

Curso de Postgrado de Actualización

MODELADO, SIMULACIÓN Y SINTESIS DE PROCESOS

S. Benz, A. Santa Cruz, N. Scenna

**Centro de Aplicaciones Informáticas en el Modelado de
Ingeniería**

UTN - Facultad Regional Rosario

2008

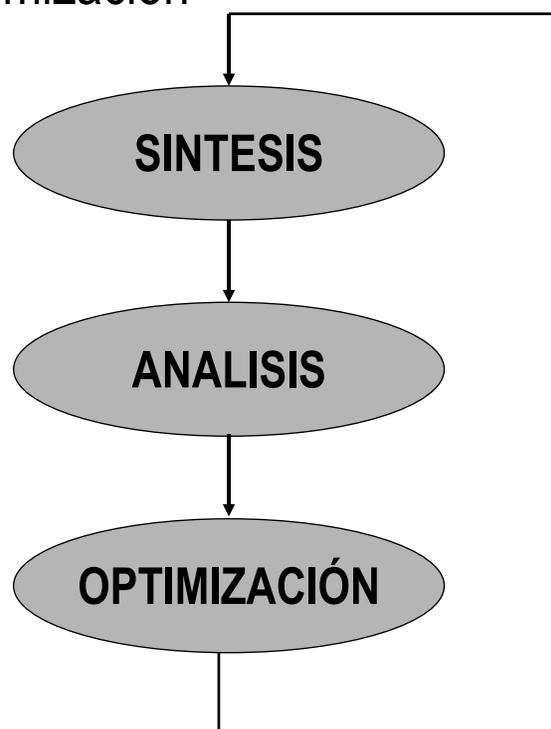
Clase 2

- Repaso: Síntesis de procesos es la etapa durante el diseño, donde el ing. químico selecciona las partes componentes y las interconexiones entre esas partes para crear el flowsheet.
- Métodos para la creación del flow sheet del proceso
- Descomposición del problema en sub problemas

Repaso Clase 1

- El problema de síntesis de un proceso químico se caracteriza por:
 - Número enorme de alternativas
 - Altamente combinatorio
 - Su objetivo: Descubrir la mejores alternativas sin una búsqueda exhaustiva.

- Proceso iterativo, que recorre el lazo:
Síntesis-Análisis- optimización

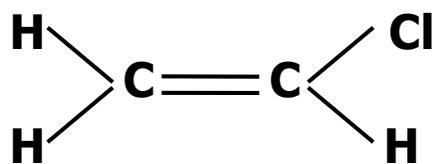


PASOS A SEGUIR EN LA TAREA DE DISEÑO

- **Definición del Problema Primario de Diseño**
- **Diseño preliminar y Detallado**
- **Protección ambiental**
- **Consideraciones de seguridad**

Un ejemplo sobre un problema de diseño primario, su definición...

Considere la necesidad de producir cloruro de vinilo (VC)



“Se ha presentado una oportunidad para satisfacer una nueva demanda de monómero de VC (VCM), equivalente a 400 mil toneladas por año.

El complejo petroquímico incluye una planta que produce un billón de Kg por año de este producto y que no satisface la nueva demanda.

Puesto que el VCM es una sustancia extremadamente tóxica, se recomienda que las nuevas instalaciones estén diseñadas cuidadosamente para satisfacer regulaciones gubernamentales de salud, ambientales y de seguridad.”

Alternativas para el problema de diseño primario

- **Alternativa 1.** Una planta competidora que está a 100 km, produce 1 MMM kg/año de VCM. Esa planta podría expandirse para producir la cantidad requerida y que debería ser transportada. En este caso, el equipo de diseño proyecta los precios de compra y diseña las facilidades para almacenamiento.
- **Alternativa 2.** Comprar y transportar por tubería desde una planta cercana cloro obtenido de una electrólisis de una solución de ClNa . Hacer reaccionar el cloro con etileno para producir el monómero y HCl como subproducto

Alternativas para el problema de diseño primario

- **Alternative 3.** Dado que la compañía produce HCl como subproducto en grandes cantidades, el HCl está normalmente disponible a precios bajos. La reacción del HCl con el acetileno o el etileno y oxígeno, puede producir 1,2-dicloro etano, un producto intermedio que puede ser transformado en cloruro de vinilo por cracking

Antes de proseguir con la Síntesis Preliminar del Proceso, veamos para tener en cuenta algunos ejemplos reveladores de la importancia de considerar

Cuestiones ambientales y de seguridad en el diseño

Cuestiones ambientales en el diseño

- Manejo de residuos tóxicos
 - El 97% de los generados por la industria química y nuclear es agua residual
 - En el proceso de diseño, es esencial que se incluyan instalaciones para eliminar los contaminantes de las corrientes residuos peligrosos de aguas residuales.

Cuestiones ambientales en el diseño

- Mecanismos de reacción para disminuir la toxicidad de los subproductos
 - A medida que se determinan las operaciones de reacción las operaciones, necesita ser evaluada la toxicidad de todas las sustancias químicas, especialmente aquellas recuperadas como subproductos.
 - Los mecanismos que involucran grandes cantidades de sustancias químicas tóxicas deben sustituirse por otras alternativas, salvo en circunstancias excepcionales.

- Reducción y reutilización de residuos
 - Las preocupaciones medioambientales ponen mayor énfasis en el reciclaje, no sólo para sustancias químicas que no hayan reaccionado, sino también para productos y subproductos. (Es decir, la producción de residuos segregados - por ejemplo, la producción de polímeros y materiales compuestos).
- Evitar eventos no rutinarios
 - Reducir el riesgo de accidentes y derrames a través de la reducción de los fenómenos transitorios, basándose en el funcionamiento nominal de estado estacionario, con sistemas de control y detección de fallas.

- Objetivos, restricciones y optimización del diseño
 - Los objetivos ambientales a menudo no están bien definidos porque las funciones objetivo económico involucran medidas de rentabilidad, mientras que el valor de la reducción de la contaminación no es a menudo fácilmente cuantificables económicamente.
 - Soluciones: función objetivo mixta ("precio de la reducción de la contaminación"), o expresar el objetivo ambiental como restricciones "blandas" o "duras".
 - La legislación ambiental = restricciones.

Consideraciones sobre seguridad

Caso: Flixborough (1/6/74)

- Sustancia involucrada
 - 50 tn de ciclohexano
 - Sistema altamente reactivo, baja conversión y alto inventario en planta.

- Causas: Falla en una tubería temporaria instalada para reemplazar el reactor de crackeo.

Consideraciones sobre seguridad

Caso: Flixborough (1/6/74)

- Consecuencia:
 - Explosión de una nube de vapor.
 - Destrucción total de la planta y muerte de 28 empleados.

- ¿Qué podemos aprender?
 - Bajo inventario
 - Antes de modificar el proceso, hacer búsqueda de posibles fuentes de fallas

Caso:Bhopal (3/12/84)

- Sustancia involucrada
 - 25 tn de vapor de Metil Isociandato
 - Sistema altamente reactivo, baja conversión y alto inventario en planta.
- Causas
 - Goteo de agua en el tanque de almacenamiento de Metil-Isocianato provocando la ebullición y liberación del vapor.
 - El sistema de refrigeración del tanque de almacenamiento (100 tn) estaba desconectado y el scrubber no estaba disponible.

Caso:Bhopal (3/12/84)

- Consecuencia:
 - Liberación de una nube de vapor tóxica
 - Muerte de más de 3800 civiles y heridas a más de 10 mil más.
- ¿Qué podemos aprender?
 - Evitar usar materiales peligrosos y minimizar el stock.
 - Hacer un análisis HAZOP
 - Entrenar a los operadores en no ignorar las lecturas inusuales.
 - Mantener en condiciones equipo de protección
 - Edificio de control cerca de sitio desastres son probables.

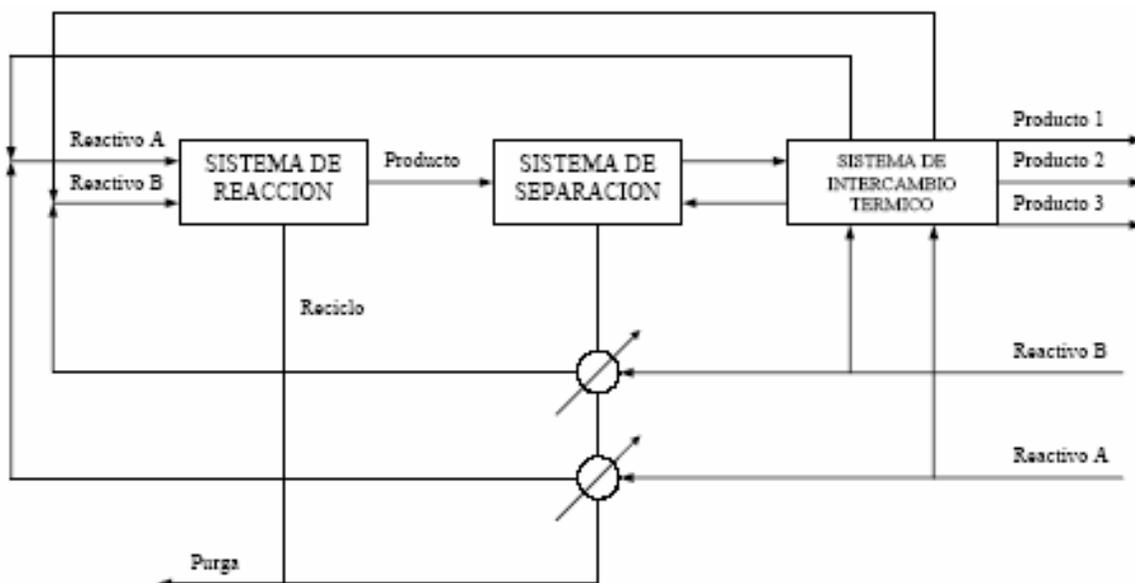
A continuación.... la “Creación del Proceso”

- Etapas básicas en la síntesis de un flowsheet.
- Generación de alternativas y búsqueda.
- Descomposición del problema global en sub-problemas.
- Diferentes enfoques.

