139 | 0.360 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.012 | 0.721 | 0.266 |

| | | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu |
|---------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| w=0.001 | Carga-C1 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | -0.432 | -2.864 | 4.296 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.502 | 3.794 | -3.296 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.930 | 0.070 | 0.000 |

| | | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu |
|-------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| w=1e5 | Carga-C1 | 0.959 | 0.029 | 0.000 | 0.012 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.000 | 0.500 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.500 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.491 | 0.000 | 0.508 |

De los diseños estudiados el A1 y A2 mantienen su configuración de control a través de todo el rango de frecuencias. Siendo la configuración LV para el diseño A2 y una configuración cruzada para el arreglo A1. Los diseños A3, A4 y el A5 presentan un arreglo de control diferente al LV e inestable a las frecuencias estudiadas, esta variación en la estructura es debida a que se trata de un tren de destilación, y las corrientes de salida de una columna, predeterminan las purezas que se pueden alcanzar en una columna posterior, por ello es posible que variables manipulables presentes en columnas anteriores generen un dominio sobre variables de salida posteriores.

En tanto a los resultados del índice de sensibilidad son presentados en la Tabla 3-7 y en la Figura 3-5.

Tabla 3-7: Resultados índice de sensibilidad.

| Diseño | Índice de sensibilidad |
|--------|------------------------|
| A1 | 8.112 |
| A2 | 14.177 |
| A3 | 10.300 |
| A4 | 13.367 |
| A5 | 15.218 |

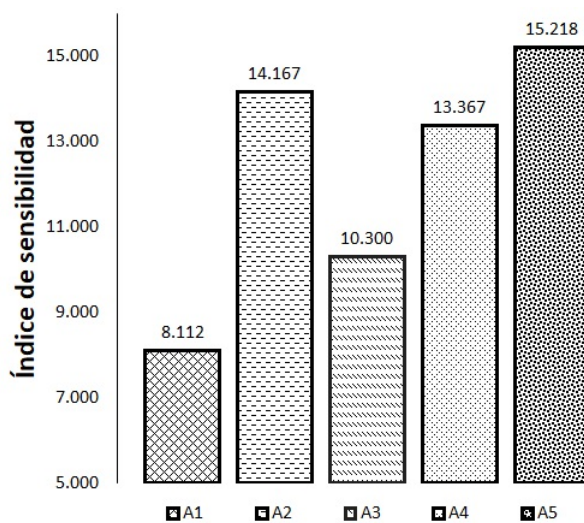


Figura 3-5: Resultados índice de sensibilidad

Mostrando que los diseños A1 y A3, tienen una menor sensibilidad a perturbaciones en la alimentación, esto atribuido que ambos diseños presentan los mayores diámetros en la primera columna de destilación, reduciendo con ello la propagación de la incertidumbre en el sistema.

3.4.2.1. Análisis de resultados

En la Tabla 3-8 se muestran los resultados de los tres índices.

Tabla 3-8: Resultados de los tres índices esquema convencional

| | NC | IS | RGA |
|-----------|-----------------|-------------|------------------------|
| A1 | 2.77E+07 | 8.11 | Estable cruzado |
| A2 | 1.16E+08 | 14.17 | Estable LV |
| A3 | 2.01E+09 | 10.30 | No estable |
| A4 | 5.87E+09 | 13.37 | Estable LV |
| A5 | 1.01E+11 | 15.22 | No estable |

Realizando un análisis global del esquema convencional, los mejores diseños en tanto al número de condición son el A1 y el A2. Sin embargo, mediante el estudio del RGA nos podemos dar cuenta que el cálculo del número de condición con un arreglo de control ya establecido no es del todo justo para todos los diseños ya que esto influye en la construcción de la matriz de ganancias, en el SVD y por ende en el valor final del número de condición. Debido a que los diseños A3, A4 y A5 presentan estructuras variantes en todo el rango de frecuencias, sólo se recalculo el número de condición para el diseño A1, ya que, aunque

presenta un arreglo diferente al LV éste es constante en el todo el rango de frecuencia. Los resultados que se obtuvieron se muestran en las Tablas **3-9** y **3-10**.

Tabla **3-9**: Resultados RGA diseño A1 arreglo LV y arreglo cruzado.

| | | A1 arreglo LV | | | | A1 arreglo cruzado | | | |
|---------|------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|
| W=0 | | F-Levu | D-Agua | F-Fórmico | F-furfu | F-Levu | F-Fórmico | D-Agua | F-furfu |
| | Carga-C1 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.990 | 0.000 | 0.000 | 0.010 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.001 | 0.999 | 0.000 | 0.323 | 2.000 | -1.323 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.999 | 0.001 | 0.000 | -0.323 | -1.000 | 2.323 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.010 | 0.000 | 0.000 | 0.990 |
| w=0.001 | | F-Levu | D-Agua | F-Fórmico | F-furfu | F-Levu | F-Fórmico | D-Agua | F-furfu |
| | Carga-C1 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.999 | 0.000 | 0.000 | 0.001 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.001 | 0.999 | 0.000 | 0.001 | 0.999 | 0.001 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.999 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.999 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.999 |
| w=1e5 | | F-Levu | D-Agua | F-Fórmico | F-furfu | F-Levu | F-Fórmico | D-Agua | F-furfu |
| | Carga-C1 | 0.999 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 1.020 | 0.000 | -0.020 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.001 | 1.000 | -0.001 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.001 | 0.999 | 0.000 | 0.000 | -0.029 | 0.000 | 1.029 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.008 | 0.000 | -0.008 | 1.000 |

Tabla **3-10**: Número de condición A1 a diferentes arreglos de control.

| | A1-arreglo LV | A1-arreglo cruzado |
|---------------------|---------------|--------------------|
| número de condición | 2.77E+07 | 2.12E+07 |

Observando los resultados de la Tabla **3-10**, el número de condición calculado del diseño A1 disminuye para su adecuada estructura de control. Además, en la Tabla **3-9** se corrobora que para este diseño la estructura de control adecuada no sigue el comportamiento LV en todas sus variables. Por lo que se puede reafirmar que los mejores diseños en tanto al número de condición son el A1 y el A2; ambos con arreglos de control distintos. En tanto al índice de sensibilidad este nos muestra que el diseño A2 es 74,7% más sensible a perturbaciones en la alimentación que el diseño A1. Por lo que en esta sección se concluye que el diseño A1, presenta las mejores propiedades de control de los 5 diseños estudiados del esquema convencional, el cual muestra una estructura de control:

- Flujo de ácido levulínico - carga térmica de columna 1.
- Flujo de agua- reflujo de la columna 3.
- Flujo de ácido fórmico - Reflujo columna 2.
- Flujo de furfural - carga térmica de la columna 3.

3.4.3. Resultados de secuencia con columna de pared divisoria y decantador.

En esta subsección se presentan los resultados del análisis de controlabilidad de los 5 diseños del esquema con columna de pared divisoria y decantador, mostrados en la Figura 3-6.

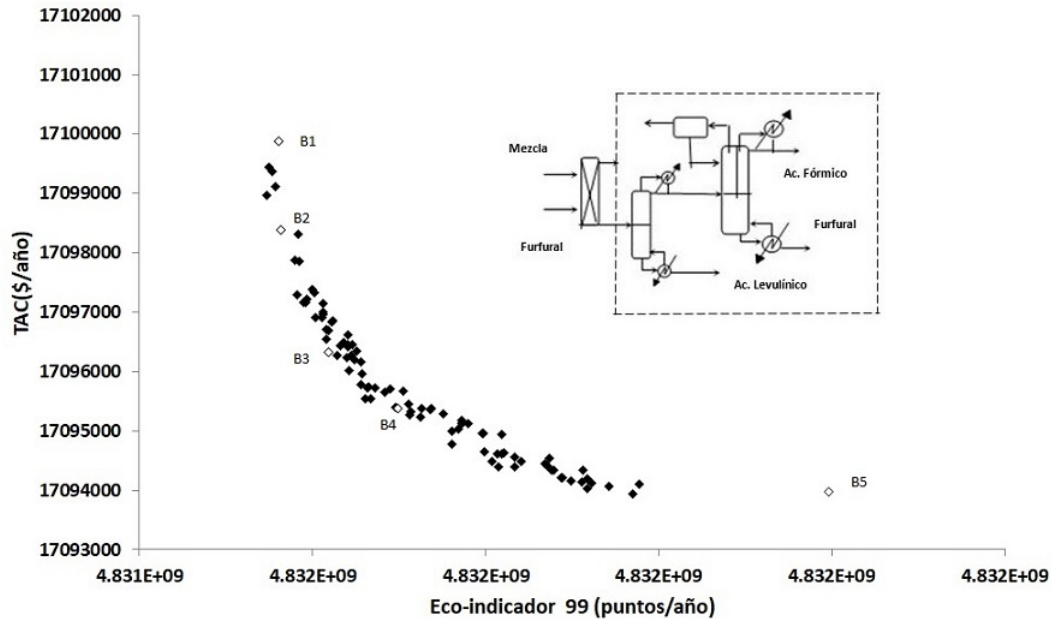


Figura 3-6: Diseños seleccionados y sección estudiada de la secuencia con columna de pared divisoria y decantador.

Los resultados del número de condición total, son mostrados en la Tabla 3-11 y en la Figura 3-7. Mostrando que el diseño B3 presenta el menor valor de número de condición, esto debido a que presenta las dimensiones mayores en tanto al diámetro de las columnas de destilación y pared divisoria, como la mayor cantidad de extractate de los diseños estudiados (ver tabla 3-12), características que le permiten, tener una mayor estabilidad ante perturbaciones de sus variables manipulables.

Mediante el estudio del RGA, mostrado los resultados en las Tablas 3-13, 3-14 y 3-15, se obtuvo que los diseños B1 y B5 presentan estructuras de control variantes en las frecuencias

Tabla 3-11: Número de condición total de la secuencia con columna de pared divisoria y decantador.

| Diseño | Número de Condición total |
|--------|---------------------------|
| B1 | 9.65E+07 |
| B2 | 6.52E+05 |
| B3 | 6.34E+05 |
| B4 | 4.35E+06 |
| B5 | 1.46E+09 |

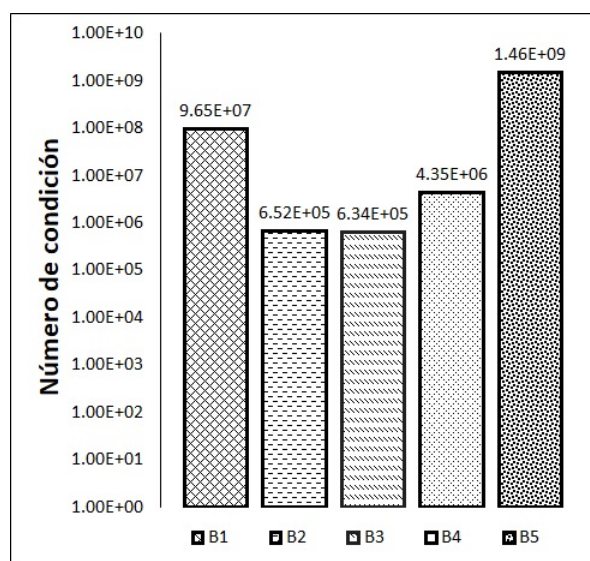


Figura 3-7: Número de condición secuencia con columna de pared divisoria y decantador.

Tabla 3-12: Suma de diámetros de columnas de destilación y pared divisoria, y cantidad de extractante.

| | Suma de diámetros (m) | Extractante (kg/h) |
|-----------|-----------------------|--------------------|
| B1 | 7.079 | 107985.963 |
| B2 | 7.358 | 107961.060 |
| B3 | 7.377 | 107991.982 |
| B4 | 7.226 | 107975.270 |
| B5 | 6.912 | 107930.134 |

estudiadas, debido a la dependencia que existe entre las variables manipulables y todas las salidas del sistema, obteniendo configuraciones de control diferentes a la propuesta LV. Los diseños B2 y B3, presentan una estructura de control LV estable, así como el diseño B4 presenta una estructura de control cruzada estable. La estabilidad de la estructura de control en estos últimos diseños al igual que el NCT, se ve favorecida por tamaño de los equipos.

