

5.5 Optimización MINLP de los Procesos de Síntesis de Acetato de n-Butilo a Presión Atmosférica y de Vacío (0.33 atm)

Algunas comparaciones energéticas entre los procesos convencionales y los realizados por destilación reactiva para la síntesis de acetato de n-butilo han sido realizadas previamente por Solokhin et al [209], Paiva y Malcata [210], Cardona y Cubides [211]. Sin embargo, el diseño óptimo de un proceso simultáneo reacción-separación es una tarea significativamente dificultosa debido a la compleja interacción entre los procesos de reacción y destilación. La carga de catalizador, relación de reflujo y rehornador, número total de etapas en la torre, localización de la zona reactiva, cantidad de corrientes de alimentación y etapas en las cuales este se realiza, son las principales variables de diseño del proceso de destilación-reativa, las cuales deben ser fijadas cuidadosamente para un diseño óptimo del esquema planteado.

La técnica MINLP para optimizar una columna de destilación-reativa fue inicialmente aplicada por Ciric y Gu [212]. Este método envuelve una minimización del costo anual sujeto a un sistema de restricciones compuesto por balances de materia, balances de energía, equilibrio de fases y expresiones cinéticas para cada etapa de la torre, además de expresiones lógicas que deciden la existencia de etapas reactivas o no.

El problema de diseño de columnas de destilación-reativa derivado conceptualmente de superestructuras aplicando modelos MINLP fue posteriormente realizado para la síntesis de MTBE y metilacetato [213]. Así mismo la aproximación fue extendida para los sistemas de destilación reactiva con dos fases líquidas inmiscibles [214].

La síntesis de etilenglicol fue estudiada usando un método de optimización estocástico, es decir un algoritmo basado en optimización MINLP y un algoritmo de búsqueda aleatoria adaptable [215]. De igual manera que un método aproximación de programación disyuntiva generalizada fue aplicado para el diseño de una columna de destilación reactiva controlada por la cinética de la reacción [216].

Para superar las deficiencias de un diseño específico, debe realizarse una optimización simultánea de todas las variables de diseño del proceso de destilación reactiva como es número total de etapas de la columna, número y sección de las etapas reactivas, localización de la etapa de alimento, carga de catalizador, utilidad calórico del rehornador y condensador, entre otras. Un ejemplo es el trabajo realizado por Gangadwala y Kienle [217], el en cual utilizaron el algoritmo MINLP y el software comercial disponible para optimización GAMS, donde el objetivo era determinar la configuración óptima de proceso.

La alta complejidad y no-linealidad del modelo matemático que describe un proceso no-convencional como los del tipo reacción-separación, sumado a la gran cantidad de variables independientes característicos de estos sistemas, o las muchas especificaciones operativas que deben establecerse antes de realizar una simulación del proceso hacen necesario trabajar con un algoritmo de optimización no-lineal, como es la Programación No-Lineal de Mezcla Entera o MINLP por sus siglas en ingles (Mixed Integer Nonlinear Programming) [218].

Los modelos MINLP contienen aspectos combinatoriales con no-linealidades. Estos modelos son mucho más complejos que los dos modelos que dieron origen a este tipo de análisis la Programación Lineal de Mezcla Entera, MIP por sus siglas en ingles (Mixed Integer Linear Programming) y los modelos de Programación No-Lineal NLP (Nonlinear Programming). Algunos portales de Internet ofrecen múltiples opciones de software para solución de problemas MINLP [219], identificando este como un nuevo campo y en donde el propósito de estos sitios es evaluar, comparar y calificar los solvers. Entre estos se encuentran algunos que usan interfases con Matlab como es el caso del TOMLAB/MINLP desarrollado por Roger Fletcher y Sven Leyffer de la Universidad de Dundee [220], el cual es compatible con versiones posteriores a Matlab 6.0. Entre otras Web esta un directorio que contiene una colección de 44 problemas a la fecha evaluados con MINLP en AMPL, un software que tiene una versión libre para estudiantes que puede ser descargada de forma inmediata [221]. Una herramienta más para resolver problemas de MINLP desarrollado por Grossmann y Viswanathan esta ahora disponible como parte del paquete de modelamiento de GAMS [222].