ETAPAS EN LA TAREA DE DISEÑO DE LOS PROCESOS QUÍMICOS

- **Pasos en el Diseño y Retroajuste de los Procesos Químicos**
 - Evaluación del Problema Primario
 - Creación del proceso
 - Desarrollo de un Caso Base
 - Síntesis de Proceso Detallada – Métodos Algorítmicos
 - Evaluación de la controlabilidad del proceso
 - Diseño detallado, dimensionamiento, estimación de costos y optimización
 - Construcción, arranque y operación de la planta

Problema de síntesis global de un proceso genérico



Esquema en bloques

Estrategia para abordar la síntesis de procesos completos.

- Dada la complejidad y magnitud del problema de síntesis de procesos químicos, se propone:
 - Subdividirlo en sub-problemas más sencillos, con un determinado enfoque, factibles de ser abordados con las herramientas disponibles.
 - A partir de las soluciones parciales generadas, encontrar la solución al problema global

Descomposición en sub-problemas

Cada Subproblema

- Lazo síntesis- análisis-optimización
- Se pueden abordar con diferentes enfoques de resolución cada uno:
Heurísticos, termodinámicos, algorítmicos.

Métodos de SPC

- Métodos basados en el conocimiento.
 - **Heurísticos:** diseños basados en el conocimiento de la experiencia y la práctica industrial.
 - **Evolucionarios:** El diseño comienza con un buen diseño caso-base, sobre el que se introducen cambios para mejorar el diseño en forma incremental.
 - **Termodinámicos.**
- Métodos de optimización (algorítmicos).

¿Cómo abordar el problema de síntesis preliminar, considerando los sub-problemas?

- Decisión Jerárquico (Douglas, 1985)
- Enfoque top-down y generación del árbol de síntesis
- Estrategia de la Cebolla (Linnhoff y Townsend, 1982)

Veamos ahora el Procedimiento de Decisión Jerárquico

Procedimiento de Decisión Jerárquico

- Procedimiento de diseño evolucionario a través de sucesivos niveles de decisión establecidos en forma jerárquica.
- Se parte de una solución inicial aproximada, generada sobre la base de heurísticos.
- Refinamiento sucesivo del diseño inicial hacia el diseño final.
- Cada nivel de decisión termina con un análisis económico asociado a las variables de diseño.

Niveles Jerárquicos de Decisión (Douglas, 1985).

Nivel 1.

Procesos batch versus procesos continuos.

Nivel 2.

Estructura de entrada-salida del proceso.

Nivel 3.

Estructura de reciclaje del flowheet y de sistema de reactores.

Nivel 4.

Especificación del sistema de separación.

4a) Sistema de recuperación del vapor

4b) Sistema de recuperación de líquidos

Nivel 5.

Red de Intercambio energético.

Aplicación del Procedimiento de Diseño Jerárquico (Douglas)

Ejemplo: Proceso de hidroalquilación de tolueno para producir benceno (Proceso HDA)

Nivel 1. Proceso continuo.

Nivel 2.

Estructura de entrada-salida del proceso.

OPCIONES A CONSIDERAR PARA DECIDIR LA Estructura de entrada-salida del proceso

1. La corriente de alimentación ...¿Debería purificarse antes que ingrese al proceso?
2. Un subproducto reversible ... ¿Debería removerse o hacerlo recircular?
3. ¿Debería usarse un reciclo de gas con una corriente de purga?
4. Los reactantes sin convertir... ¿Deberían recuperarse o hacerlos recircular?
5. Corrientes efluentes ... ¿Cuántas debería haber?
6. ¿Cuáles son las variables de diseño, y qué aspectos económicos están asociados con ellas?

Información Preliminar Proceso HDA

1- Información de la reacción:

a) Reacciones:



b) T° reacción > 1150°C (veloc. reac alta)

Presión en el reactor: 500 psia.

c) Selectividad

$$S = 1 - \frac{0.0036}{(1 - a)1.544}; a < 0.97$$

d) Fase gas.

e) No se utilizan catalizadores.

Información Preliminar Proceso HDA– cont.

2. Flujo de producción de benceno, 265 mol/hr.

3. Pureza del benceno producido, $x_D = 0.9997$

4. Materias primas:

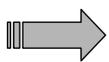
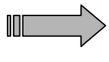
Tolueno puro,	a T°amb y P atm.
95% de H ₂ y 5% de CH ₄ ,	a 550 psia y 100°F.

5. Restricciones:

- H₂ / aromáticos > 5 a la entrada del reactor (prevenir la coquización).
- T° salida del reactor < 1300 °F (prevenir el hidrocraqueo).
- Enfriar rápidamente el efluente del reactor a 1150 °F.
- $\alpha < 0.97$, por la correlación de distribución del producto.

Aplicación de Heurísticos

1- ¿Se debe purificar la corriente de alimentación antes de que entre en el proceso?

i) Impurezas reactivas y/o en cantidades significativas		Remover.
ii) Impurezas como gas y/o inertes		Procesar
iii) Impureza presente en efluente líquido de subproducto o producto		Remover
iv) Impureza presente como azeótropo		Procesar
v) Impureza que inactiva el catalizador		Remover
vi) Impurezas participantes de un ciclo		Purgar

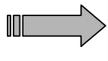
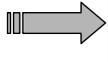
Remover Especies o Purificar



Costos del proceso Aumentan

Aplicación de Heurísticos (cont)

2- Un subproducto reversible ..¿Se debe remover o recircular?

Recirculación		Sobredimensión de todos los equipos del ciclo
Remoción		Aumento de los costos variables y mayor requerimiento de materias primas.

La Decisión es Económica

Aplicación de Heurísticos (cont)

3)- ¿Se debe usar un reciclo de gas con una corriente de purga?

Regla Práctica: "Cuando un reactivo liviano se encuentre junto a impurezas o subproductos livianos con punto de ebullición menor que el propileno (-48°C), se debe usar un sistema de reciclo con una corriente de purga. Sin embargo, las separaciones por membrana, siempre deben ser consideradas".

La separación de gases livianos requiere de alta presión y refrigeración

Aplicación de Heurísticos (cont)

4)- ¿Se deben recuperar o recircular reactantes?

Criterios de diseño

- **Recuperar el 99% de los materiales valiosos, ya que éstos representan un alto % del costo de producción.**
- **El aire es alimentado en exceso para forzar la conversión completa y no se recircula.**
- **El agua también se usa en exceso y debe recircularse al máximo, debido a los altos costos de tratamiento.**

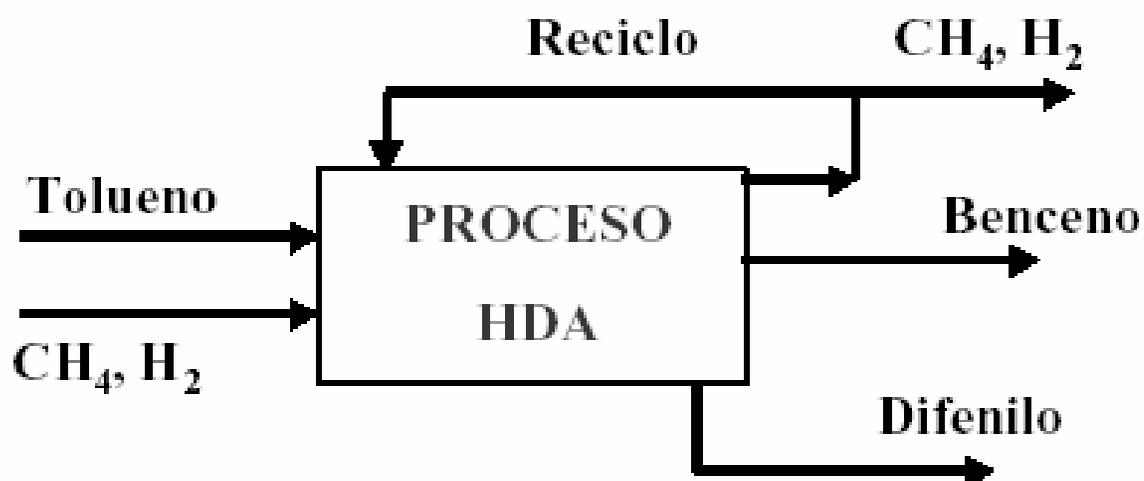
Aplicación de Heurísticos (cont)

5)- Corrientes efluentes... ¿Cuántas debe haber?

CÓDIGO DE DESTINO	CLASIFICACIÓN DE COMPONENTES
1- Salida	Subproductos gaseosos e impurezas de la alimentación
2- Reciclo con Purga	Reactantes, inertes y/o subproductos gaseosos
3- Reciclo	Reactantes Productos intermedios Azeótropos con reactantes Subproductos reversibles
4- Salida de Exceso	Reactantes gaseosos no recuperados ni recirculados
5- Productos Primarios	Productos principales
6- Subproducto Valioso	Subproductos con un valor interesante
7- Combustibles	Subproductos a combustión
8- Desechos	Subproductos para tratamiento de desechos

Ejemplo: Proceso HDA. Encontrar el N° de corrientes

Componente	Tª de ebullición normal, °C	Destino
H ₂	-253	reciclo y purga
CH ₄	-161	reciclo y purga
benceno	80	producto primario
tolueno	111	reciclo
difenilo	253	combustible



6)- ¿Cuáles son las variables de diseño, y qué aspectos económicos están asociados con ellas?