Tabla 3-13: Resultados del RGA para los diseños B1 y B2.

| B1 | | | | | | B2 | | | |
|---------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | F-Levu | D-Agua | F-fórmico | F-furfu | F-Levu | D-Agua | F-fórmico | F-furfu |
| w=0 | Carga-C1 | 0.711 | 0.001 | 0.063 | 0.225 | 0.995 | 0.000 | 0.000 | 0.005 |
| | Reflujo-C2 | 0.145 | -0.066 | 0.420 | 0.000 | 0.000 | 0.999 | 0.001 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.145 | -0.066 | 0.420 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.999 | 0.000 |
| | Carga-C3 | -0.003 | 0.200 | 0.096 | 0.707 | 0.005 | 0.000 | 0.000 | 0.995 |
| w=0.001 | Carga-C1 | -0.018 | 0.000 | 0.001 | 1.016 | 0.995 | 0.000 | 0.000 | 0.005 |
| | Reflujo-C2 | 0.463 | -0.132 | 0.169 | 0.000 | 0.000 | 1.545 | -0.545 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.463 | -0.132 | 0.169 | 0.000 | 0.000 | -0.545 | 1.545 | 0.000 |
| | Carga-C3 | -0.011 | 0.383 | 0.660 | -0.031 | 0.005 | 0.000 | 0.000 | 0.995 |
| w=1e5 | Carga-C1 | 0.994 | 0.000 | 0.005 | 0.000 | 0.989 | 0.000 | 0.000 | 0.011 |
| | Reflujo-C2 | 0.003 | 0.066 | 0.431 | 0.000 | 0.000 | 0.729 | 0.271 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.003 | 0.066 | 0.431 | 0.000 | 0.000 | 0.271 | 0.729 | 0.000 |
| | Carga-C3 | -0.001 | 0.867 | 0.133 | 0.000 | 0.011 | 0.000 | 0.000 | 0.989 |

Tabla 3-14: Resultados del RGA para los diseños B3 y B4.

| B3 | | | | | | B4 | | | |
|---------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | F-Levu | D-Agua | F-fórmico | F-furfu | F-Levu | D-Agua | F-fórmico | F-furfu |
| w=0 | Carga-C1 | 1.097 | 0.000 | 0.000 | -0.097 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.999 | 0.001 | 0.000 | -0.009 | 0.005 | 1.005 | -0.001 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.001 | 0.999 | 0.000 | 0.009 | -0.001 | -0.007 | 0.999 |
| | Carga-C3 | -0.097 | 0.000 | 0.000 | 1.097 | 0.000 | 0.996 | 0.002 | 0.001 |
| w=0.001 | Carga-C1 | 0.995 | 0.000 | 0.000 | 0.005 | 1.009 | 0.000 | 0.000 | -0.009 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.999 | 0.001 | 0.000 | -0.008 | -0.018 | 1.020 | 0.006 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.001 | 0.999 | 0.000 | -0.001 | -0.003 | -0.022 | 1.026 |
| | Carga-C3 | 0.005 | 0.000 | 0.000 | 0.995 | 0.000 | 1.020 | 0.002 | -0.022 |
| w=1e5 | Carga-C1 | 0.987 | 0.000 | 0.000 | 0.013 | 0.999 | 0.000 | 0.000 | 0.001 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.996 | 0.003 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.996 |
| | Carga-C3 | 0.013 | 0.000 | 0.000 | 0.987 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 |

Tabla **3-15**: Resultados del RGA para el diseño B5.
B5

| | | F-Levu | D-Agua | F-fórmico | F-furfu |
|-----|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| w=0 | Carga-C1 | 0.553 | 0.396 | 0.000 | 0.050 |
| | Reflujo-C2 | -0.066 | 0.087 | 0.979 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.614 | 0.366 | 0.021 | 0.000 |
| | Carga-C3 | -0.101 | 0.151 | 0.000 | 0.950 |

| | | F-Levu | D-Agua | F-fórmico | F-furfu |
|---------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| w=0.001 | Carga-C1 | 0.553 | 0.396 | 0.000 | 0.050 |
| | Reflujo-C2 | -0.132 | 0.152 | 0.979 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.679 | 0.300 | 0.021 | 0.000 |
| | Carga-C3 | -0.101 | 0.151 | 0.000 | 0.950 |

| | | F-Levu | D-Agua | F-fórmico | F-furfu |
|-------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| w=1e5 | Carga-C1 | -0.002 | 0.009 | 0.000 | 0.993 |
| | Reflujo-C2 | 173.780 | -171.280 | -1.497 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | -173.770 | 172.270 | 2.497 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.993 | 0.000 | 0.000 | 0.007 |

Los 5 diseños estudiados, presentan una primera columna de destilación muy similar, Tabla **3-16**, por lo que la perturbación generada por el incremento de la alimentación, es propagada de una manera similar generando un IS muy cercano en los 5 diseños, mostrados en la Tabla **3-17** y en la Figura **3-8**.

Tabla **3-16**: Primer columna de destilación de secuencia con columna de pared divisoria y decantador.

| | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 |
|------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Número de platos | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| Plato de alimentación | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| Reflujo | 0.069 | 0.069 | 0.069 | 0.069 | 0.069 |
| Carga del rehervidor (cal/s) | 5538415.78 | 5538453.550 | 5538477.070 | 5538579.480 | 5539334.110 |
| Diámetro (m) | 3.497 | 3.679 | 3.623 | 3.577 | 3.454 |

Tabla **3-17**: Resultados índice de sensibilidad.

| Diseño | Índice de sensibilidad |
|--------|------------------------|
| B1 | 12.361 |
| B2 | 11.979 |
| B3 | 11.980 |
| B4 | 12.381 |
| B5 | 11.980 |

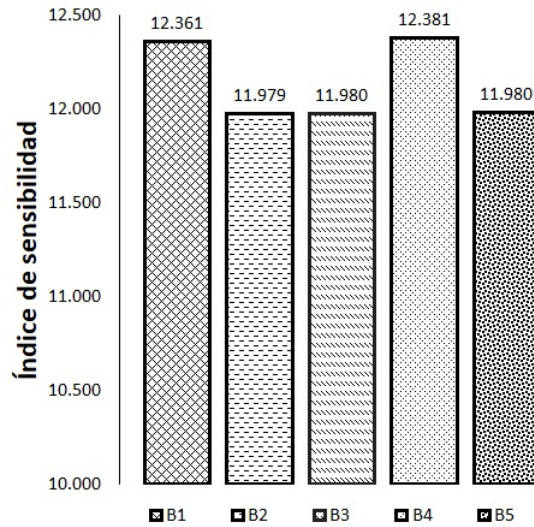


Figura 3-8: Resultados índice de sensibilidad.

3.4.3.1. Análisis de resultados

En la Tabla 3-18 se muestran los resultados de los tres índices. Donde los mejores diseños en tanto al número de condición total e índice de sensibilidad, son B2 y el B3, que además presenta una estructura de control estable.

Tabla 3-18: Resultados de los tres índices esquema con columna de pared divisoria y decantador

| | NCT | IS | RGA | Suma de diámetros |
|-----------|-----------------|---------------|-------------------|-------------------|
| B1 | 9.65E+07 | 12.361 | No estable | 7.079 |
| B2 | 6.52E+05 | 11.979 | Estable LV | 7.358 |
| B3 | 6.34E+05 | 11.980 | Estable LV | 7.377 |
| B4 | 4.35E+06 | 12.381 | Estable cruzado | 7.226 |
| B5 | 1.46E+09 | 11.980 | No estable | 6.912 |

Sin embargo, mediante el estudio del RGA el diseño B4 presenta un arreglo de control estable cruzado, por lo que se recalculo su número de condición utilizando esta nueva estructura. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la Tabla 3-36.

Tabla 3-19: Número de condición B4 a diferentes arreglos de control.

| | B4-arreglo LV | B4-arreglo cruzado |
|---------------------|---------------|--------------------|
| número de condición | 4.35E+06 | 3.89E+06 |

Al momento de hacer el cálculo número de condición con la estructura de control adecuada para el diseño B4, existe una disminución, sin embargo, este valor aún está muy por arriba que los diseños B2 y B3, por lo que el mejor diseño en tanto al número de condición es el B4. En tanto al índice de sensibilidad el diseño B4 también presenta el menor valor. Por lo que en esta sección se concluye que el diseño B3 presenta las mejores propiedades de control de los 5 diseños estudiados del esquema con columna de pared divisoria y decantador, sus buenas propiedades de control pueden ser atribuidas a que presenta el diámetro mayor de los diseños aquí estudiados, su estructura de control queda definida como:

- Flujo de ácido levulínico - carga térmica de columna 1.
- Flujo de agua- reflujo columna 2.
- Flujo de ácido fórmico - Reflujo columna 3.
- Flujo de furfural - carga térmica de la columna 3.

3.4.4. Resultados de secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico

Los resultados del análisis de controlabilidad de la secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico, son mostrados en esta subsección, en la Figura 3-9 se muestran los diseños y el área analizados.

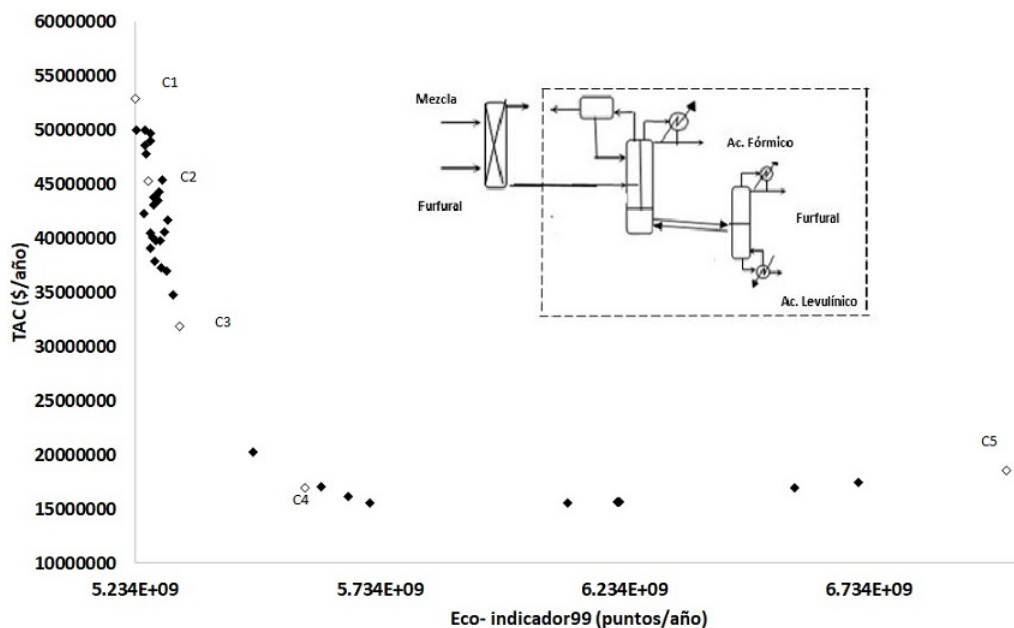


Figura 3-9: Diseños seleccionados y sección estudiada de la secuencia con columna de pared divisoria, decantador y acoplamiento térmico.

Bajo el criterio de número de condición total, Tabla 3-20 y en la Figura 3-10, el diseño C1 presenta el mejor valor, atribuyendo este resultado a que presenta los equipos con mayor diámetro y número de etapas, así como la mayor cantidad de extractante utilizada (ver Tabla 3-21), logrando con ello, restablecer de mejor manera el equilibrio en el tren de destilación.