Encontrar la estructura que genera la mayor rentabilidad entre los diferentes esquemas de procesamiento evaluados a partir del modelo MINLP requiere una completa identificación del problema y la caracterización matemática del sistema de producción. El primer paso requiere establecer las variables comunes y propias de cada estructura así como las dependientes e independientes, y también las variables discretas y continuas. Las restricciones tanto matemáticas como operativas de cada proceso indican hasta que condición se puede llegar, por lo tanto estas también deben ser especificadas para cada proceso. Las restricciones para este tipo de modelos de proceso generalmente se refieren a condiciones de igualdad como son los balances de materia y energía o expresiones de velocidad que gobiernan los procesos.

La rentabilidad del proceso no es una función que se obtenga directamente de la simulación del mismo en el software comercial ASPEN PLUS, por lo que se plantea una función a optimizar, en términos de las variables tanto independientes como dependientes del esquema de producción, que serán el resultado de cada una de las simulaciones realizadas. A continuación se presenta el planteamiento y la caracterización de cada sistema para llevar a cabo el análisis de rentabilidad económica utilizando el modelo MINLP.

5.5.1 Caracterización de Variables

Debido a la característica no lineal del análisis que debe llevarse a cabo, es necesario categorizar el tipo de variables que se presentan para cada estructura específica y para el modelo global.

5.5.1.1 Variables Discretas Independientes

Las variables discretas del sistema de análisis aunque son comunes para los diferentes esquemas de proceso son de dos tipos, la primera se refiere a cada esquema por separado, entonces son las primeras variables binarias del sistema de optimización pero estas tienen la característica que solamente una de ellas puede estar activada, lo que implica que se puede evaluar únicamente un proceso por vez que sea analizado el sistema.

La segunda variable discreta independiente se refiere a variables operativas propias de cada proceso y que además determinan características especiales del mismo. Entonces entre el segundo tipo de variables discretas se encuentra la cantidad de etapas de la columna y el tipo de etapa que esta es, es decir, si se trata de una etapa de separación o de una etapa de reacción, lo que implica que esta sea del tipo binario.

- Esquema de proceso a evaluar: I o II, son dependientes, solamente una puede estar activada por cada vez que sea evaluado el sistema.
- Cantidad de etapas de la torre: Se refiere al número de etapas totales de la torre de destilación reactiva, esta variable matemáticamente puede abarcar todos los números naturales.
- Tipo de etapa en la torre: Indica si se trata de una etapa de separación o de una reactiva.
- Número de corrientes de alimentación: Implica tanto las corrientes de alimento fresco como las corrientes de reciclaje que involucre el proceso.
- Etapas de alimentación a la torre: Indica en cual de todas las etapas se hace cada una de las alimentaciones sin importar en que tipo de etapa sea realizada, es decir, no hay diferencia si se alimenta en una etapa de separación o en una etapa de reacción.

5.5.1.2 Variables Continuas Independientes

Ahora el trabajo de caracterizar las variables del modelo matemático se centra en establecer cuales son las variables continuas del proceso, que se refieren a las especificaciones operativas de los esquema de producción. Cabe mencionar que sin estas variables no se puede llevar a cabo la simulación del proceso, estas variables son:

- Relación de reflujo en la torre.
- Relación molar de alimento fresco de reactivos.
- Temperatura en el decantador.

5.5.1.3 Variables Continuas Dependientes

La importancia de conocer las variables dependientes del modelo matemático para la optimización de la rentabilidad de cada proceso esta en que a partir del resultado de la simulación se puede conocer todas las dimensiones de los equipos requeridos, así como el consumo energético del diagrama de procesamiento. Con esta información es posible realizar los cálculos económicos del proceso, en otras palabras se puede decir que las variables dependientes permiten calcular el costo del mismo. Para este caso el cálculo de la rentabilidad se hace anualizado y se amortizan los costos de equipos a 10 años. Las variables clasificadas como dependientes para tal fin son:

- Tamaño de la torre.
- Tamaño del rehervidor.
- Tamaño del condensador.
- Tamaño de los intercambiadores de calor.
- Tamaño de las bombas para recicló.
- Tamaño del decantador.
- Tamaño del eyector.

Con estas variables el sistema matemático queda completamente definido y disponible para que se lleven a cabo las simulaciones de proceso. Adicionalmente es necesario plantear las restricciones tanto matemáticas como operativas del sistema a evaluar.

5.5.2 Restricciones del Modelo

Antes de definir la función económica de rentabilidad del proceso de producción de acetato de n-butilo mediante la esterificación de ácido acético con n-butanol por destilación reactiva a optimizar, es necesario establecer todas las restricciones que tiene el proceso, tanto tecnológicas como matemáticas, es decir estas que se refieren a las variables que describen el proceso, las cuales deben ser identificadas y discriminadas a continuación como restricciones de tipo (i) matemáticas y (ii) operacionales.