Las **Variables de Diseño** son las que afectan la distribución de los productos dentro del proceso.

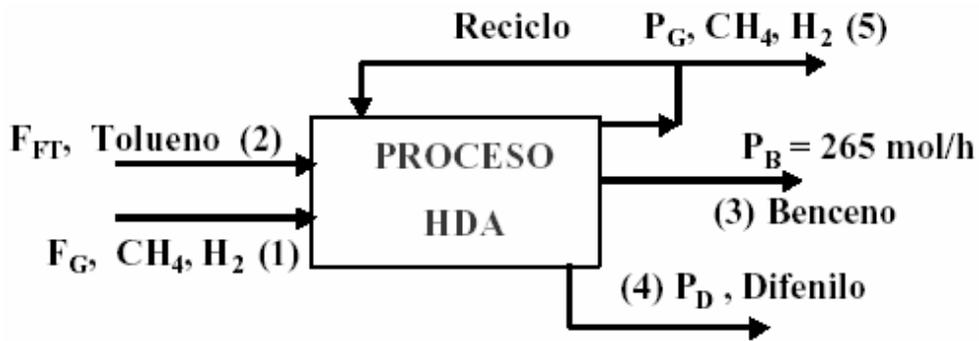
Número de variables que se deben especificar para definir el proceso: **Grados de Libertad**.

Los Balances de Masa y Energía y la Evaluación Económica se deben plantear en función de variables de diseño.

Ejemplos de Variables de Diseño

- Reacción Compleja :
 - Conversión del reactor
 - Razón molar de reactantes
 - T° y Presión de la reacción
- Reacción con Exceso :
 - Cantidad de exceso
- Procesos con Reciclo :
 - Gases recirculados/Gases purgados

Ejemplo: Balances de masa en el proceso HDA



Bal. Difenilo	$P_D = F_{FT} (1 - S) / 2 = (P_B / S) (1 - S) / 2$
Bal. Hidrógeno	$F_E + P_B (1 + S) / 2S = Y_{FH} F_G$
Bal. Metano	$P_{CH4} = (1 - Y_{FH}) F_G + P_B / S$
Purga	$P_G = F_E + (1 - Y_{FH}) F_G + P_B / S; \quad Y_{PH} = F_E / P_G$
Selectividad	$F_{FT} = P_B / S = P_{RCH4}$

Ejemplo: Balances de masa en el proceso HDA

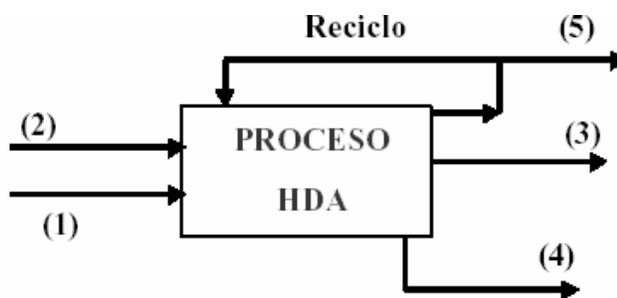
- Conociendo $\{ P_B, S \}$ ó $\{ F_E, Y_{PH} \}$ (variables de diseño)
- Se obtienen: F_{FT}, P_D, F_G, P_G y luego se puede calcular el beneficio económico bruto ó el potencial económico.

Nomenclatura

Tabla de Corrientes (Proceso HDA)

	Corrientes				
	1	2	3	4	5
T ^a , (°F)	100	100	100	100	100
P, (psia)	550	15	15	15	465
H ₂	F _{H2}	0	0	0	F _E
CH ₄	F _M	0	0	0	F _M + P _B /S
benceno	0	0	P _B	0	0
tolueno	0	P _B /S	0	0	0
difenilo	0	0	0	P _B (1-S)/2S	0

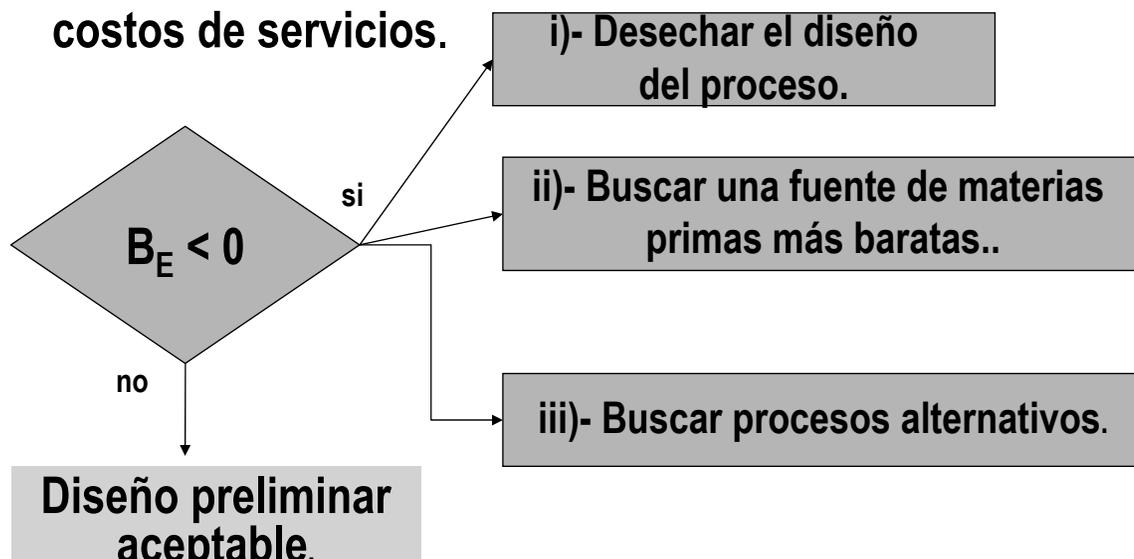
$F_M = (1 - Y_{FH}) [F_E + P_B (1 + S)/2/S] / Y_{FH}$
 $F_{H2} = F_E + (1 + S)P_B/2/S$
 $S = 1 - 0.0036/(1 - \alpha)^{1.544}$
 $\alpha = \text{conversión de tolueno por pasada}$



Análisis Económico Beneficio Económico Bruto

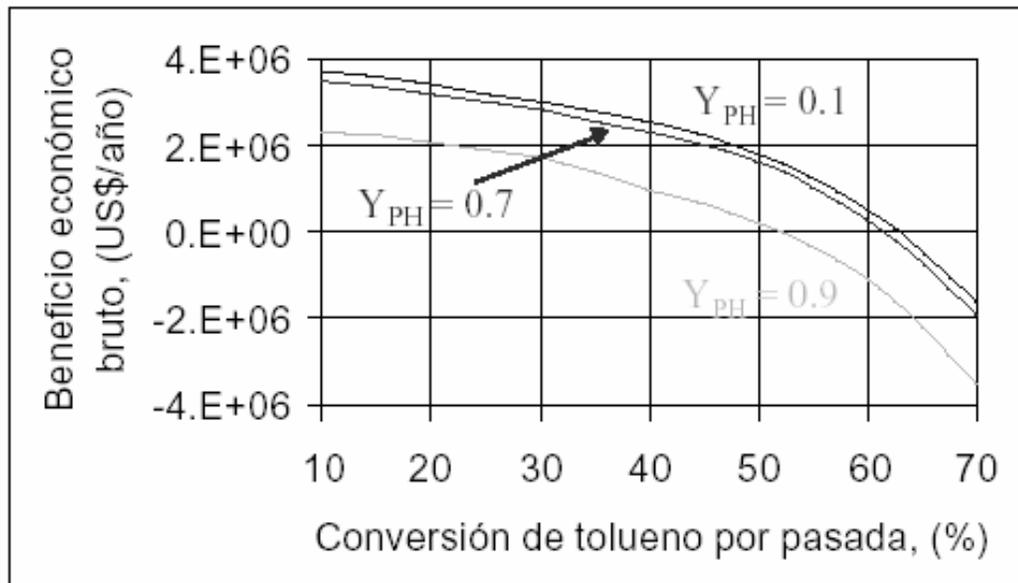
$$B_E = \{Valor_Prod + Valor_SubP - Valor_mp\}$$

No se consideran los costos de inversión ni los costos de servicios.



Beneficio Económico Bruto - Proceso HDA

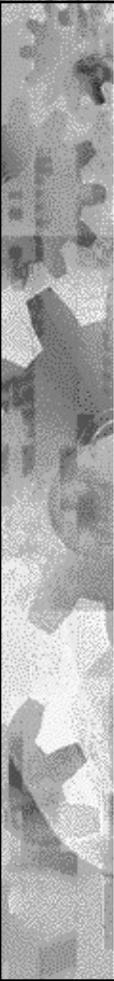
$$B_E = \{ \$_Bz + \$_Dif + \$_combustible_purga - \$_tol - \$_gases \}$$



B_E en función de la conversión de tolueno y de la fracción de hidrógeno en la corriente de purga.

Se prosigue con la generación de alternativas

- Identificadas la estructura de E y S del proceso, proseguir al Nivel de Decisión 3:
- Determinación de la estructura de reciclaje y del sistema de reactores.
- Aplicación de heurísticos
- Comparación de las diferentes estructuras mediante la evaluación del beneficio bruto
- Así sucesivamente.