Tabla 3-20: Resultados de número de condición secuencia con columna de pared divisoria y acoplamiento térmico.

| Diseño | Número de Condición |
|--------|---------------------|
| C1 | 4.34E+08 |
| C2 | 1.02E+10 |
| C3 | 3.39E+11 |
| C4 | 2.87E+09 |
| C5 | 1.87E+11 |

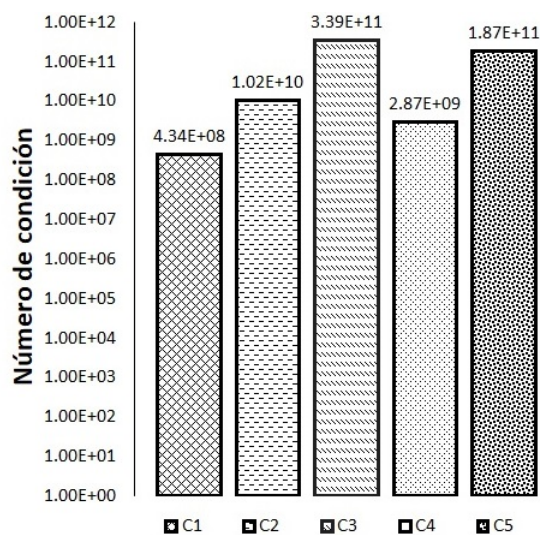


Figura 3-10: Número de condición secuencia con columna de pared divisoria y acoplamiento térmico.

Tabla 3-21: Comparativa de número de platos, cantidad de extractante y diámetro.

| | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|-----------|--------------------|-------------------|------------|------------|------------|------------|
| Columna 2 | Número de platos | 31 | 25 | 23 | 25 | 28 |
| Columna 3 | Número de platos | 43 | 45 | 43 | 46 | 40 |
| Columna 4 | Número de platos | 40 | 36 | 25 | 29 | 18 |
| | Extractante (kg/h) | 115533.818 | 115100.286 | 115332.519 | 115139.838 | 115302.814 |
| | Diámetro total (m) | 6.798 | 6.196 | 5.836 | 6.243 | 4.498 |

El diámetro de las columnas juega un papel importante en el desempeño dinámico del sistema, ya que los diseños que presentan una estructura de control estable en los resultados del RGA (Tablas **3-22**, **3-23**, **3-24**), muestran los mayores diámetros. Siendo los diseños C1 y C4 los que no presentan variación en su estructura de control, mostrando una estructura LV y cruzada, respectivamente. Además, se encontró que en los diseños C2, C3 y C5, el flujo de ácido fórmico no presenta interacción con ninguna de las variables, esto debido a que la cantidad de ácido fórmico comparada con la del furfural es demasiado pequeña y ninguna de las variables logra ejercer influencia sobre él.

Tabla **3-22**: Resultados del RGA para los diseños C1 y C2.

| C1 | | | | | | C2 | | | |
|---------|------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|-----------|---------|
| | | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu |
| w=0 | Carga-C1 | 1.233 | -0.233 | 0.000 | 0.000 | -0.500 | 1.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | -0.116 | 0.616 | 0.000 | 0.000 | -0.500 | 1.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | -0.116 | 0.616 | 0.000 | 0.000 | 2.000 | -1.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| w=0.001 | Carga-C1 | 1.233 | -0.233 | 0.000 | 0.000 | -0.929 | 1.929 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | -0.990 | 65.820 | -63.830 | 0.000 | 0.965 | -0.465 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.757 | -64.587 | 64.830 | 0.000 | 0.965 | -0.465 | 0.000 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| w=1e5 | Carga-C1 | 1.080 | -0.080 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | 0.041 | 1.736 | -0.776 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | -0.121 | -0.656 | 1.776 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |

Tabla **3-23**: Resultados del RGA para los diseños C3 y C4.

| C3 | | | | | | C4 | | | |
|---------|------------|--------------|--------------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu |
| w=0 | Carga-C1 | -0.024 | 0.538 | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.907 | 0.090 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | 0.020 | 0.467 | 0.000 | 0.000 | 0.038 | 0.093 | 0.869 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 1.005 | -0.005 | 0.000 | 0.000 | 0.959 | 0.000 | 0.041 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| w=0.001 | Carga-C1 | 0.854 | -0.005 | 0.000 | 0.000 | -0.391 | 1.266 | 0.126 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | -0.256 | 0.832 | 0.000 | 0.000 | 0.053 | -0.248 | 1.196 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.401 | 0.173 | 0.000 | 0.000 | 1.338 | -0.017 | -0.321 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| w=1e5 | Carga-C1 | 0.000 | 0.095 | 0.000 | 0.000 | -0.001 | 0.804 | 0.198 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.905 | 0.000 | 0.000 | 0.037 | 0.199 | 0.764 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.965 | -0.003 | 0.038 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |

Tabla **3-24**: Resultados del RGA para el diseño C5.
C5

| | | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu |
|---------|------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| w=0 | Carga-C1 | 0.000 | 0.333 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | 0.000 | 0.333 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.333 | 0.000 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.022 | 0.000 | 0.000 | 0.978 |
| w=0.001 | Carga-C1 | 0.001 | 1.869 | -0.870 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | 42.680 | -0.016 | -35.370 | -6.294 |
| | Reflujo-C3 | -42.681 | -0.853 | 37.240 | 7.294 |
| | Carga-C3 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| w=1e5 | Carga-C1 | 265.350 | 0.000 | -264.350 | 0.000 |
| | Reflujo-C2 | 0.122 | -1.307 | 2.185 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | -264.470 | 2.307 | 263.160 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |

Los resultados del índice de sensibilidad son mostrados en la Figura **3-11** y la Tabla **3-25** y en . Existiendo una gran deferencia entre los diseños C1, C2 y C3 respecto a C4 y C5. El flujo de vapor proveniente de la columna convencional generado por el acoplamiento térmico con la columna de pared divisoria que aminora la perturbación generada en la alimentación, ya que a menores flujos de vapor menores IS, ver Tabla **3-26**.

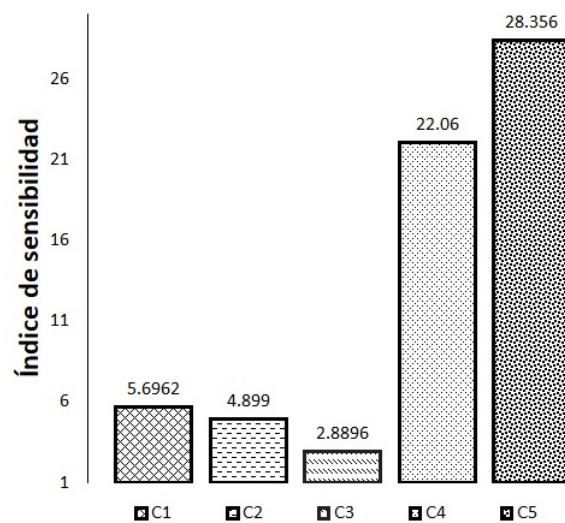


Figura **3-11**: Resultados índice de sensibilidad

Tabla 3-25: Resultados índice de sensibilidad.

| Diseño | Índice de sensibilidad |
|--------|------------------------|
| C1 | 5.70 |
| C2 | 4.90 |
| C3 | 2.89 |
| C4 | 22.06 |
| C5 | 28.36 |

Tabla 3-26: Vapor en acoplamiento térmico

| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Flujo de vapor (kg/h) | 64908.120 | 64908.120 | 64325.214 | 61448.154 | 62624.994 |

3.4.4.1. Análisis de resultados

En la Tabla 3-27 se muestran los resultados de los tres índices.

Tabla 3-27: Resultados de los tres índices esquema con columna de pared divisoria y acoplamiento térmico.

| | NC | IS | RGA |
|-----------|-----------------|-------------|-------------------|
| C1 | 4.34E+08 | 5.70 | Estable LV |
| C2 | 1.02E+10 | 4.90 | No estable |
| C3 | 3.39E+11 | 2.89 | No estable |
| C4 | 2.87E+09 | 22.06 | Estable cruzado |
| C5 | 1.87E+11 | 28.36 | No estable |

Realizando un análisis global del esquema con columna de pared divisoria y acoplamiento térmico, los mejores diseños en tanto al número de condición son el C1 y el C4 (C4 ya recalculado con su correcta estructura de control, Tabla 3-36).

Tabla 3-28: Número de condición total C4 a diferentes arreglos de control.

| | C4-arreglo LV | C4-arreglo cruzado |
|---------------------|---------------|--------------------|
| número de condición | 2.87E+09 | 2.15E+09 |

Existe una mejora en el valor de número de condición total de C4, al evaluarse en su estructura de control adecuada, sin embargo este valor aun es mayor que el de C1. Por otra parte C1 presenta un bajo valor de IS, por lo que en esta sección se concluye que el diseño C1 presenta las mejores propiedades de control de los esquemas estudiados, el cual muestra una estructura de control:

- Flujo de ácido levulínico - carga térmica de columna 1.
- Flujo de agua- Reflujo columna 2.
- Flujo de ácido fórmico - Reflujo columna 3.
- Flujo de furfural - carga térmica de la columna 3.

Es importante destacar que las propiedades de control en el diseño C1 se vieron favorecidas al contar con el mayor flujo de vapor de interconexión y el mayor tamaño de los equipos.

3.4.5. Resultados de secuencia con columna de doble pared divisoria

Los diseños estudiados de la secuencia con columna de doble pared divisoria, son mostrados en la Figura 3-12.

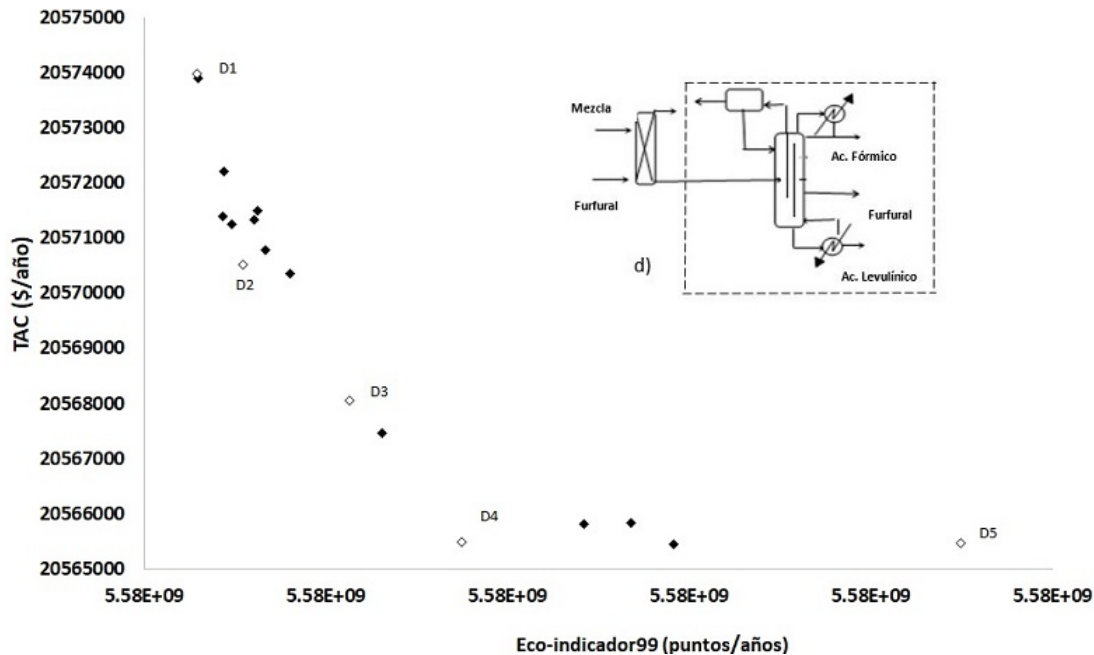


Figura 3-12: Diseños analizados de secuencia con columna de doble pared divisoria.