5.5.2.1 Restricciones Matemáticas

Las restricciones matemáticas son inherentes al modelo de optimización MINLP, para el caso de procesos químicos, y más específicamente para el caso del proceso de destilación reactiva han sido descritos previamente por Gangadwala y Kienle [217]:

- Balances de materia.
- Balances de energía.
- Equilibrios de fases.
- Expresiones cinéticas.

5.5.2.2 Restricciones Operacionales

Este tipo de restricciones son importantes porque aquí se puede utilizar toda la experiencia previa no solo en el diseño de procesos de producción sino a partir de la génesis que ha llevado al planteamiento de la nueva estructura. Otro punto que trabaja a favor de la identificación de este tipo de restricciones es que a partir de estas se puede seguir un procedimiento heurístico que optimiza el modo de análisis del sistema de producción, las restricciones de tipo operativo son:

- Relación de alimento fresco de reactivos entre 0.9 a 1.1 AcAc/BuOH.
- Pureza de productos superior al 95% molar.
- Número máximo de etapas por torre 50.

Luego de caracterizar las variables y restricciones del sistema tanto desde el punto de vista operativo como matemático se procede a establecer la mejor función objetivo que cumpla con la meta propuesta en el trabajo y que considere la mayor cantidad de aspectos posibles en el diseño de cada uno de los esquemas comparados. Para este caso se tiene como objetivo determinar la configuración que genere la mayor rentabilidad del proceso, entre los diagramas de síntesis de acetato de n-butilo por destilación reactiva a presión atmosférica y a presión de vacío de 0.33 atm. Esta función objetivo es planteada a continuación.

5.5.3 Función Económica de Rentabilidad del Proceso

Optimizar la rentabilidad de las estructuras de procesamiento para la producción de acetato de n-butilo por destilación, requiere una función de comparación económica explícita que relacione los costos energéticos anuales, el costo de reactivos y productos, el costo de cada uno de los equipos y de los accesorios para cada esquema de procesamiento así como los fluidos de servicio. La importancia de la función aquí planteada permite considerar básicamente la viabilidad que representa el cambio de una tecnología que requiere vacío a hacia una en la cual la síntesis es realizada a presión atmosférica.

En cuanto a los costos de personal técnico y administrativo se consideran que son el 15% y el 3% del costo del proceso respectivamente, como ha sido estandarizado para la evaluación de proyectos de producción química. Para el equipo de control automático se considera que se encuentra cerca del 10% del costo del material inmovilizado.

Las funciones secundarias requeridas para el proceso de optimización de la rentabilidad de cada esquema tecnológico requiere dos tipos de funciones; la primera se refiere al costo capital y la segunda al costo operacional. A su vez cada una de estas requiere una serie de funciones que dependen de los resultados de las simulaciones de los procesos, es decir, estas son funciones tanto de las variables independientes como dependientes del proceso. A continuación son clasificadas las ecuaciones que se utilizan en este análisis de sistemas de producción.

5.5.3.1 Cálculo de costos de capital

La serie de cálculos para los costos capitales debe iniciar con la determinación de la dimensión de los equipos requeridos en el proceso, seguida por el cálculo de sus costos. Estos se realizan a partir de los resultados de la simulación de cada proceso. Los parámetros de diseño a establecer son básicamente, el diámetro y la altura de la torre, así como el área efectiva de otros equipos como el condensador, el rehervidor, los eyectores y el decantador. Además cada tipo de etapa en la torre (sea de separación o de reacción) hace necesario plantear una función específica de costos para cada etapa. El sistema de ecuaciones es presentado en el Apéndice C.

5.5.3.2 Cálculo de los Costos de Operación

La siguiente etapa que se debe tener en cuenta en la evaluación económica de un proceso son los costos de operación, los cuales involucran los gastos energéticos directos, es decir el consumo de energía eléctrica, que para los esquemas de procesamiento analizados en este trabajo están presentes en las operaciones de las bombas de vacío. Por otro lado debe considerarse el consumo energético que requiere el funcionamiento de los fluidos de servicio y el costo de compra de estos fluidos de servicio. Los cuales se utilizan en los intercambiadores, los rehervidores y los condensadores de cada una de las columnas.