¿Cómo abordar el problema de síntesis preliminar, considerando los sub-problemas?

- Decisión Jerárquico (Douglas, 1985)
- Enfoque top-down y generación del árbol de síntesis
- Estrategia de la Cebolla (Linnhoff y Townsend, 1982)



Procedimiento para la creación de procesos

Seider, Seader and Lewin (2004)

- **Creación de una base de datos preliminar:**
 - Para disponer de la información de base para el diseño
- **Experimentación:**
 - Necesaria para suministrar la información faltante o verificar la información crucial.
- **Síntesis preliminar de procesos:**
 - Para generar un “árbol de síntesis” con las alternativas de diseño
- **Desarrollo del diseño del caso base:**
 - Centrado en la(s) alternativa(s) mas promisorias del árbol de síntesis

Creación de una base de datos preliminar

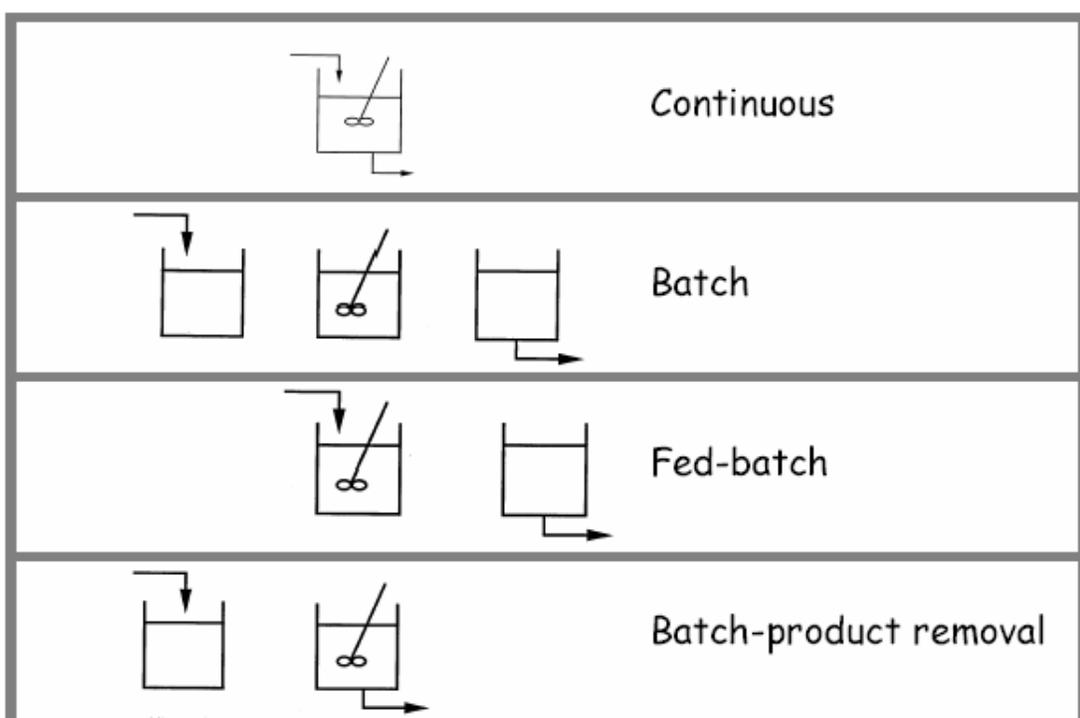
- Información de propiedades termodinámicas:
 - Propiedades físicas
 - Equilibrio de fases
 - Métodos de predicción de propiedades
- Información de seguridad y medio ambiente
 - Toxicidad
 - Inflamabilidad
- Costo de las sustancias químicas
 - Por ejemplo las publicadas en “Chemical Marketing Reporter”
- Experimentos
 - Para el chequeo de los items fundamentales

Síntesis preliminar de procesos

La síntesis de procesos químicos involucra:

- Selección del modo de procesamiento: continuo o batch
- Fijado el estado de las sustancias químicas de las materias primas, productos y subproductos, establecer las diferencias entre ellas
- Operaciones de procesos (operaciones unitarias) – construcción de flowsheet
- Pasos de síntesis:
 - Eliminar diferencias en los tipos de moléculas
 - Distribuir las sustancias químicas por combinaciones de reactivos y productos
 - Eliminar diferencias en la composición
 - Eliminar diferencias en la temperatura, presión y fases
 - Integrar tareas (combinar tareas en operaciones unitarias)

Proceso ¿continuo o batch?



PROCESO CONTINUO

- Condiciones de operación estacionarias.
- Gran escala de producción.
- Cada equipo realizar una función específica.
- Calidad de producto constante.
- Velocidad de producción constante
- Alta automatización.
- Poca Mano de obra

**PROCESO BATCH
(DISCONTINUO)**

- Funcionamiento intermitente.
- Ciclo de Operación.
- Pequeña escala de producción
- Plantas flexibles, multiproducto y multipropósito.
- Grandes tiempos de procesamiento o residencia.
- Reacciones lentas. Flujos pequeños.
- Productos de calidad variable.
- Velocidad de producción variable.
- Exigentes en mano de obra.
- Procedimientos de síntesis complejos.
- Condiciones de control estrictas

Estado de las sustancias químicas

- Decidir las especificaciones en las materias primas y productos (estados):
 - Flujo másico
 - Composición (fracción molar o másica de cada especie química)
 - Fase: (sólida, líquida, gaseosa)
 - Forma (por ejemplo forma y distribución de tamaño de las partículas)
 - Temperatura
 - Presión

Operaciones de procesos

- Reacciones químicas:
 - El posicionamiento en el diagrama de flujo implica muchas consideraciones (la conversión, tasas, etc), relacionadas con T y P en la que la reacción se llevan a cabo.
- Separación de las sustancias químicas
- Necesario para resolver la diferencia entre la composición deseada de un producto y la que la origina. La selección del método apropiado depende de las diferencias de las propiedades físicas de las especies químicas implicadas
- Separación de fases
- Cambios de temperatura
- Cambios de la presión
- Cambios de fase

Pasos de síntesis

Paso	Operación del proceso
➤ Eliminar diferencias en los tipos de moléculas	Reacción química
➤ Distribuir las sustancias químicas por combinaciones de reactivos y productos	Mezcla
➤ Eliminar diferencias en la composición	Separación
➤ Eliminar diferencias en la temperatura, presión y fases	Cambios de temperatura, presión y de fases
➤ Integrar tareas (combinar tareas en operaciones unitarias)	

Continuación del ejemplo

COLORURO DE VINILO

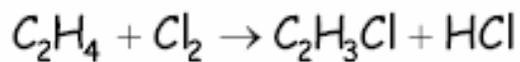
1- Eliminación de las diferencias en los tipos de moléculas

Productos químicos que participan en la producción del VC

Sust. químico	Peso molecular	Fórmula	Estructura
Acetileno	26,04	C_2H_2	$H - C \equiv C - H$
Cloro	70,91	Cl_2	$Cl - Cl$
1,2 dicloetano	98,96	$C_2H_4Cl_2$	$\begin{array}{c} Cl \ Cl \\ \ \\ H - C - C - H \\ \ \\ H \ H \end{array}$
Etileno	28,05	C_2H_4	$\begin{array}{c} H \ \ \ H \\ \ \ \ / \ \ \ \backslash \\ \ \ C = C \\ \ \ \backslash \ \ \ / \\ H \ \ \ H \end{array}$
Cloruro de hidrógeno	36,46	HCl	$H - Cl$
Cloruro de vinilo	62,50	C_2H_3Cl	$\begin{array}{c} H \ \ \ Cl \\ \ \ \ / \ \ \ \backslash \\ \ \ C = C \\ \ \ \backslash \ \ \ / \\ H \ \ \ H \end{array}$

Mecanismos de reacción para obtención de VCM

RUTA 1- Clorinación directa del etileno



Ventajas:

- Solución atractiva al problema descrito en la alternativa 2 en el análisis de problemas primitivos
- Ocurre espontáneamente a unos pocos cientos °C

Desventajas:

- No da una alta producción de VC, sin producir grandes cantidades de subproducto, tales como dicloroetano
- La mitad del costoso cloro se consume en producir HCl como subproducto, el cual no puede ser vendido fácilmente

RUTA 2- Hidroclorinación del acetileno



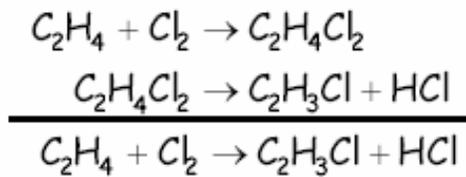
Ventajas:

- Solución atractiva al problema detallado en la alternativa 3 en el análisis de problemas primitivos. Este provee una buena conversión (98%) del C_2H_2 en VC en presencia de un catalizador de $HgCl_2$ impregnado en carbón activado a presión atmosférica.
- Las condiciones de reacción son bastantes moderadas, por lo tanto, esta reacción merece un estudio adicional

Desventajas:

- Límite de inflamabilidad del acetileno (2,5 --- 100%)

RUTA 3- Craqueo térmico del $C_2H_4Cl_2$ a partir de la clorinación del C_2H_4



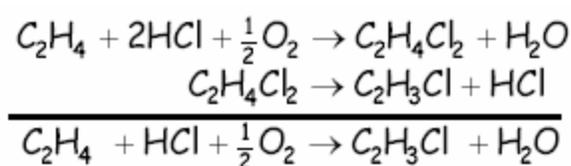
Ventajas:

- La conversión de etileno a 1,2 – dicloroetano en una reacción exotérmica es de 98% a 90°C y 1atm con un catalizador de Friedel-Crafts tal como el $FeCl_3$. Este producto intermedio se convierte en VC de acuerdo a una reacción endotérmica, la cual ocurre espontáneamente a 500°C con una conversión del 65%. (Alternativa 2)

Desventajas:

- La mitad del costoso cloro se consume en producir HCl como subproducto, el cual no puede ser vendido fácilmente

RUTA 4- Craqueo térmico del $C_2H_4Cl_2$ provenientes de la oxiclорinación del C_2H_4



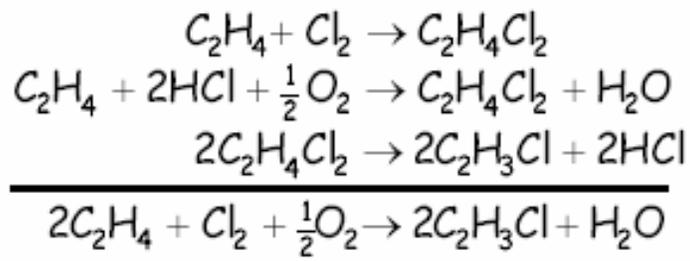
Ventajas:

- Reacción extremadamente exotérmica que alcanza un 95% de conversión a $C_2H_4Cl_2$ en presencia de un catalizador de $CuCl_2$, seguida de la pirólisis (ídem caso 3)
- Excelente opción cuando el precio del HCl es bajo
- Solución para el problema de la alternativa 3

Desventajas:

- La economía del proceso depende del precio del HCl

RUTA 5- Proceso balanceado para la clorinación del C_2H_4



Ventajas:

- La combinación de las rutas de reacción 3 y 4 conduce a la alternativa 2
- Todo el cloro se convierte en VC
- No hay sub productos

Selección del mecanismo de obtención del VCM

La ruta de reacción 1 se elimina por su baja selectividad

Esto deja las cuatro alternativas de rutas de reacción restantes, las cuales se comparan primero en términos de beneficio bruto

Precio de los productos químicos a granel

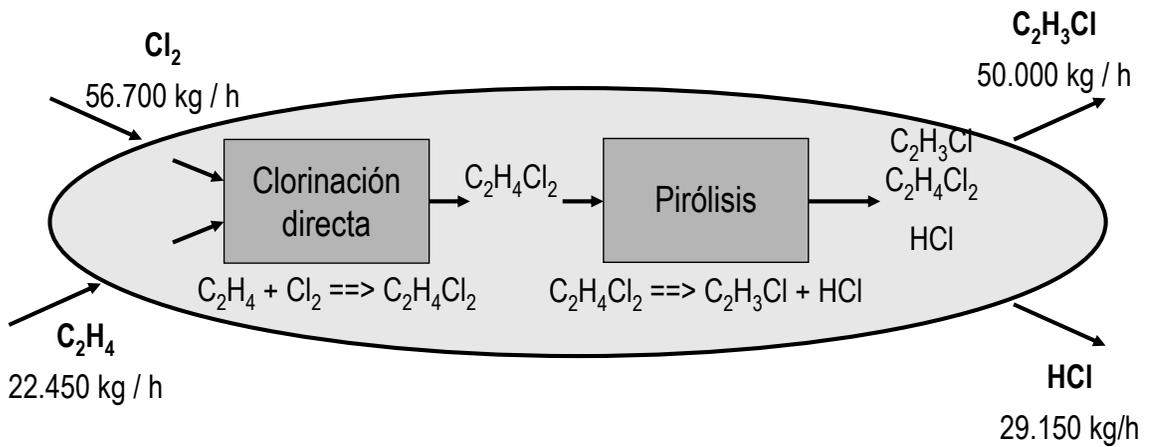
Sust. química	Costo (cent / kg)
Acetileno	100
Cloro	22
Etileno	36
Cloruro de hidrógeno	36
Cloruro de vinilo	44
Agua	0
Oxígeno (aire)	0

Cálculo del beneficio bruto

Ruta 3	C ₂ H ₄	+	Cl ₂	=	C ₂ H ₃ Cl	+	HCl
Nro moles	1		1		1		1
Peso molecular	28,05		70,91		62,50		36,46
Kg	28,05		70,91		62,50		36,46
Kg / Kg de VC	0,449		1,134		1		0,583
Cent / Kg	36		22		44		36
Beneficio bruto = 44 (1) + 36 (0,583) - 36 (0,449) - 22 (1,134) = 23,88 cent / kg							

Ruta de reacción	Beneficio bruto (cent / kg)
2	-18,66
3	23,88
4	6,84
5	15,36

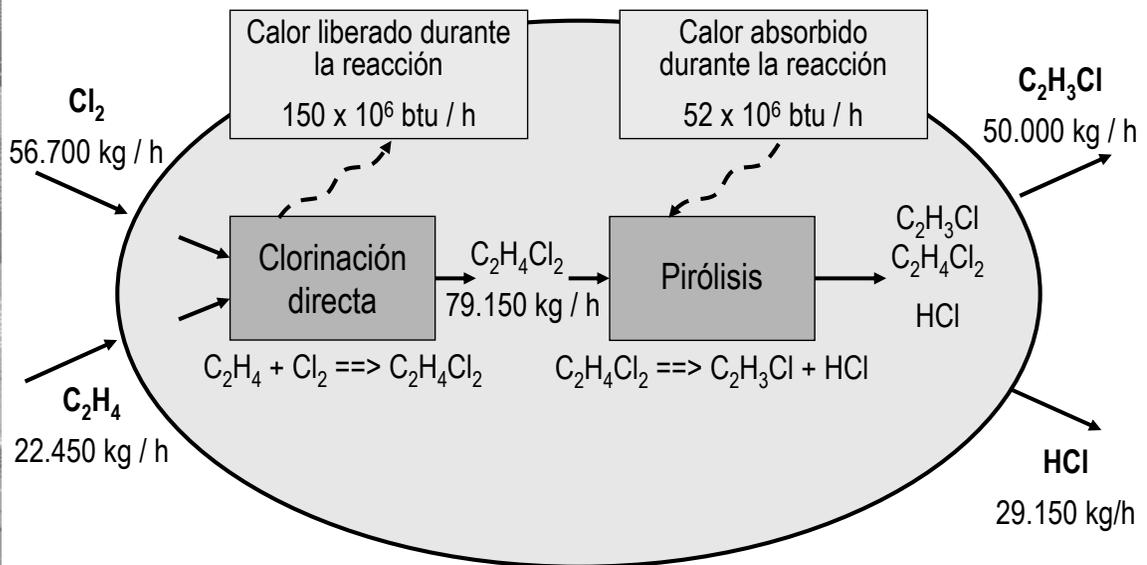
Flowsheet preliminar para la ruta 3



- 400 MM kg / año a 330 días / año ==> 50.000 kg / h de VC
- Cada una de las corrientes de entrada y salida es 800 kgmol/h
- El siguiente paso involucra la distribución de las sustancias químicas por combinación de reactivos y productos.

2- Distribución de químicos

Se asume una conversión del 100 % del C_2H_4 en la reacción de clorinación



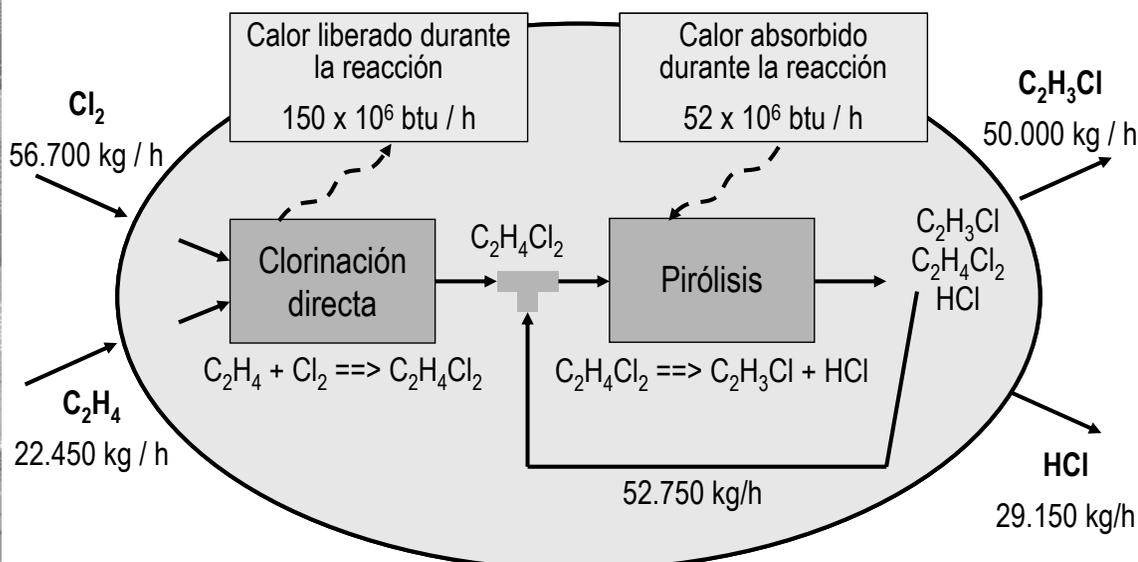
2- Distribución de químicos

- Solamente el 60% del $C_2H_4Cl_2$ se convierte en C_2H_3Cl con la correspondiente producción de HCl como subproducto.
- Para satisfacer el balance global de materia, se deben producir 79.150 kg / h de $C_2H_4Cl_2$ para obtener 50.000 kg / h de C_2H_3Cl y 29.150 kg / h de HCl.
- Pero un 60% de conversión solo produce 30.000 kg / h de VC.
- El $C_2H_4Cl_2$ adicional que se necesita se calcula a partir del balance de materia:

$$[(1 - 0.6) / 0.6] \times 79.150 \quad \text{o} \quad 52.750 \text{ kg/h.}$$
- Esta proviene de la corriente de reciclo de la separación del C_2H_3Cl de $C_2H_4Cl_2$ sin reaccionar, en una operación de mezclado, insertada para combinar las dos corrientes para así dar un total de 131.900 kg / h.