En este esquema el diámetro de las columnas, el de sus paredes y los flujos internos, favorecen sus propiedades dinámicas, Tabla 3-29, ya que los diseños que presentan menores valores de número de condición total, Tabla 3-30, son los que presentan estructuras estables en el estudio del RGA, Tablas 3-31, 3-32 y 3-33. Siendo los diseños D4 y D5 los que presentan las mejores propiedades, con una estructura de control LV y cruzada, respectivamente.

Tabla 3-29: Comparativa de diseños

| | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| Flujo de líquido (kg/h) | 32266.131 | 85090.812 | 64872.423 | 27215.940 | 33957.137 |
| Flujo de vapor (kg/h) | 40200.337 | 42274.112 | 48639.265 | 102447.307 | 169897.568 |
| Suma de diámetros (m) | 3.336 | 3.618 | 3.869 | 4.134 | 5.591 |

Tabla 3-30: Resultados de número de condición secuencia con columna de doble pared divisoria.

| Diseño | Número de Condición total |
|--------|---------------------------|
| D1 | 5.88E+06 |
| D2 | 8.35E+06 |
| D3 | 1.48E+06 |
| D4 | 5.25E+05 |
| D5 | 5.15E+05 |

Tabla 3-31: Resultados del RGA para los diseños D1 y D2.

| | | D1 | | | | D2 | | | |
|---------|------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | | D-Agua | F-formico | F-furfu | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu | F-Levu |
| w=0 | Reflujo-C1 | 0.824 | -0.005 | 0.180 | 0.000 | -0.828 | 1.529 | 0.299 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | -0.206 | 0.794 | 2.000 | 0.000 | 1.064 | -0.368 | 0.304 | 0.000 |
| | Flujo lateral-C3 | 0.381 | 0.206 | 0.413 | 0.000 | 0.765 | -0.162 | 0.397 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| w=0.001 | Reflujo-C1 | 0.700 | -0.233 | 0.533 | 0.000 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 1.124 | 11.820 | -11.944 | 0.000 | 0.530 | 0.000 | 0.470 | 0.000 |
| | Flujo lateral-C3 | -0.824 | -10.587 | 12.411 | 0.000 | -1.487 | 1.000 | 1.487 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 | 0.957 | 0.000 | -0.957 | 1.000 |
| w=1e5 | Reflujo-C1 | 1.380 | -0.380 | 0.000 | 0.000 | 1.673 | -0.673 | 0.000 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.041 | 3.020 | -2.061 | 0.000 | 0.041 | 2.013 | -1.054 | 0.000 |
| | Flujo lateral-C3 | -0.421 | -0.656 | 2.076 | 0.000 | -0.714 | -0.156 | 1.869 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | -0.985 | 0.986 | 0.999 | 0.000 | -0.185 | 0.186 | 0.999 |

Tabla 3-32: Resultados del RGA para los diseños D3 y D4.

| | | D3 | | | | D4 | | | |
|---------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | D-Agua | F-formico | F-furfu | F-Levu | D-Agua | F-formico | F-furfu | F-Levu |
| w=0 | Reflujo-C1 | -0.034 | 0.931 | 0.103 | 0.000 | 1.392 | -0.286 | -0.106 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.114 | 0.786 | 0.100 | 0.000 | 0.023 | 0.869 | 0.108 | 0.000 |
| | Flujo lateral-C3 | 0.920 | -0.005 | 0.085 | 0.000 | -0.414 | 0.416 | 0.998 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | -0.713 | 0.713 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| w=0.001 | Reflujo-C1 | 0.984 | 0.016 | 0.000 | 0.000 | 1.091 | 0.226 | -0.317 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | -0.445 | 0.932 | 0.514 | 0.000 | 0.023 | 0.642 | 0.335 | 0.000 |
| | Flujo lateral-C3 | 0.461 | 0.173 | 0.366 | 0.000 | -0.114 | 0.133 | 0.981 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | -0.120 | 0.120 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |
| w=1e5 | Reflujo-C1 | 0.000 | 0.895 | 0.105 | 0.000 | 1.092 | 0.136 | -0.227 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | 0.934 | 0.066 | 0.000 | 0.023 | 0.748 | 0.229 | 0.000 |
| | Flujo lateral-C3 | 1.000 | -1.000 | 1.000 | 0.000 | -0.115 | 0.117 | 0.998 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.000 | 0.171 | -0.171 | 1.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |

Tabla 3-33: Resultados del RGA para el diseño D5.

| | | D5 | | | |
|---------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | D-Agua | F-formico | F-furfu | F-Levu |
| w=0 | Reflujo-C1 | 1.000 | 0.243 | -0.243 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | -0.617 | 1.617 | 0.000 |
| | Flujo lateral-C3 | -0.333 | 0.333 | 1.000 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.333 | 1.040 | -1.373 | 1.000 |
| w=0.001 | Reflujo-C1 | 1.000 | 0.314 | -0.314 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | -0.690 | 1.690 | 0.000 |
| | Flujo lateral-C3 | -0.235 | 0.246 | 0.989 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.235 | 1.130 | -1.366 | 1.000 |
| w=1e5 | Reflujo-C1 | 1.000 | 0.613 | -0.613 | 0.000 |
| | Reflujo-C3 | 0.000 | -1.366 | 2.366 | 0.000 |
| | Flujo lateral-C3 | -0.713 | 0.713 | 1.000 | 0.000 |
| | Carga-C3 | 0.713 | 1.040 | -1.753 | 1.000 |

Adicionalmente, la cantidad de extractante utilizada, tiene un efecto sobre las perturbaciones en la alimentación, ver Tabla 3-34, ayudando a que los sistemas al contar un un mayor flujo amortiguen esta perturbación. Siendo los diseños D2 y D4 los que presentan los menores valores.

Tabla 3-34: Influencia del extractante en el IS

| | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Extractante (kg/hr) | 106769.021 | 107770.019 | 106745.230 | 107752.080 | 106691.249 |
| IS | 7.562 | 4.561 | 8.851 | 6.897 | 11.760 |

3.4.5.1. Análisis de resultados

En la Tabla 3-35 se muestran los resultados de los tres índices.

Tabla 3-35: Resultados de los tres índices esquema con columna de doble pared divisoria

| | NCT | IS | RGA |
|-----------|-----------------|-------------|-------------------|
| D1 | 5.88E+06 | 7.56 | No estable |
| D2 | 8.35E+06 | 4.56 | No estable |
| D3 | 1.48E+06 | 8.85 | No estable |
| D4 | 5.25E+05 | 6.90 | Estable LV |
| D5 | 5.15E+05 | 11.76 | Estable cruzado |

Los diseños D4 y D5, son los que presentan mejores valores en el número de condición total, pero debido a que el número de condición del diseño D5 fue calculado con una estructura de

3.5. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE ÍNDICES DE OPERABILIDAD⁸¹

control diferente a la resultante mediante el RGA, se recalculo su valor con la estructura de control adecuada. Los resultados que se obtuvieron se muestran en Tabla **3-36**.

Tabla **3-36**: Número de condición D5 a diferentes arreglos de control.

| | D5-arreglo LV | D5-arreglo cruzado |
|---------------------------|---------------|--------------------|
| número de condición total | 5.15E+05 | 4.89E+05 |

Al momento de hacer el cálculo número de condición con la estructura de control adecuada para el diseño D5, se puede observar que existe una disminución, por lo que el mejor diseño en tanto al número de condición es el D5.

El valor del del NCT recalculado del diseño D5, continua siendo el mejor de los diseños estudiados, sin embargo, al momento de analizar el índice de sensibilidad presenta el más alto valor. Obteniendo entonces que el diseño D4 representa una mejor alternativa, ya que presenta buenos valores de NCT,IS y una estructura estable de control:

- Flujo de agua- reflujo de la columna 1.
- Flujo de ácido fórmico - Reflujo columna 3.
- Flujo de furfural - flujo lateral columna 3
- Flujo de ácido levulínico - carga térmica de columna 3.

Sus propiedades de control se ven favorecidas por el incremento de sus flujos internos, la cantidad de extractante utilizada y el tamaño de los equipos.

3.5. Análisis de resultados de índices de operabilidad.

En la Tabla **3-37** se muestran los resultados de los 3 índices de sensibilidad para los 20 diseños estudiados.

En base a los resultados los diseños que presentan menores valores de NCT son los que constan de una columna de extracción líquido-líquido y una columna de doble pared divisoria con decantador (D), el aumento de los reciclos amortiguan las perturbaciones del sistema contribuyendo a la mejora de las propiedades de control, sin embargo este incremento de los flujos internos ocasionan un exceso del uso de servicios auxiliares, obteniendo como resultado que sus valores de TAC y eco-indicador 99 se vean incrementados.

El índice de sensibilidad no muestra una asociación con alguno de los otros índices ya que la presencia de reciclos en el sistema genera incertidumbre en los valores, sin embargo, este

Tabla 3-37: Resultados de todos los diseños estudiados

| Diseño | TAC | ECO | NC | IS | RGA |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-------------------|
| A1 | 1.868E+07 | 5.358E+09 | 2.77E+07 | 8.11 | Estable cruzado |
| A2 | 1.862E+07 | 5.359E+09 | 1.16E+08 | 14.17 | Estable LV |
| A3 | 1.857E+07 | 5.359E+09 | 2.01E+09 | 10.30 | No estable |
| A4 | 1.853E+07 | 5.359E+09 | 5.87E+09 | 13.37 | Estable cruzado |
| A5 | 1.852E+07 | 5.360E+09 | 1.01E+11 | 15.22 | No estable |
| B1 | 1.71E+07 | 4.83E+09 | 9.65E+07 | 12.36 | No estable |
| B2 | 1.71E+07 | 4.83E+09 | 6.52E+05 | 11.98 | Estable LV |
| B3 | 1.71E+07 | 4.83E+09 | 6.34E+05 | 11.98 | Estable LV |
| B4 | 1.71E+07 | 4.83E+09 | 4.35E+06 | 12.38 | Estable cruzado |
| B5 | 1.71E+07 | 4.83E+09 | 1.46E+09 | 11.98 | No estable |
| C1 | 5.29E+07 | 5.23E+09 | 4.34E+08 | 5.70 | Estable LV |
| C2 | 4.52E+07 | 5.26E+09 | 1.02E+10 | 4.90 | No estable |
| C3 | 3.18E+07 | 5.33E+09 | 3.39E+11 | 2.89 | No estable |
| C4 | 1.69E+07 | 5.58E+09 | 2.87E+09 | 22.06 | Estable cruzado |
| C5 | 1.85E+07 | 7.02E+09 | 1.87E+11 | 28.36 | No estable |
| D1 | 2.06E+07 | 5.58E+09 | 5.88E+06 | 7.56 | No estable |
| D2 | 2.06E+07 | 5.58E+09 | 8.35E+06 | 4.56 | No estable |
| D3 | 2.06E+07 | 5.58E+09 | 1.48E+06 | 8.85 | No estable |
| D4 | 2.06E+07 | 5.58E+09 | 5.25E+05 | 6.90 | Estable LV |
| D5 | 2.06E+07 | 5.58E+09 | 5.15E+05 | 11.76 | Estable cruzado |

se ve afectado en mayor medida por las dimensiones de la primer columna de destilación y la cantidad de extractate utilizada.

Es interesante encontrarse que más del 50 % de los esquemas estudiados presentan una estructura de control no estable en todo el rango de frecuencias estudiado, viendose aquí la importancia de estudiar la controlabilidad de estos esquemas. Además, es importante visualizar la relación que existe entre una estructura estable de control, los valores de NCT y el diámetro de las columnas, ya que los diseños con mayor diámetro, presentan los menores valores de NCT y estructuras estables de control.

Por otra parte, en el capítulo 1 se concluyó que el esquema B4 presenta el mayor ahorro en tanto a TAC y Eco-indicador99, no obstante en base al análisis de controlabilidad, este no presenta buenas propiedades de control. Sin embargo, el esquema B3 que es superior en tan solo a 0.006 % y 0.002 % en tanto a TAC y Eco-indicador99, respectivamente, presenta bajos valores de NCT, un índice de sensibilidad por debajo del promedio y una estructura de control estable, presentando la mejor alternativa de los diseños estudiados.