5.5.3.3 Función Objetivo a Optimizar

Para determinar el esquema de procesamiento que dé la mayor rentabilidad económica, se plantea como función objetivo a optimizar el potencial económico del proceso, para el cual los costos totales han sido anualizados y donde la amortización de los costos capitales se establece para un periodo de 10 años. La ecuación planteada considera conjuntamente los costos capitales, operativos y los precios internacionales de venta de los reactivos y del producto acetato de n-butilo grado uretano. Entonces matemáticamente la función se puede expresar como:

$$PE = \sum_{i=1}^{np} F_{Pi} \cdot C_{Pi} - \sum_{i=1}^{nr} F_{Ri} \cdot C_{Ri} - \sum_i C_{CEqu \gamma i} - \sum_i C_{CEne \gamma i} \quad (5.8)$$

Esta ecuación es complementaria al sistema de ecuaciones presentado en el Apéndice C, el cual desglosa la rutina de cálculo para determinar el potencial económico para el proceso de síntesis de acetato de n-butilo por destilación reactiva.

En este punto ya ha sido definido el modelo matemático que describe económicamente el proceso de producción de acetato de n-butilo por destilación reactiva. Ahora es necesario establecer el algoritmo de análisis, optimización y comparación entre los procesos evaluados, con el fin de encontrar cual de las dos alternativas de síntesis es la más adecuada bajo criterios económicos, para procesos que operan en condiciones de mayor rentabilidad económica. La siguiente sección muestra el procedimiento seguido.

5.5.4 Algoritmo de Cálculo y Optimización MINLP

Las variables enteras involucradas en los esquemas de procesamiento no pueden ser tratadas como variables continuas, porque se obtendría una solución sub-óptima de la función objetivo evaluada.

En la solución del problema de optimización MINLP se aplica un modelo de solución híbrido entre los métodos “Branch and Bound” y “Heuristic Search” debido a que la optimización MINLP por el primer método requiere que todo el sistema a analizar este expresado matemáticamente para que este sea adecuadamente aplicado, para de esta manera permitir una correcta búsqueda de la solución óptima. En este caso se requiere un análisis en dos etapas, en donde el primero consiste en realizar las simulaciones del proceso de destilación reactiva a partir del cual se obtienen los resultados para hacer el cálculo del potencial económico de la configuración evaluada a partir del sistema de ecuaciones presentado en el Apéndice C y la ecuación (5.8). Así pues las variables independientes son la base para realizar la simulación de cada uno de los procesos en ASPEN PLUS, y su salida es utilizada para calcular los costos de capital y energéticos por medio del sistema de ecuaciones anteriormente informado, lo que hace que no se pueda utilizar directamente un software comercial para la optimización del sistema o una rutina de cálculo que permita una solución secuenciada a partir de un modelo matemático completo que describa las operaciones planteadas en cada uno de los esquemas tecnológicos.

Por los motivos anteriores el algoritmo Branch and Bound es aplicado teniendo como aproximación principal, que este modelo permite trabajar inicialmente las variables enteras como variables continuas con el fin de conocer la solución óptima global del sistema y para de esta manera aplicar seguidamente en el nuevo paso de ramificación matemática del modelo o el Branching step, en el cual se cambia la solución fraccionaria por los valores permitidos de variables analizadas; esto sujeto a una búsqueda heurística que permitirá hacer un análisis más detallado en las partes en donde se crea que se está próximo al óptimo de la configuración del proceso evaluado.

El procedimiento algorítmico planteado en el actual análisis de rentabilidad económica de estructuras de procesamiento para la síntesis de acetato de n-butilo utiliza como base la secuencia planteada por los autores Gangadwala y Kienle [217], la cual es a su vez ampliada. Debido a esa estructura inicialmente trabaja con una configuración de torre que se mantiene a lo largo del análisis y de manera similar se hace en otras ocasiones para múltiples variables independientes del sistema como es en número de etapas en la columna, el diámetro de la columna y la sección empacada de la torre. Entonces, retomando el procedimiento algorítmico se define inicialmente el número de etapas de la columna, tanto de purificación como las reactivas y se varía el reflujo de la columna hasta encontrar una condición en la cual se dé el rendimiento y la pureza esperada. Luego a partir del método Branch and Bound se varían el número de etapas reactivas y de purificación y se continúa el procedimiento de análisis para cada una de las variables independientes en los diferentes esquemas de procesamiento.