La corriente de salida de la operación de pirólisis contiene:

- El producto C_2H_3Cl
- El subproducto HCl
- Y el $C_2H_4Cl_2$ a recircular



Niveles de presión en los reactores

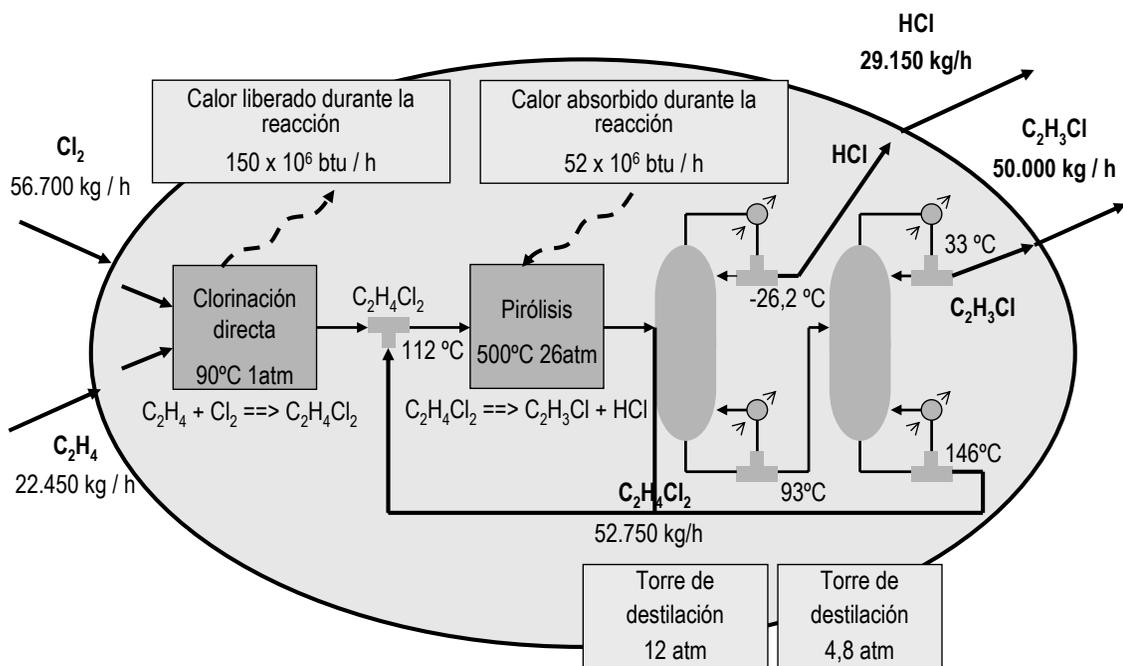
- Reacción de cloración: se recomienda la presión de 1,5 atm, para eliminar la posibilidad de que un escape en el reactor contenga etileno.
- Reacción de pirólisis: se recomienda una presión de 26 atm (B.F. Goodrich -1963) sin ninguna justificación. Puesto que esta reacción es irreversible, el elevar la presión no afecta la conversión. Muy probablemente, esta recomendación de presión hace reducir el tamaño del horno de la pirólisis, aunque las paredes del tubo deben ser considerablemente más gruesas y muchas precauciones son necesarias para la operación a elevadas presiones.
- El nivel de la presión es también una consideración importante para la selección de las operaciones de la separación, como será discutido en el paso siguiente de la síntesis.

3- Eliminación de diferencias en la composición

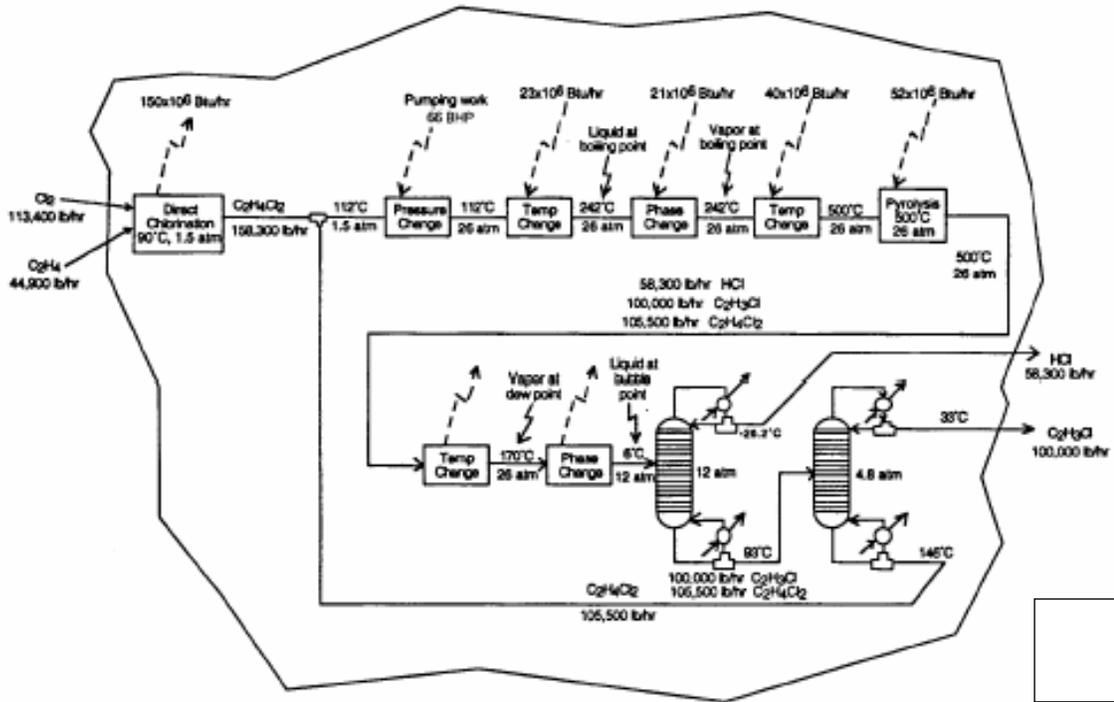
- El producto de la reacción de clorinación es casi puro y no requiere ninguna purificación
- Por el contrario, la conversión de la reacción de pirólisis es solo del 60% y se requieren una o mas operaciones de separación en función de la pureza requerida en los productos el C_2H_3Cl y el HCl
- Un arreglo posible se da en la diapositiva siguiente. Los datos abajo explican las decisiones del diseño tomadas

Sust. Químicos	Puntos de ebullición (°C)				Ctes críticas	
	1 atm	4,8 atm	12 atm	26 atm	Tc, °C	Pc, atm
HCl	-84,8	-51,7	-26,2	0	51,4	82,1
C_2H_3Cl	-13,8	33,1	70,5	110	159	56
$C_2H_4Cl_2$	83,7	146	193	242	250	50

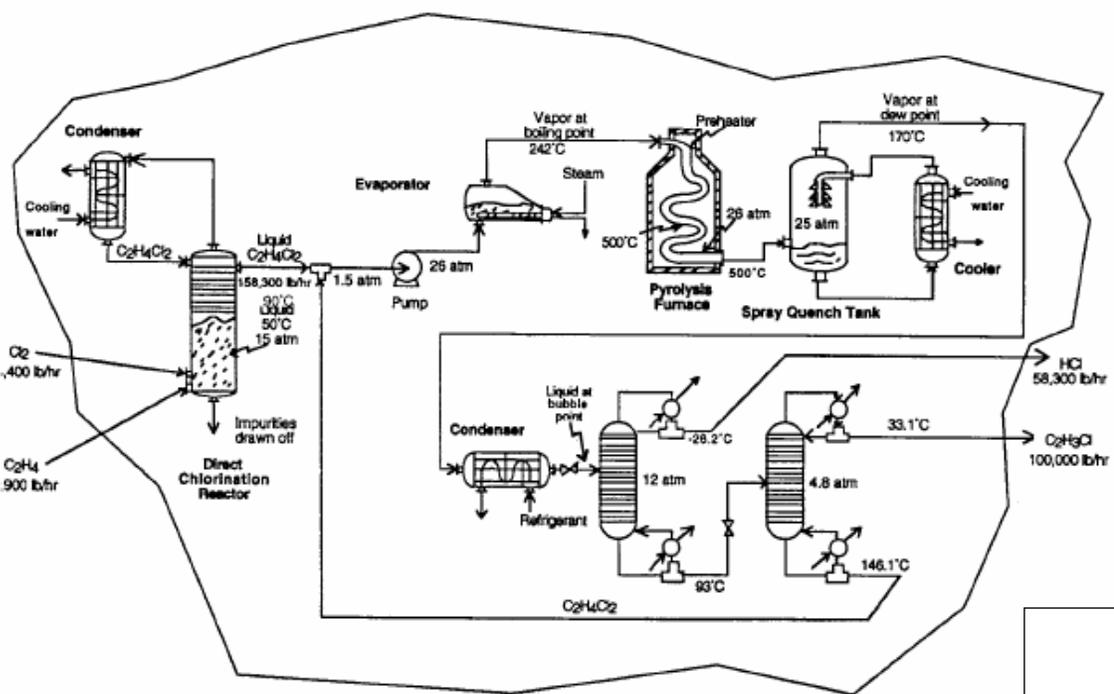
3- Eliminación de diferencias en la composición