3.6. Conclusiones

En este trabajo se implementó el algoritmo de optimización estocástico multiobjetivo para 4 esquemas y un análisis de operabilidad a 20 diseños híbridos para la obtención de LA, a través de herramientas computacionales con el objetivo de hacer el análisis de manera sistemática, automática y estandarizado. Gracias a la intensificación se obtuvieron mejoras en el indicador económico, el indicador ambiental y las propiedades de control, en comparación a los diseños convencionales. El esquema D que consta de una columna de extracción líquido-líquido y una columna de doble pared divisoria, que presenta mayor intensificación, presenta altos valores de TAC y Eco-indicador99, esto ocasionado por el aumento de su gasto energético al incrementar los flujos internos. Sin embargo, el incremento de estos flujos mejora sus propiedades de control, ya que presentan los mejores valores de NCT. Además, esta directriz se reflejó en todos los esquemas estudiados, ya que, a mayor grado de intensificación, el NCT de condición fue menor.

La relación que existe entre el RGA, el NCT y el diámetro de las columnas se hizo notoria, ya que los diseños que presentaron un arreglo constante en el RGA, presentan los mejores valores de NCT y a su vez el mayor de los diámetros, en los esquemas estudiados. Esta relación existe debido a una estructura de control cambiante generara una mayor incertidumbre, y a su vez el incremento del diámetro favorece el amortiguar las perturbaciones de las variables del sistema. En términos generales, las propiedades de control de un sistema se ven beneficiados por el tamaño de los equipos, en especial el diámetro y una estructura de control estable.

En tanto a la propuesta de un diseño que cumpla con los objetivos propuestos. El esquema B3, que consta de una columna de extracción líquido-líquido presenta bajos valores en TAC, Eco-indicador99 y sus propiedades de control indican que cuenta con una sensibilidad a las perturbaciones de entrada por debajo del promedio de todos los diseños estudiados, bajos valores de NCT y una estructura de control estable en todo el rango de frecuencia estudiado. Obteniendo con ello un diseño con una posible implementación industrial.

3.7. Trabajo Futuro

- Evaluar la disponibilidad de materia prima en base a nuestra región, costo de la misma, establecer costos de producción y determinar el costo de nuestro producto final, en base a los mejores diseños propuestos.
- Evaluar nuevos sistemas intensificados para ayudar a disminuir los costos de producción y con ello garantizar mejores propiedades de control.
- Evaluar técnicas alternativas para la separación, como pervaporación y membrana líquida en flujo de Taylor para determinar una posible combinación que ayude a disminuir los costos. Sobre todo, en la purificación de ácido fórmico en una etapa temprana de la separación, ya que, al ser un flujo tan pequeño, es difícil mantener un control sobre su pureza y dificulta su separación.

Con base en el conocimiento adquirido durante la realización de este trabajo de investigación propongo:

- Integrar dentro de la optimización multi-objetivo el análisis de RGA, ya que, comprobada su relación con el NC, se podrían mejorar las propiedades control desde la etapa de diseño. Esto implicaría quizás mayor tiempo en la optimización, pero aseguraría que, al estudiar las propiedades dinámicas de los procesos, estarían siendo evaluadas bajo la misma estructura de control.

Bibliografía

- Acosta-Solórzano, A. D., Guerrero-Farfán, O., Ramírez-Márquez, C., Gómez-Castro, F. I., Segovia-Hernández, J. G., Hernández, S., Gutiérrez-Antonio, C. & Briones-Ramírez, A. (2016), 'Controllability analysis of distillation sequences for the separation of bio-jet fuel and green diesel fractions', *Chemical Engineering & Technology* **39**(12), 2273–2283.
- Adams, P., Lange, R., Yodice, R., Baker, M. & Dietz, J. (1998), 'Intermediates useful for preparing dispersant-viscosity improvers for lubricating oils: European patent 882745', *The Lubrizol Corporation* .
- Aert, H. A. v., Genderen, M. H. v., Steenpaal, G. J. v., Nelissen, L., Meijer, E. & Liska, J. (1997), 'Modified poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene ether) s prepared by redistribution', *Macromolecules* **30**(20), 6056–6066.
- Al-Malah, K. (2017), *Aspen Plus: Chemical Engineering Applications*.
- Apostol, T. M. (1969), 'Calculus, vol. ii', *Editora Reverté SA, Barcelona, Buenos Aires, Caracas, México, MCMLXXII* .
- Bequette, B. W. & Bequette, W. B. (1998), 'Process dynamics: modeling, analysis, and simulation'.
- Bitonti, A. J., McDonald, I. A., Salituro, F. G., Whitten, J. P., Jarvi, E. T., Wright, P. S. et al. (1999), 'Indole derivatives useful to treat estrogen-related neoplasms and disorders'. US Patent 5,877,202.
- Bozell, J. J., Moens, L., Elliott, D., Wang, Y., Neuenschwander, G., Fitzpatrick, S., Bilski, R. & Jarnefeld, J. (2000), 'Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products', *Resources, conservation and recycling* **28**(3), 227–239.
- Bristol, E. (1966), 'On a new measure of interaction for multivariable process control', *IEEE transactions on automatic control* **11**(1), 133–134.
- Burke, R. (2013), *Hazardous Materials Chemistry for Emergency Responders, Third Edition*.
- Bush, J. H. (1998), 'Process of using acylated nitrogen compound petrochemical antifoulants'. US Patent 5,851,377.

- Calzon-McConville, C. J., Rosales-Zamora, M. B., Segovia-Hernández, J. G., Hernández, S. & Rico-Ramírez, V. (2006), ‘Design and optimization of thermally coupled distillation schemes for the separation of multicomponent mixtures’, *Industrial & engineering chemistry research* **45**(2), 724–732.
- Carlberg, N. A. & Westerberg, A. W. (1989), ‘Temperature-heat diagrams for complex columns. 2. underwood’s method for side strippers and enrichers’, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **28**(9), 1379–1386.
- Costa, C. B., Maciel, M. R. W. & Maciel Filho, R. (2005), ‘Factorial design technique applied to genetic algorithm parameters in a batch cooling crystallization optimisation’, *Computers & chemical engineering* **29**(10), 2229–2241.
- Deb, K. (1999), ‘An introduction to genetic algorithms’, *Sadhana* **24**(4-5), 293–315.
- Dejanović, I., Matijašević, L. & Olujić, Ž. (2010), ‘Dividing wall column—a breakthrough towards sustainable distilling’, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **49**(6), 559–580.
- Duan, Y., Shen, H. & Ling, H. (2017), ‘Steady-state behavior and dynamic control of agra-wal divided-wall column for aromatics separation’, *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong/Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* **33**(6), 1072–1081.
- Dunlop, A. & Wells, J. (1957), ‘Process for producing levulinic acid’. US Patent 2,813,900.
URL: <https://www.google.com/patents/US2813900>
- Errico, M., Sanchez-Ramirez, E., Quiroz-Ramirez, J. J., Rong, B.-G. & Segovia-Hernandez, J. G. (2017), ‘Multiobjective optimal acetone–butanol–ethanol separation systems using liquid–liquid extraction-assisted divided wall columns’, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **56**(40), 11575–11583.
- Faanes, A. & Skogestad, S. (1999), ‘Control structure selection for serial processes with application to ph-neutralization’, *Proceedings of the European Control Conference, ECC 99, Aug. 31-Sept. 3*.
- Geodkoop, M. & Spriensma, R. (2001), ‘The eco-indicator 99. a damage oriented for life cycle impact assessment. methodology report and manual for designers’, *Technical Report. PRe Consultants, Amersfoort, The Netherlands*.
- Glinos, K. & Malone, M. (1988), ‘Optimality regions for complex column alternatives in distillation systems’, *Chemical engineering research & design* **66**(3), 229–240.
- Gómez-Castro, F., Segovia-Hernández, J., Hernández, S., Gutiérrez-Antonio, C. & Briones-Ramírez, A. (2008), ‘Dividing wall distillation columns: Optimization and control properties’, *Chemical Engineering and Technology* **31**(9), 1246–1260.

- Grossmann, I. E. & Biegler, L. T. (2004), ‘Part ii. future perspective on optimization’, *Computers & Chemical Engineering* **28**(8), 1193–1218.
- Gundlach, K. B., Colt, R. L., Sanchez, L. A. & Avolio, D. (1998), ‘Ink compositions for thermal ink jet printing’. US Patent 5,766,326.
- Guthrie, K. M. (1969), ‘Capital cost estimation’, *Chem. Engng.* **24**, 114–142.
- Halvorsen, I. J., Skogestad, S., Dejanović, I., Matijašević, L. & Olujić, Ž. (2011), ‘Multi-product dividing wall columns: A simple and effective assessment and conceptual design’, *Proceedings of PRES* **11**.
- Hayes, D., Fitzpatrick, S., Hayes, M. & Ross, J. (2008), *The Biofine Process - Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks*, Vol. 1. cited By 95.
- Hille, T. (1996), ‘Transdermal resorption of pharmaceuticals from supercooled melts’, *German patent 4446600*.
- Jang, J.-H. & Rogers, P. (1996), ‘Effect of levulinic acid on cell growth and poly- β -hydroxyalkanoate production by *alcaligenes* sp. sh-69’, *Biotechnology letters* **18**(2), 219–224.
- John, O. R., Sastry, G. & David, A. (1998), ‘Applied regression analysisâ€”a research tool’.
- Jones, K. O. (2006), Comparison of genetic algorithms and particle swarm optimization for fermentation feed profile determination, *in* ‘Proceedings of the CompSysTech’, pp. 15–16.
- Kaibel, G. (1987), ‘Distillation columns with vertical partitions’, *Chemical Engineering & Technology* **10**(1), 92–98. cited By 191.
- Lai, J. T. (1991), ‘Process for the preparation of mixed, symmetrical azonitrile dicarboxylic dicyano acids and initiators’. US Patent 5,010,179.
- Lampinen, J. & Zelinka, I. (1999), Mechanical engineering design optimization by differential evolution, *in* ‘New ideas in optimization’, McGraw-Hill Ltd., UK, pp. 127–146.
- Lopez, J., Lanzarini, L. C. & Leguizamón, G. (2013), ‘Optimización multiobjetivo: aplicaciones a problemas del mundo real’, *Buenos Aires, Argentina, Universidad Nacional de la Plata* pp. 66–90.
- Maekawa, Y. & Miyaki, Y. (n.d.), ‘Nonaqueous secondary batteries with anodes containing amorphous chalcogen compounds or oxides’, *Jpn. Kohai Tokkyo Koho* .

- Malcolm, A., Polan, J., Zhang, L., Ogunnaike, B. A. & Linninger, A. A. (2007), ‘Integrating systems design and control using dynamic flexibility analysis’, *AIChE Journal* **53**(8), 2048–2061.
- Mariano, A. P., Costa, C. B. B., de Angelis, D. d. F., Atala, D. I. P., Wolf Maciel, M. R., Maciel Filho, R. et al. (2010), ‘Optimisation of a fermentation process for butanol production by particle swarm optimisation (pso)’, *Journal of chemical technology and biotechnology* **85**(7), 934–949.
- mathworks (2017), ‘Coefficient of determination (r-squared)’.
URL: <https://www.mathworks.com/help/stats/coefficient-of-determination-r-squared.html>
- mathworks (2018), ‘Freqresp’.
URL: <https://la.mathworks.com/help/control/ref/freqresp.html>
- Meyers, A., Seefeld, M. A., Lefker, B. A., Blake, J. F. & Williard, P. G. (1998), ‘Stereo-selective alkylations in rigid systems. effect of remote substituents on π -facial additions to lactam enolates. stereoelectronic and steric effects’, *Journal of the American Chemical Society* **120**(30), 7429–7438.
- Miranda-Galindo, E. Y. (2013), Diseño Óptimo del Proceso de Hidrodesulfurización (HDS), PhD thesis.
- Moore, C. (1986), ‘Application of singular value decomposition to the design, analysis, and control of industrial processes’.
- Nadendla, R. & Venu Vinod, A. (2011), ‘Controllability of distillation sequences for the separation of ternary mixture’, *Chemical Product and Process Modeling* **6**(1).
- Nakazato, M. & Konishi, Y. (n.d.), ‘Bakable composition for blackening metal surface’, *Jpn. Kohai Tokkyo Koho* .
- Nhien, L. C., Long, N. V. D., Kim, S. & Lee, M. (2016), ‘Design and assessment of hybrid purification processes through a systematic solvent screening for the production of levulinic acid from lignocellulosic biomass’, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **55**(18), 5180–5189.
- Oono, T., Saito, S., Shinohara, S. & Takakuwa, K. (1996), ‘Fluxes for electric circuit board soldering and electric circuit boards’, *Jpn. Kohai Tokkyo Koho* .
- Pareto, V. (1964), *Cours d’économie politique*, Vol. 1, Librairie Droz.
- Phillips, E. & Armstrong, W. P. (1993), ‘Corrosion inhibitors’. US Patent 5,250,325.