5.5.5 Resultados de la Optimización MINLP

En este caso nuevamente las simulaciones de la columna de destilación reactiva se realizaron en el software comercial ASPEN PLUS, a partir del planteamiento termodinámico γ - ϕ , con el modelo de actividad NRTL y la ecuación de estado Hayden O'Connell. Estas simulaciones consideran simultáneamente los balances de materia y energía, el equilibrio de fases líquido-líquido-vapor, y además se considera el equilibrio químico para la zona reactiva de la torre.

El potencial económico es determinado en primer lugar para el proceso de síntesis realizado a presión de vacío (0.33 atm), considerando como variables independientes el número total de etapas y la relación de reflujo. Para esto se deja fija la relación molar de alimentación de reactivos a la torre, al igual que la etapa en la cual se realiza dicha alimentación. En este caso tanto la corriente de alimento fresco como la corriente de reciclaje son alimentadas en las etapas 11 y 20 respectivamente, al igual que se realizó en la comparación energética básica para los dos procesos en la sección 5.4.

La primera serie de resultados del cálculo del potencial económico, mostrados en la Figura 67, son obtenidos tomando como variable independiente la relación de reflujo y como parámetro de análisis el número total de etapas en la torre, además la mitad de estas son etapas reactivas. Los resultados obtenidos con 24 etapas muestran que bajo estas condiciones se genera el mayor potencial económico del proceso realizado a presión de vacío. Pero dado que apenas se han considerado dos variables se puede decir que esta es una acotación de la región de análisis de las principales variables del sistema, por lo que se requiere una comparación posterior, más detallada con el fin de determinar las condiciones operativas que generan el comportamiento económicamente óptimo de proceso

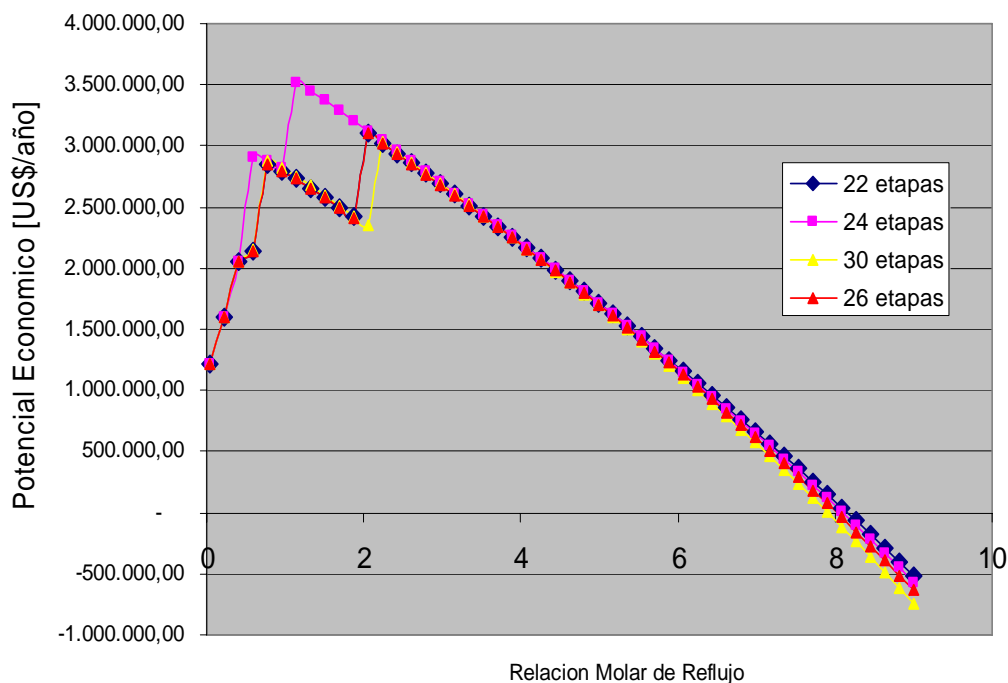


Figura 67. Potencial económico del proceso realizado a 0.33 atm (análisis 1).

El análisis final del potencial económico para el proceso de síntesis de acetato de n-butilo por destilación reactiva a presión de vacío se realiza para torres de 24 y 25 etapas totales, para las cuales se varía las secciones reactivas desde un mínimo de 10 hasta un máximo de 14. Además se modificó secuencialmente las etapas de alimentación de la corriente fresca y de la corriente de reciclo, entre las etapas 6 y 15 para el alimento fresco y entre las etapas 16 y 23 para la corriente de reciclo.