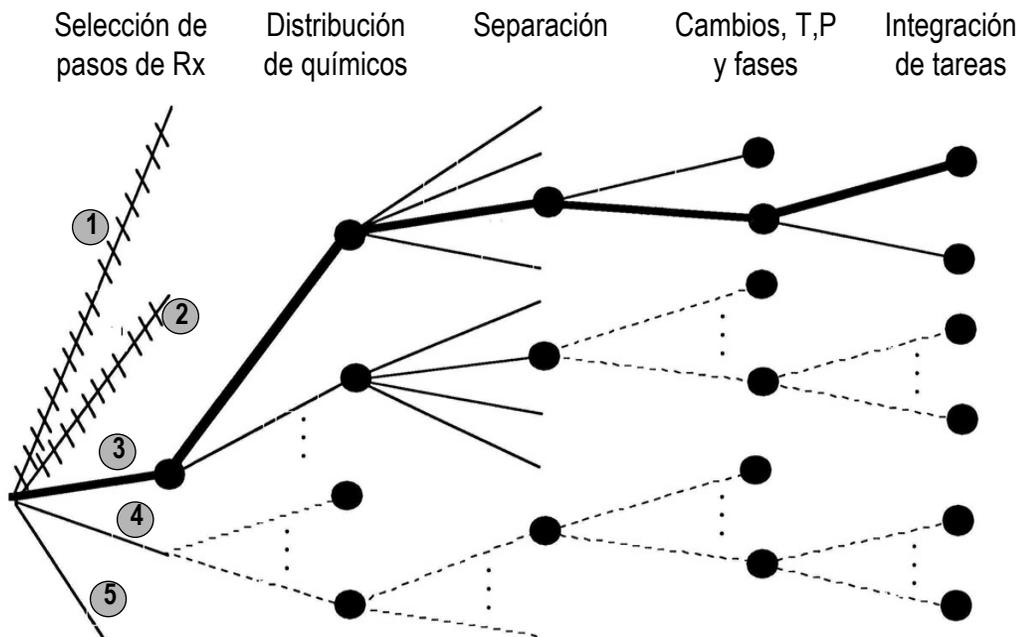
4- Eliminación de diferencias en P, T y fases



5- Integración de tareas (operaciones unitarias)



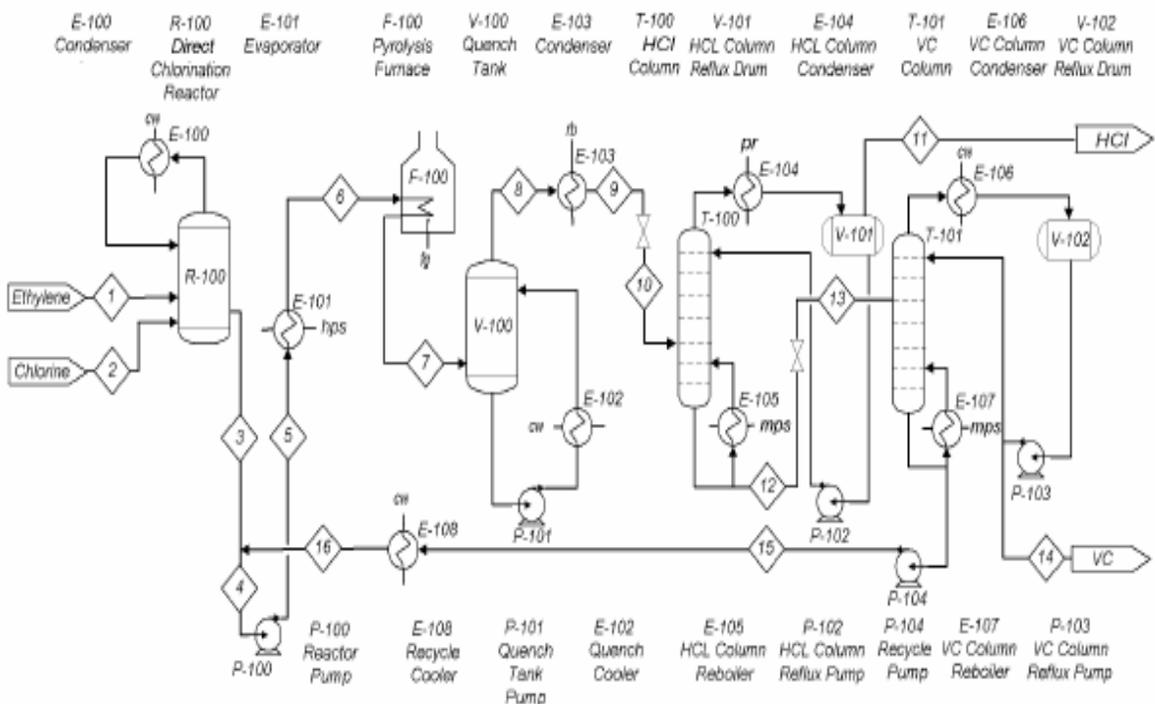
Desarrollo del árbol de síntesis

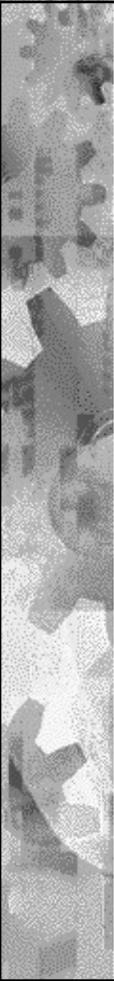


Los métodos algorítmicos son muy efectivos para la síntesis, análisis y optimización de alternativas de flowsheet

Desarrollo del diseño del caso base

Desarrolle uno, dos o mas de los flowsheet mas factibles del árbol de síntesis para consideraciones mas detalladas





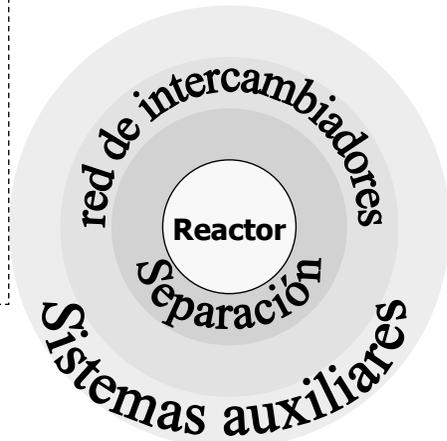
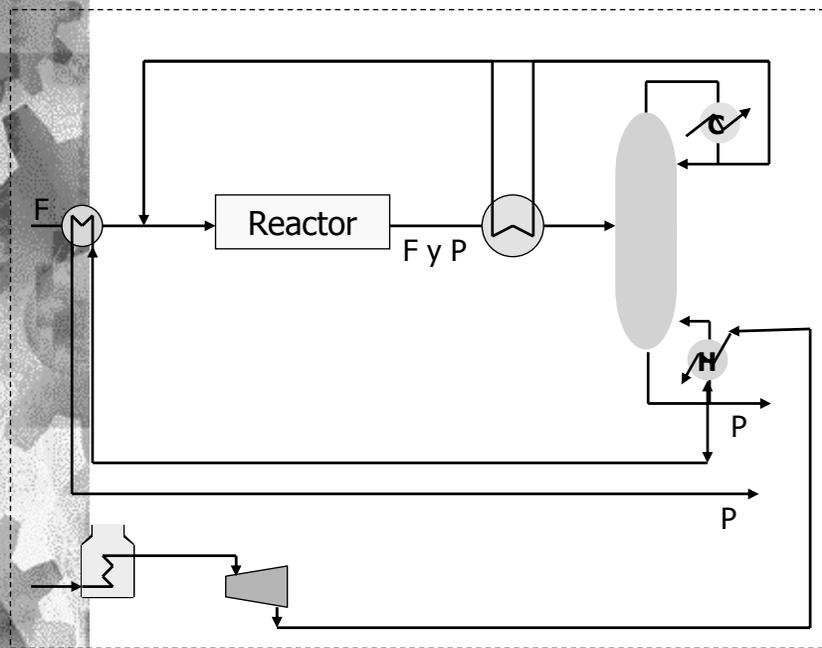
¿Cómo abordar el problema de síntesis preliminar, considerando los sub-problemas?