- Ponsich, A. & Coello, C. A. C. (2013), 'A hybrid differential evolution-tabu search algorithm for the solution of job-shop scheduling problems', *Applied Soft Computing* **13**(1), 462 – 474.
- Prado-Rubio, O. A., Jørgensen, S. B. & Jonsson, G. (2010), 'Control system development for integrated bioreactor and membrane separation process', *Computer Aided Chemical Engineering* **28**, 289–294.
- Prado-Rubio, O., Jørgensen, S. B. & Jonsson, G. (2012), 'pH control structure design for a periodically operated membrane separation process', *Computers & Chemical Engineering* **43**, 120–129.
- Prado-Rubio, O., Jørgensen, S. & Jonsson, G. (2011), 'Systematic procedure for integrated process operation: Reverse electro-enhanced dialysis during lactic acid fermentation', *Computer-Aided Chemical Engineering* **29**, 1406–1410.
- Quiroz-Ramirez, J. J. (2017), *Diseño y Optimización de un proceso sustentable para la obtención de biobutanol*.
- Raidel, M. & Aschenbrenner, F. (2005), 'Absorbent article'. US Patent 6,965,058.
- Reunanen, J., Oinas, P. & Nissinen, T. (2013), 'Process for recovery of formic acid'. US Patent 8,530,695.
- Rezende, M. C., Costa, C. B., Costa, A. C., Maciel, M. W. & Maciel Filho, R. (2008), 'Optimization of a large scale industrial reactor by genetic algorithms', *Chemical Engineering Science* **63**(2), 330–341.
- Ricardez-Sandoval, L. A., Budman, H. M. & Douglas, P. L. (2010), 'Simultaneous design and control: A new approach and comparisons with existing methodologies', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**(6), 2822–2833.
- Rogalsky, T. & Derksen, R. (2000), Hybridization of differential evolution for aerodynamic design, in 'Proceedings of the 8th annual conference of the computational fluid dynamics society of Canada', pp. 729–736.
- Rong, B.-G. & Kraslawski, A. (2003), 'Partially thermally coupled distillation systems for multicomponent separations', *AIChE Journal* **49**(5), 1340–1347.
- Sanchez-Ramirez, E. (2017), *Estudio de las Propiedades de Control de un Proceso Sustentable para la Obtención de Biobutanol*, PhD thesis.
- Sánchez-Ramírez, E., Alcocer-García, H., Quiroz-Ramírez, J. J., Ramírez-Márquez, C., Segovia-Hernández, J. G., Hernández, S., Errico, M. & Castro-Montoya, A. J. (2017), 'Control properties of hybrid distillation processes for the separation of biobutanol', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **92**(5), 959–970.

- Santaella, M. A., Jiménez, L. E., Orjuela, A. & Segovia-Hernández, J. G. (2017), 'Design of thermally coupled reactive distillation schemes for triethyl citrate production using economic and controllability criteria', *Chemical Engineering Journal* **328**, 368–381.
- Santolík, O., Parrot, M. & Lefevre, F. (2003), 'Singular value decomposition methods for wave propagation analysis', *Radio Science* **38**(1).
- Schmidt, L. M., Mthembu, L. D., Reddy, P., Deenadayalu, N., Kaltschmitt, M. & Smirnova, I. (2017), 'Levulinic acid production integrated into a sugarcane bagasse based biorefinery using thermal-enzymatic pretreatment', *Industrial Crops and Products* **99**(Supplement C), 172 – 178.
URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669017301000>
- Seborg, D. E., Mellichamp, D. A., Edgar, T. F. & Doyle III, F. J. (2010), *Process dynamics and control*, John Wiley & Sons.
- Segovia-Hernández, J. G., Hernández, S. & Hernández, H. (2007), 'Control properties analysis of alternate schemes to thermally coupled distillation schemes', *IFAC Proceedings Volumes* **40**(5), 219–224.
- Seibert, F. (2010), 'A method of recovering levulinic acid'. WO Patent App. PC-T/US2009/056,296.
URL: <https://www.google.com/patents/WO2010030617A1?cl=en>
- Shimizu, A., Nishio, S., Wada, Y. & Metoki, I. (1996), 'Photographic processing method for processing a silver halide photographic light-sensitive material'. EP Patent App. EP19,950,114,036.
URL: <http://google.com/patents/EP0704756A1?cl=zh-CN>
- Skogestad, S. & Morari, M. (1987), 'Control configuration selection for distillation columns', *AIChE Journal* **33**(10), 1620–1635.
- Skogestad, S. & Postlethwaite, I. (2007), *Multivariable feedback control: analysis and design*, Vol. 2, Wiley New York.
- Srinivas, M. & Rangaiah, G. (2007), 'Differential evolution with tabu list for solving nonlinear and mixed-integer nonlinear programming problems', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **46**(22), 7126–7135.
- Stephanopoulos, G. (1984), *Chemical process control*, Vol. 2, Prentice hall New Jersey.
- Taylor, T., Kielmeyer, W. & Golino, C. (1994), 'Emulsified furan resin-based binding compositions for glass fibers', *World patent* **9426677**.

- Tedder, D. W. & Rudd, D. F. (1978), 'Parametric studies in industrial distillation: Part i. design comparisons', *AIChE Journal* **24**(2), 303–315.
- Tsucha, J. & Yoshida, K. (1994), 'Skin cosmetics containing levulinates, glycyrrizates, and resorcinol or isopropylmethylphenol', *Jpn. Kohai Tokkyo Koho* .
- Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B. & Shaeiwitz, J. A. (2008), *Analysis, synthesis and design of chemical processes*, Pearson Education.
- Ulrich, R. S. (1984), 'View through a window may influence recovery from surgery', *Science* **224**(4647), 420–421.
- Wade, L. G., Pedrero, Á. M., García, C. B. et al. (2004), *Química orgánica*, Pearson Prentice Hall España.
- Wang, L. & Chen, H. (2011), 'Increased fermentability of enzymatically hydrolyzed steam-exploded corn stover for butanol production by removal of fermentation inhibitors', *Process biochemistry* **46**(2), 604–607.
- Werpy, T., Petersen, G., Aden, A., Bozell, J., Holladay, J., White, J., Manheim, A., Eliot, D., Lasure, L. & Jones, S. (2004), Top value added chemicals from biomass. volume 1- results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, Technical report, Department of Energy Washington DC.
- Yeomans, H. & Grossmann, I. E. (2000), 'Optimal design of complex distillation columns using rigorous tray-by-tray disjunctive programming models', *Industrial & engineering chemistry research* **39**(11), 4326–4335.
- Zhang, J., Xie, L. & Wang, S. (2006), Particle swarm for the dynamic optimization of biochemical processes, in 'Computer Aided Chemical Engineering', Vol. 21, Elsevier, pp. 497–502.

Apéndice A

Algoritmo para cálculo de NC y RGA

```
%programa para ajustar perturbaciones a funciones de transferencia

function []=control
clc
clear all
close all
% load('Datos')
%Nombre del archivo
EEE= 'Perturbaciones para SVD';
%Hoja de perturbaciones
WWW='46470(0,5%)';
% Cargar todos los datos
Y={xlsread(EEE,WWW, 'B4:B2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'C4:C2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'D4:D2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'E4:E2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'H4:H2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'I4:I2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'J4:J2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'K4:K2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'N4:N2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'O4:O2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'P4:P2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'Q4:Q2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'T4:T2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'U4:U2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'V4:V2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'U4:U2004'),...
  xlsread(EEE,WWW, 'V4:V2004')};
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% para cada perturbación
for i=1:16
  t=xlsread(EEE,WWW, 'A4:A2004');
```

```

y=Y{i};

if abs(y(1)-y(end))<1e-6
    disp('la ganancia es cero por tanto z(i) vale:')
    % num=0;
    % den=[5,1];
    % z(i)=tf(num,den);

    % Z(i)=0
    z(i)=num2cell(0)
else

    [fitresult1,fitresult2,fitresult3,fitresult4,fitresult5,...
    fitresult6,fitresult7,fitresult8,fitresult9,fitresult10,...
    fitresult11,fitresult12, gof1,gof2,gof3,gof4,gof5,gof6,...
    gof7,gof8,gof9,gof10,gof11,gof12]= fit_expdata(t, y);
    A={fitresult1,fitresult2,fitresult3,fitresult4,fitresult5,...
    fitresult6,fitresult7,fitresult8,fitresult9,fitresult10,...
    fitresult11,fitresult12};
    B={gof1,gof2,gof3,gof4,gof5,gof6,gof7,gof8,gof9,gof10,gof11,gof12};

    Rajustada=[abs(gof1.adjrsquare),abs(gof2.adjrsquare),...
    abs(gof3.adjrsquare),abs(gof4.adjrsquare),abs(gof5.adjrsquare),...
    abs(gof6.adjrsquare),abs(gof7.adjrsquare),abs(gof8.adjrsquare),...
    abs(gof9.adjrsquare),abs(gof10.adjrsquare),abs(gof11.adjrsquare),...
    abs(gof12.adjrsquare)];

    % [a,b]=max(Rajustada)
    m=1; % valor deseado
    [minimo,position]=min(abs(Rajustada-m))

    R=Rajustada(position);
    display(Rajustada);
    celldisp(A(position));
    celldisp(B(position));
    disp('La función de transferencia es la:');
    disp(position);
    %graficar los R-ajustados
    bar(Rajustada);
    set(gca,'XTickLabel',{'1','2','3','4','5','6','7','8','9','10',...
    '11','12'});
    ylabel('Rajustada');

    %% Funciones de transferencia en el dominio de la frecuencia%%

    %Primer orden
    num=y(end)-y(1);