Los resultados calculados del potencial económico para cada uno de los casos son graficados en la Figura 68 como función del número de etapas y la relación de reflujo.

El máximo potencial económico se alcanza para el proceso que tiene un total de 25 etapas. La sección reactiva se encuentra entre las etapas 8-18, para un total de 11 etapas reactivas. Además la corriente de alimento fresco es adicionada sobre la etapa 7 y la corriente de reciclo en la etapa 17. Para esta condición la relación molar de reflujo es de 0.8265.

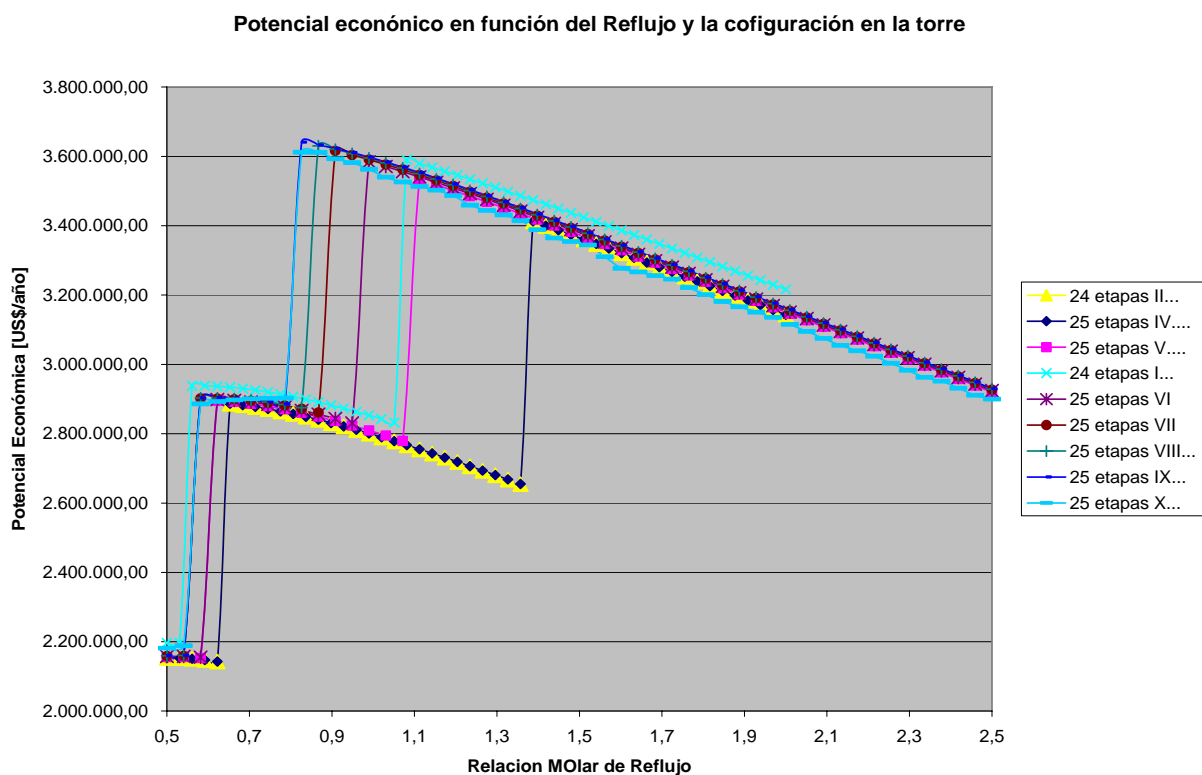


Figura 68. Potencial económico del proceso realizado a 0.33 atm (análisis 2).

Finalmente para el proceso de síntesis realizado a 0.33 atm, se muestra en el diagrama de barras de la Figura 69 el potencial económico y el costo total de cada configuración evaluada, que contiene tanto los costos operativos como los costos de compra de equipos y accesorios.

La configuración que genera el mayor potencial económico fue descrito anteriormente y es presentada como “25 Etapas IX”, donde el valor alcanzado para esta variable es de US\$/año 3'641.090. Este valor es similar al alcanzado por las demás configuraciones de 25 etapas; lo que hace evidente que el arreglo en la sección empacada de la torre, al igual que las etapas en las cuales se realice la alimentación tiene un efecto directo en la economía del proceso de producción de acetato de n-butilo por destilación reactiva. Estas últimas variaciones son estimadas en alrededor del 1% de la rentabilidad del proceso.