```

```
den=[fitresult1.T1,1];
F1=tf(num,den);

%Primer orden con tiempo muerto
num=y(end)-y(1);
den=[fitresult2.T1,1];
F2=tf(num,den,'inputDelay',fitresult2.O1);

%3. Función de transferencia de segundo orden Sobreamortiguado  $E > 1$ 
num=y(end)-y(1);
den=[fitresult3.T1*fitresult3.T2,fitresult3.T1+fitresult3.T2,1];
F3=tf(num,den);

%4. Función de transferencia de segundo orden con tiempo de retraso
...(cuando  $\zeta$  y  $\omega_n$  son conocidas)  $E = 1$ 
num=y(end)-y(1);
den=[fitresult4.T1*fitresult4.T1,fitresult4.T1+fitresult4.T1,1];
F4=tf(num,den);

%5. Función de transferencia de segundo orden  $0 < E < 1$ 
num=y(end)-y(1);
den=[fitresult5.T1*fitresult5.T1,(fitresult5.T1+fitresult5.T1)...
*fitresult5.E,1];
F5=tf(num,den);

%6 Función de transferencia de primer orden en competencia.

num=fitresult6.k1;
den=[fitresult6.T1,1];
P1=tf(num,den);

num=fitresult6.k1-y(end)+y(1);
den=[fitresult6.T2,1];
P2=tf(num,den);

F6=P1+P2;

%7 Función de transferencia de primer orden en competencia
...con tiempos de retraso

num=fitresult7.k1;
den=[fitresult7.T1,1];
P3=tf(num,den,'inputDelay',fitresult7.O1);

num=fitresult7.k1-y(end)+y(1);
den=[fitresult7.T2,1];
P4=tf(num,den,'inputDelay',fitresult2.O1);
```

```

F7=P3+P4;

%8 Función de transferencia de primer orden en competencia
...con tiempo muerto

num=fitresult8.k1;
den=[fitresult8.T1,1];
P5=tf(num,den,'inputDelay',fitresult8.O1);

num=fitresult8.k1-y(end)+y(1);
den=[fitresult8.T2,1];
P6=tf(num,den);

F8=P5+P6;

%9 Función de transferencia de segundo orden con tiempo
...de retraso E>1
num=y(end)-y(1);
den=[fitresult9.T1*fitresult9.T2,fitresult9.T1+fitresult9.T2,1];
F9=tf(num,den,'inputDelay',fitresult9.O1);

%10 Función de transferencia de segundo orden con tiempo
...de retraso 0 > E < 1

num=y(end)-y(1);
den=[fitresult10.T1*fitresult10.T1,(fitresult10.T1+...
fitresult10.T1)*fitresult10.E,1];
F10=tf(num,den,'inputDelay',fitresult10.O1);

%11 Función de primer orden y segundo orden en competencia
num=y(end)-y(1);
den=[fitresult11.T1,1];
P7=tf(num,den);

num=y(end)-y(1);
den=[fitresult11.T2*fitresult11.T3,fitresult11.T2+...
fitresult11.T3,1];
P8=tf(num,den);

F11=P7+P8;

%12 Función de primer orden y segundo orden en competencia
num=y(end)-y(1);
den=[fitresult12.T1,1];
P9=tf(num,den);

num=y(end)-y(1);
den=[fitresult12.T1*fitresult12.T1,(fitresult12.T1+...

```

```

        fitresult12.T1)*fitresult12.E,1]);
P10=tf(num,den);

F12=P9+P10;

%vector con todas las funciones
F={F1,F2,F3,F4,F5,F6,F7,F8,F9,F10,F11,F12};

%Escoger la función que ira dentro de la matriz
z(i)=F(position);
disp(z(i))

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
close all
end %if

end %

%%%Funciones de Transferencia en el dominio del tiempo%%%%%%%%
% *%Primer orden*
function [fitresult1,fitresult2,fitresult3,fitresult4,fitresult5,...
        fitresult6,fitresult7,fitresult8,fitresult9,fitresult10,...
        fitresult11,fitresult12,gof1,gof2,gof3,gof4,gof5,gof6,gof7,...
        gof8,gof9,gof10,gof11,gof12] = fit_expdata(t, y)
%CREATEFIT(T,Y)
% Create a fit.
[xData, yData] = prepareCurveData( t, y );

% Set up fittype and options.

ft1 = fittype([num2str(y(1)) '+' num2str(y(end)) '-' ...
        num2str(y(1)) ']*(1-exp(-t/T1))*heaviside(t)'], ...
        'independent', 't', 'dependent', 'y' );

opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'off';
opts.StartPoint = 0.5;
opts.Lower = [0.001];

% Fit model to data.
[fitresult1, gof1] = fit( xData, yData, ft1, opts );

%Primer orden con tiempo muerto
ft2 = fittype([num2str(y(1)) '+' num2str(y(end)) '-' ...
        num2str(y(1)) ']*(1-exp((-t-O1)/T1))*heaviside(t-O1)'],...
```

```

    'independent', 't', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = [0.5 0.5];
opts.Upper = [Inf Inf];
opts.Lower = [0.001 0.001];
% Fit model to data.
[fitresult2, gof2] = fit( xData, yData, ft2, opts );

% Segundo orden sobre amortiguado E>1

ft3 = fitype([num2str(y(1)) '+' num2str(y(end)) '-'...
num2str(y(1)) ')*(1-((T1*exp(-t/T1))-(T2*exp(-t/T2)))/.../(T1-T2)))*...'
'heaviside(t)'], 'independent', 't', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'off';
% opts.StartPoint = [0.5 0.5];
opts.Lower = [0.001 0.001];
% Fit model to data.
[fitresult3, gof3] = fit( xData, yData, ft3, opts );

% Segundo orden criticamente amortiguado E=1

ft4 = fitype([num2str(y(1)) '+' num2str(y(end)) '-' num2str(y(1))...'
')*(1-((1+(t/T1))*exp(-t/T1)))/...
'*heaviside(t)'], 'independent', 't', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = 0.5;
opts.Lower=[0.001];
% Fit model to data.
[fitresult4, gof4] = fit( xData, yData, ft4, opts );

% Segundo orden subamortiguado 0=<E<1

ft5 = fitype([num2str(y(1)) '+' num2str(y(end)) '-' num2str(y(1)) ')*...'
' (1-(exp((E*t)/T1))*cos((t*sqrt(1-(E^2)))/T1)+E*sin((t*sqrt(1-(E^2)))/...
'T1))/sqrt(1-(E^2))*heaviside(t)'], 'independent', 't', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = [0.5 0.5];
opts.Lower = [0 0.01];
opts.Upper = [1 Inf];
% Fit model to data.
[fitresult5, gof5] = fit( xData, yData, ft5, opts );

%En competencia

```

```

%Primer orden en competencia
ft6 = fitype([num2str(y(1)) '+' num2str(y(end)) '-' num2str(y(1)) ')...'
'-k1*exp(-t/T1)-(' num2str(y(end)) '-' num2str(y(1)) ')-k1)*exp(-t/T2))...'
'*heaviside(t)'], 'independent', 't', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.Lower = [0.001 0.001 -Inf];
opts.StartPoint = [0.5 0.5 0.01];

% Fit model to data.
[fitresult6, gof6] = fit( xData, yData, ft6, opts );

%Primer orden en competencia con tiempos de retraso
ft7 = fitype([num2str(y(1)) '+' num2str(y(end)) '-' num2str(y(1)) ')-...'
'(k1*exp(-(t-O1)/T1))*heaviside(t-O1)-(' num2str(y(end)) '-'...'
'num2str(y(1)) ')-k1)*exp(-(t-O1)/T2))*heaviside(t-O2))'], 'independent', 't', '

opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.Lower = [0.001 0.001 0.001 0.001 -Inf];
opts.StartPoint = [0.5 0.5 0.5 0.5 0.1];

% Fit model to data.
[fitresult7, gof7] = fit( xData, yData, ft7, opts );

% % Plot fit with data.

%Primer orden en competencia con tiempo muerto
ft8 = fitype([num2str(y(1)) '+' num2str(y(end)) '-' num2str(y(1)) ')-k1*...'
'exp(-(t-O1)/T1)-(' num2str(y(end)) '-' num2str(y(1)) ')-k1)*exp(-t/T2))*...'
'heaviside(t-O1)'], 'independent', 't', 'dependent', 'y' );

opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.Lower = [0.001 0.001 0.001 -Inf];
opts.StartPoint = [0.5 0.5 0.5 0.01];
opts.Upper = [Inf Inf Inf Inf];

% Fit model to data.
[fitresult8, gof8] = fit( xData, yData, ft8, opts );

% Segundo orden sobre amortiguado con tiempo muerto E>1

```

```

ft9 = fittype([num2str(y(1)) '+' num2str(y(end)) '-' num2str(y(1)) ')*...'
'1-((T1*exp(-(t-01)/T1))-T2*exp(-(t-01)/T2))/(T1-T2))*...'
'heaviside(t-01)'], 'independent', 't', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'off';
opts.Lower = [0.001 0.001 0.001];
opts.Upper = [1 1 10];
%
  opts.StartPoint = [ 0.5 1];
% Fit model to data.
[fitresult9, gof9] = fit( xData, yData, ft9, opts );

% Segundo orden subamortiguado con tiempo muerto 0=<E<1

ft10 = fittype([num2str(y(1)) '+' num2str(y(end)) '-' num2str(y(1)) ')*...'
(1-exp((E*(t-01))/T1))*cos(((t-01)*sqrt(1-(E^2)))/T1)+E*sin(((t-01)...
*sqrt(1-(E^2)))/T1)/sqrt(1-(E^2)))*...'
heaviside(t-01)'], 'independent', 't', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
% opts.StartPoint = [0.5 0.5 0.5];
opts.Upper = [1 inf inf];
opts.Lower = [0 0.001 0.001];

% Fit model to data.
[fitresult10, gof10] = fit( xData, yData, ft10, opts );

%Función de primer orden y segundo orden en competencia
ft11 = fittype([num2str(y(1)) '+' num2str(y(end)) '-' ...
num2str(y(1)) '-k1)-(exp(-t/T1))-(((' num2str(y(end)) '...'
-' num2str(y(1)) '-k1)*((T2*exp(-t/T2))+(T3*exp(-t/T3))))...
/(T2-T3))*heaviside(t)'], 'independent', 't', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
% opts.StartPoint = [0.5 0.5 0.5 0.1];
opts.Upper = [Inf Inf Inf Inf];
opts.Lower = [0.001 0.001 0.001 -Inf];
% Fit model to data.
[fitresult11, gof11] = fit( xData, yData, ft11, opts );

%Función de primer orden y segundo orden en competencia 2
ft12 = fittype([num2str(y(1)) '+'(k1-(k1*exp(-t/T1)))+(((' num2str(y(end))...'
-' num2str(y(1)) '-k1)*asin(T1*t*(1/sqrt((E^2)-1)))*exp(-E*t/T1))/(T1*...'
'sqrt((E^2)-1)))*heaviside(t)'], 'independent', 't', 'dependent', 'y' );

```

```

opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';

opts.StartPoint = [0.5 0.5 0.1];
opts.Lower = [0.001 0.001 -Inf];
opts.Upper = [1 Inf Inf];
% Fit model to data.
[fitresult12, gof12] = fit( xData, yData, ft12, opts );

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Construir matriz

G=[z{1} z{2} z{3} z{4};
   z{5} z{6} z{7} z{8};
   z{9} z{10} z{11} z{12};
   z{13} z{14} z{15} z{16}];

% R=rga(G);
% disp(R)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
format long
w=0.0001
% gam2=1
n=0
while w<=1e5
    n=n+1;
    G1=freqresp(G,w);

    MA=svd(G1)
    gam1=MA(1,1)
    gam2=MA(3,1)
    siggam=gam1/gam2
    %matriz acumulada de numero de condicion [gama]
    pgraf(n,1)=siggam
    %matriz acumulada de valor singular minimo [sigma min]
    pgraf2(n,1)=gam2
    %matriz acumulada de frecuencias
    x(n,1)=w
    w=w*1.5
end
plot(x,pgraf);

```

```
hold;
plot(x,pgraf2);

%Guarda los datos para graficos
xlswrite('SVD.xls',[x,pgraf,pgraf2],'SVD 46038(3)')

NC=trapz(x,pgraf)
%Calculo de RGA para una sola frecuencia
omega=0;

Gf=freqresp(G,omega);
RGAw=Gf.*pinv(Gf) .'
RGA=(real(RGAw));
format shortg; RGA

end
```

Apéndice B

Algoritmo para cálculo de IS

```
%Programa para calcular el índice de sensibilidad
RRR='ISD3'; %nombre del archivo
FFF='p1'; %nombre de la hoja

x=xlsread(RRR,FFF,'K4:K2004'); %Tiempo

a=xlsread(RRR,FFF,'L4:L2004');
b=xlsread(RRR,FFF,'M4:M2004'); %Respuestas a perturbación en flujo
c=xlsread(RRR,FFF,'N4:N2004');
d=xlsread(RRR,FFF,'O4:O2004');

e=xlsread(RRR,FFF,'R4:R2004');
f=xlsread(RRR,FFF,'S4:S2004'); %Respuestas a perturbación en la
g=xlsread(RRR,FFF,'T4:T2004'); %concentración de ácido leculínico
h=xlsread(RRR,FFF,'U4:U2004');

%valor de la perturbación en el flujo

F1=xlsread(RRR,FFF,'C14') %flujo inicial
F2=xlsread(RRR,FFF,'C15') %flujo final
P1=F2-F1;
C1=xlsread(RRR,FFF,'B21') %concentración inicial
C2=xlsread(RRR,FFF,'B22') %concentración final
P2=C2-C1
for i=2:1:100
    AA(i)=abs((a(i)-a(1))/P1);
    BB(i)=abs((b(i)-b(1))/P1);
    CC(i)=abs((c(i)-c(1))/P1); %Realizar método de diferencias finitas
    DD(i)=abs((d(i)-d(1))/P1);
    EE(i)=abs((e(i)-e(1))/P2);
    FF(i)=abs((f(i)-f(1))/P2);
    GG(i)=abs((g(i)-g(1))/P2);
```

```
HH(i)=abs((h(i)-h(1))/P2);
```

```
end
```

```
AAmax1=max(AA);
```

```
BBmax1=max(BB);
```

```
CCmax1=max(CC);
```

```
DDmax1=max(DD); %Obtener la máxima perturbación
```

```
EEmax1=max(EE);
```

```
FFmax1=max(FF);
```

```
GGmax1=max(GG);
```

```
HHmax1=max(HH);
```

```
%Normalizar
```

```
AAmax2=max(AA)*F1/a(1);
```

```
BBmax2=max(BB)*F1/b(1);
```

```
CCmax2=max(CC)*F1/c(1);
```

```
DDmax2=max(DD)*F1/d(1);
```

```
EEmax2=max(EE)*C1/e(1);
```

```
FFmax2=max(FF)*C1/f(1);
```

```
GGmax2=max(GG)*C1/g(1);
```

```
HHmax2=max(HH)*C1/h(1);
```

```
%Armar matriz de sensibilidad
```

```
R2=[AAmax2 EEmax2;BBmax2 FFmax2;CCmax2 GGmax2;DDmax2 HHmax2]
```

```
%Obtener la norma de la matriz
```

```
XX2=norm(R2)
```


Apéndice C

Metodología para exportar diseños de aspen plus en estado estacionario a estado dinámico

La metodología aquí descrita es para los diseños estudiados, los cuales solo cuentan con columnas de destilación y un decantador.

Para poder exportar los diseños es importante tener una caída de presión en las columnas de destilación mayor a 0.1 bar y tenerlas especificaciones de tamaño de plato en tray rating. Estas especificaciones se recomienda colocarlas desde la etapa de diseño. Una vez verificados estos datos, se activa la casilla de Dynamic mode que se encuentra dentro de Dynamic en la parte superior de la interface. Al activar este modo se activará la pestaña dynamics en cada equipo.

Para columnas de destilación dentro de esta pestaña dynamics se activan las pestañas reflux drum, sump e hydraulics. En las dos primeras hay que colocar las dimensiones de 3ft en length y 2 ft en diameter , esto debido a que son las medidas estándares que se manejan para estos equipos. En la pestaña de Hydraulics es necesario colocar rigorous, al colocarlo la pestaña no cambiara de color, para poder colocar que la hidráulica de nuestra columna sea calculada por un método riguroso, es necesario regresar a la pestaña tray rating y en la subpestaña Desing/Pdrop y activar la pestaña Update section pressure profile. Con ello la columna quedara lista para exportarse, esto debe repetirse para todas las columnas presentes.

En tanto para el decantador solo se activará la ventana de reflux drum por lo que al igual que las columnas se debe colocar las dimensiones 3ft en length y 2 ft en diameter.

Una vez completado este breve procedimiento es necesario activar Flow driven, que se encuentra en la misma pestaña que Dynamic mode, con ello se exportara el archivo inmediatamente y generara un archivo en Aspen Dynamics.

C.1. Solución de warnings

Al momento de exportar los archivos es común que aparezcan warnings, los cuales pueden ocasionar problemas al momento inicializar o realizar una corrida en Aspen dynamics. Por lo que es importante verificar que se cumplan todos pasos mencionados en la metodología. Un warning que se presenta en las columnas de destilación y que tiene que ver con la hidráulica de las mismas, es "Flooding or downcomer backup;100 %for some stages", este warning se presenta debido a que, al momento de cambiar el cálculo de la hidraulica a riguroso, se modifican las propiedades hidráulicas de la columna. Por lo que para solucionar este warning es necesario ajustar el diámetro de cada columna. De presentarse este warning, se recomienda que el incremento del diámetro sea de manera homogénea para que se sigan manteniendo las relaciones de los diámetros de los diseños en Aspen plus. Es importante resaltar que el aumento del diámetro se hace específicamente para no tener problemas de convergencia en Aspen dynamics y poder hacer el estudio que se requiera.

Apéndice D

Funciones de transferencia en el dominio de laplace

1. Primer orden.

$$g(s) = \frac{k_1}{1 + \tau_1 s} \quad (\text{Ec.D.0-1})$$

2. Primer orden con tiempo muerto.

$$g(s) = \frac{k_1 e^{-\theta_a s}}{(1 + \tau_1 s)} \quad (\text{Ec.D.0-2})$$

3. Función de transferencia de segundo orden Sobreamortiguado $\zeta > 1$.

$$g(s) = \frac{k_1}{(1 + \tau_1 s)(1 + \tau_2 s)} \quad (\text{Ec.D.0-3})$$

4. Función de transferencia de segundo orden con tiempo de retraso (τ y ζ son conocidas) $\zeta = 1$.

$$g(s) = \frac{k_1}{\tau_1^2 s^2 + 2\tau_1 s + 1} \quad (\text{Ec.D.0-4})$$

5. Función de transferencia de segundo orden (τ y ζ son conocidas) $0 \leq \zeta < 1$.

$$g(s) = \frac{k_1}{\tau_1^2 s^2 + 2\tau_1 \zeta s + 1} \quad (\text{Ec.D.0-5})$$

6. A) Función de transferencia de primer orden en competencia.

$$g(s) = \frac{k_1}{1 + \tau_1 s} + \frac{k_2}{1 + \tau_2 s} \quad (\text{Ec.D.0-6})$$

7. B) Función de transferencia de primer orden en competencia con tiempos de retraso.

$$g(s) = \frac{k_1 e^{-\theta_{1d}s}}{1 + \tau_1 s} + \frac{k_2 e^{-\theta_{2d}s}}{1 + \tau_2 s} \quad (\text{Ec.D.0-7})$$

8. Función de transferencia de primer orden en competencia con tiempo muerto.

$$g(s) = \frac{k_1 e^{-\theta_d s}}{1 + \tau_1 s} + \frac{k_2}{1 + \tau_2 s} \quad (\text{Ec.D.0-8})$$

9. Función de transferencia de segundo orden con tiempo de retraso $\zeta > 1$.

$$g(s) = \frac{k_1 e^{-\theta_d s}}{(1 + \tau_1 s)(1 + \tau_2 s)} \quad (\text{Ec.D.0-9})$$

10. Función de transferencia de segundo orden con tiempo de retraso $0 \leq \zeta < 1$.

$$g(s) = \frac{k_1 e^{-\theta_d s}}{\tau_1^2 s^2 + 2\tau_1 \zeta s + 1} \quad (\text{Ec.D.0-10})$$

11. Función de primer orden y segundo orden en competencia.

$$g(s) = \frac{k_1}{(1 + \tau_1 s)} + \frac{k_2}{(1 + \tau_2 s)(1 + \tau_3 s)} \quad (\text{Ec.D.0-11})$$

12. Función de primer orden y segundo orden en competencia (τ y ζ son conocidas).

$$g(s) = \frac{k_1}{(1 + \tau_1 s)} + \frac{k_2}{\tau_1^2 s^2 + 2\tau_1 \zeta s + 1} \quad (\text{Ec.D.0-12})$$

Apéndice E

Funciones de transferencia en el dominio del tiempo

1. Primer orden.

$$Y(t) = y_0 + k_1 * M \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right) * \text{heaviside}(t) \quad (\text{Ec.E.0-1})$$

2. Primer orden con tiempo muerto.

$$Y(t) = y_0 + k_1 * M \left(1 - \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau_1}\right) \right) * \text{heaviside}(t - \theta) \quad (\text{Ec.E.0-2})$$

3. Función de transferencia de segundo orden Sobreamortiguado $\zeta > 1$.

$$Y(t) = y_0 + k_1 * M \left(1 - \frac{\tau_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \tau_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)}{\tau_1 - \tau_2} \right) * \text{heaviside}(t) \quad (\text{Ec.E.0-3})$$

4. Función de transferencia de segundo orden con tiempo de retraso (τ y ζ son conocidas) $\zeta = 1$.

$$Y(t) = y_0 + k_1 * M \left(1 - \frac{\tau_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \tau_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)}{\tau_1 - \tau_2} \right) * \text{heaviside}(t) \quad (\text{Ec.E.0-4})$$

5. Función de transferencia de segundo orden (τ y ζ son conocidas) $0 \leq \zeta < 1$.

$$Y(t) = k_1 M \left[1 - \left(1 + \frac{t}{\tau_1} \right) e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right] * \text{heaviside}(t) \quad (\text{Ec.E.0-5})$$

6. A) Función de transferencia de primer orden en competencia.

$$Y(t) = y_0 + \left[M * (k_1 + k_2) - k_1 * M * \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right) - k_2 * M * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] * \text{heaviside}(t) \quad (\text{Ec.E.0-6})$$

7. B) Función de transferencia de primer orden en competencia con tiempos de retraso.

$$Y(t) = y_0 + \left[M * (k_1 + k_2) - k_1 * M * \left(1 - \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau_1}\right) \right) - k_2 * M * \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau_2}\right) \right] * \text{heaviside}(t - \theta) \quad (\text{Ec.E.0-7})$$

8. Función de transferencia de primer orden en competencia con tiempo muerto.

$$Y(t) = y_0 + \left[M * (k_1 + k_2) - k_1 * M * \left(1 - \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau_1}\right) \right) - k_2 * M * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] * \text{heaviside}(t - \theta) \quad (\text{Ec.E.0-8})$$

9. Función de transferencia de segundo orden con tiempo de retraso $\zeta > 1$.

$$Y(t) = y_0 + k_1 * M \left(1 - \frac{\tau_1 \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau_1}\right) + \tau_2 \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau_2}\right)}{\tau_1 - \tau_2} \right) * \text{heaviside}(t - \theta) \quad (\text{Ec.E.0-9})$$

10. Función de transferencia de segundo orden con tiempo de retraso $0 \leq \zeta < 1$.

$$Y(t) = y_0 + k_1 * M \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\zeta(t-\theta)}{\tau_1}\right) \left[\frac{\cos\left(\frac{\sqrt{(1-\zeta^2)}*(t-\theta)}{\tau_1}\right) + \zeta \sin\left(\frac{\sqrt{(1-\zeta^2)}*(t-\theta)}{\tau_1}\right)}{\sqrt{(1-\zeta^2)}} \right] \right\} * \text{heaviside}(t - \theta) \quad (\text{Ec.E.0-10})$$

11. Función de primer orden y segundo orden en competencia.

$$Y(t) = y_0 + M \left\{ (k_1 - k_2) - \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right) - \left[\frac{k_2 \left(\tau_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \tau_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \right)}{\tau_1 - \tau_3} \right] \right\} * \text{heaviside}(t) \quad (\text{Ec.E.0-11})$$

12. Función de primer orden y segundo orden en competencia (τ y ζ son conocidas).

$$Y(t) = y_o + \left[Mk_1 - Mk_1 \exp(-t/\tau_1) + \frac{\left(k_2 \sin^{-1} \left(\left(\frac{\tau_1}{\sqrt{\zeta^2 - 1}} t \right) * \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right) \right)}{\tau_1 \sqrt{\zeta^2 - 1}} \right] * \text{heaviside}(t)$$

(E.C.E.0-12)