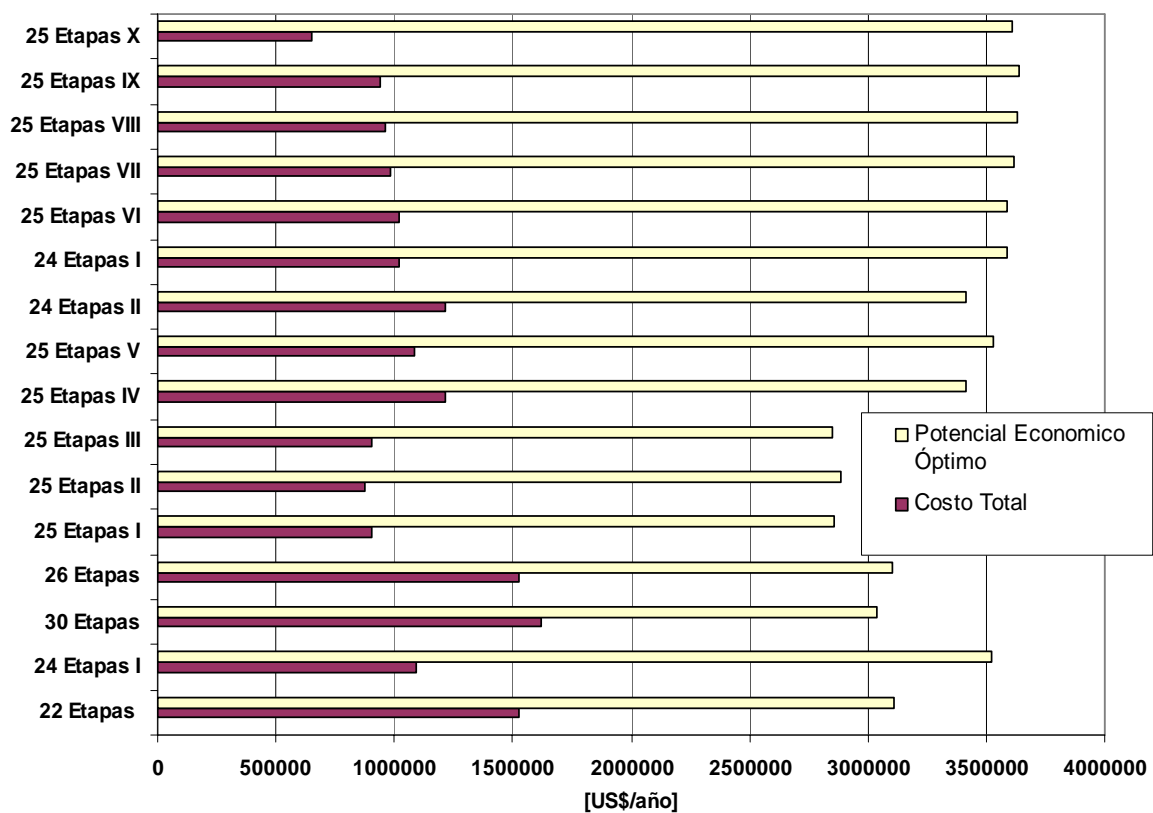


Figura 69. Diagrama de barras del potencial económico del proceso realizado a 0.33 atm (análisis 2).

Un planteamiento similar es realizado para el proceso de síntesis de acetato de n-butilo por destilación reactiva a presión atmosférica. Para este caso solamente se muestra el diagrama de barras en la Figura 70 que presenta el potencial económico y costo total de cada configuración evaluada.

De nuevo el mayor potencial económico se obtiene para el proceso realizado con un total de 25 etapas, de las cuales 11 son reactivas y se encuentran ubicadas entre las etapas 7-17. Las corrientes de alimento fresco y de reciclaje deben ser adicionadas sobre las etapas 6 y 16 respectivamente. La relación molar de reflujo bajo la cual debe operar la columna de destilación reactiva para que se alcance la máxima productividad es 4.3469.

El máximo potencial económico alcanzado con la configuración que se acaba de describir es para la simulación nombrada como “25 Etapas II”, donde el valor alcanzado de esta variable es de US\$/año 4'001.911. Lo que implica un aumento en la productividad del proceso de síntesis de acetato de n-butilo del 9%, en relación con el proceso realizado a presión de vacío.

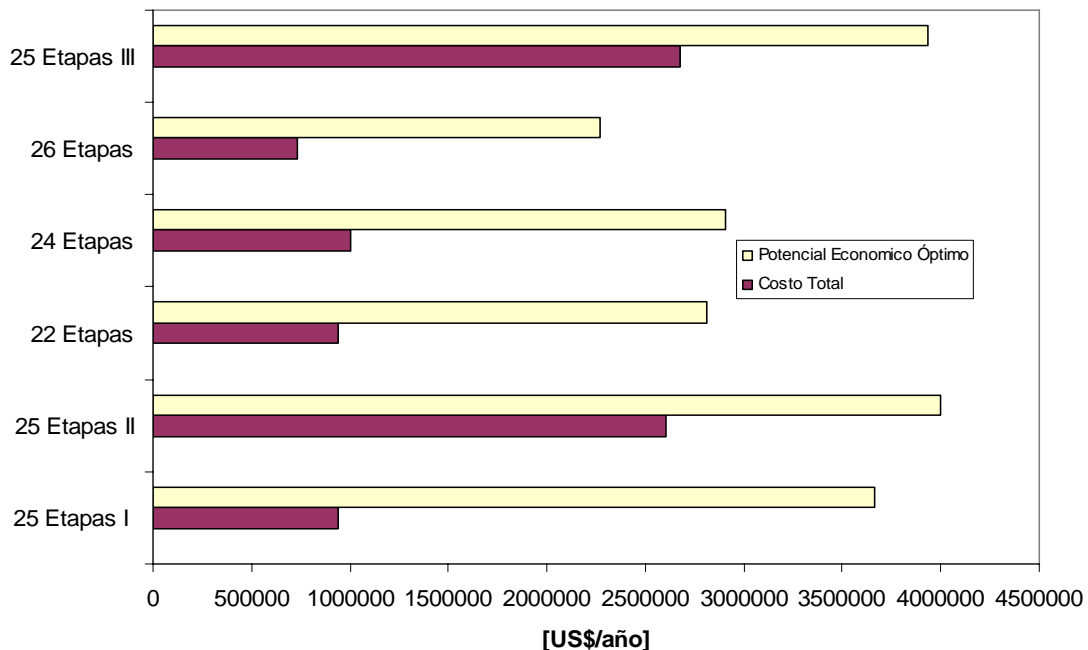


Figura 70. Diagrama de barras del potencial económico del proceso realizado a presión atmosférica.

Aunque el valor del parámetro de operación de reflujo para la columna de destilación reactiva es superior en cinco veces para el proceso realizado a presión atmosférica, se nota un aumento importante en la productividad del proceso debido a que aun bajo estas condiciones es menor al requerimiento energético del rehervidor para el proceso a 1 atm.

Esta característica puede explicarse a partir de la termodinámica del sistema, debido a que la separatriz para el sistema a 0.33 atm genera una región de destilación de menor tamaño que para el sistema a 1 atm; lo que implica un perfil de menor volatilidad relativa al interior de la columna de destilación reactiva, llevando a un mayor requerimiento energético del rehervidor para alcanzar el grado de separación requerido en el proceso y que fue establecido en la restricciones del modelo.

Es importante destacar que este aumento en la productividad del proceso de síntesis de acetato de n-butilo por destilación reactiva es posible desde el punto de vista de diseño tecnológico a partir de la remoción de los equipos de generación de vacío y de unos pequeños cambios en la configuración de la columna, como es mover la sección reactiva en una etapa, al igual que las corrientes de alimentación. Finalmente se debe realizar un aumento en la relación molar de reflujo de la torre hasta 4.3469, como ya se mostró.

La optimización MINLP permite establecer a partir de modelos económicos rigurosos la ventaja que representa realizar la síntesis de acetato de n-butilo por destilación reactiva a presión atmosférica, validando los resultados económicos básicos obtenidos en la sección 5.4, los cuales sugerían un mayor aumento en la rentabilidad del proceso con el cambio de configuración tecnológica. Además se destaca la importancia del trabajo desarrollado en esta tesis, que tiene como objetivo sintetizar un catalizador con propiedades térmicas mejoradas y con actividad catalítica comparable a la resina comercial Amberlyst-15, que permita realizar la síntesis de acetato de n-butilo a partir de la esterificación de ácido acético con n-butanol en una torre de destilación reactiva a presión atmosférica.

Finalmente cabe destacar la similitud entre las dos configuraciones de la columna de destilación reactiva operando bajo condiciones óptimas. Este hecho hace atractivo y viable un cambio de tecnología, a partir del mejoramiento en las propiedades térmicas del catalizador.