- Decisión Jerárquico (Douglas, 1985)
- Enfoque top-down y generación del árbol de síntesis
- Estrategia de la Cebolla (Linnhhoff y Townsend, 1982)



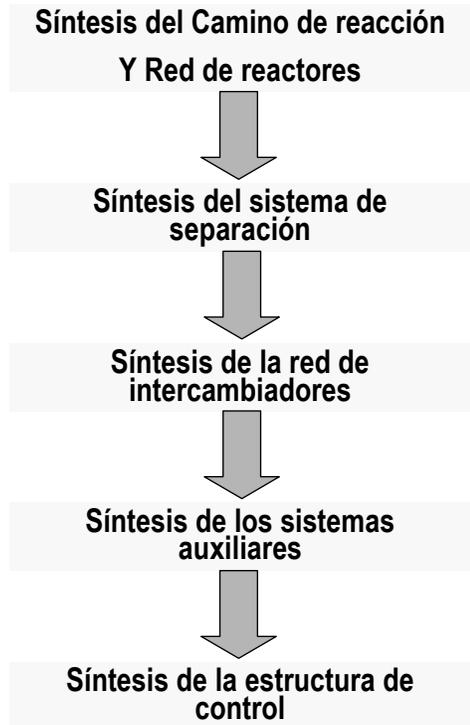
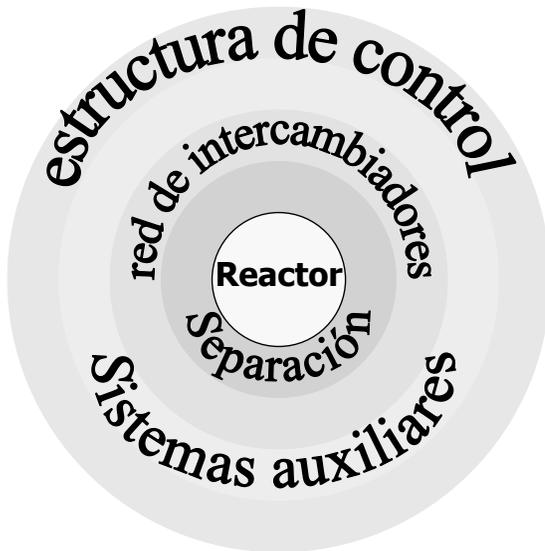
A continuación, prosigamos con el Modelo de la Cebolla

Modelo de la cebolla Sistema de optimización



- Las etapas de reacción y separación definen en gran parte los requerimientos de energía y, por lo tanto, la tercera capa involucra la *síntesis de la red de intercambio energético o de intercambiadores de calor*.
- Dado que la recuperación de energía entre corrientes de procesos es generalmente insuficiente para encontrar las necesidades de energía total, se requiere de servicios auxiliares externos. Por lo tanto, la cuarta capa de la cebolla es el diseño de los sistemas auxiliares.
- Para considerar cuestiones de operabilidad (como ser flexibilidad, controlabilidad, etc.) se adiciona una capa final que involucre el diseño del sistema de control.

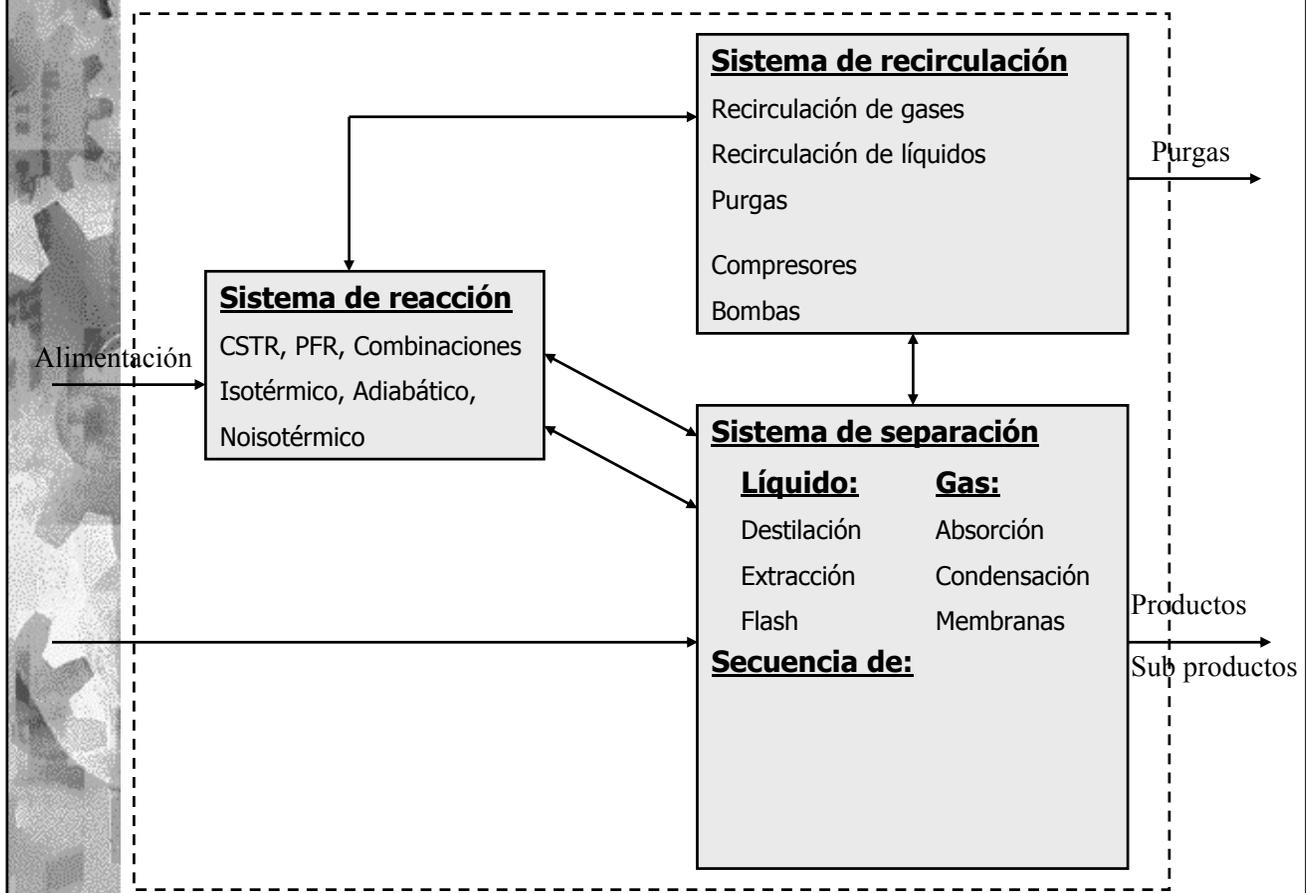
Jerarquía en el diseño de procesos



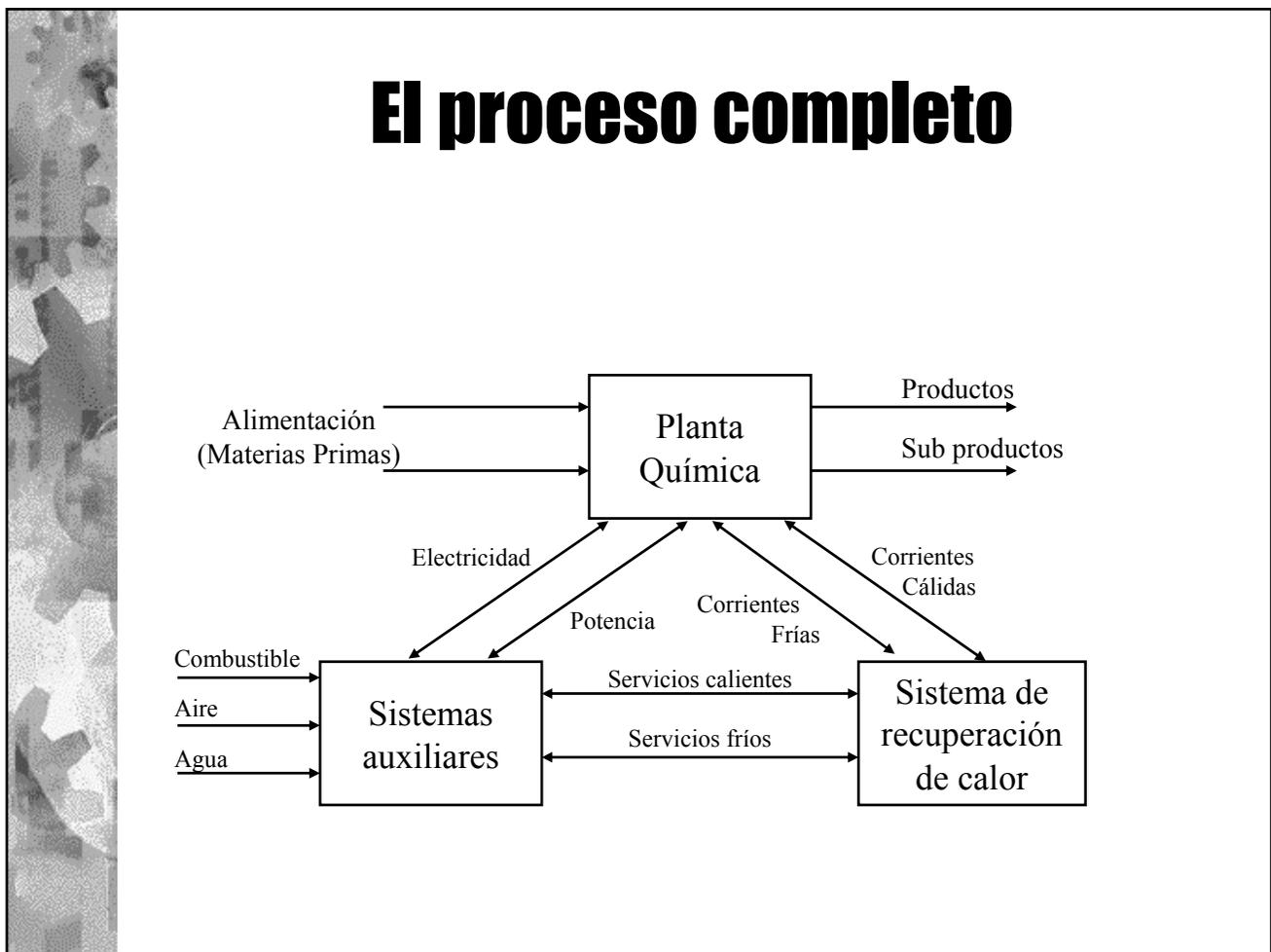
Ninguna capa de la cebolla puede diseñarse antes de especificar las capas internas.

Simultáneamente, las capas internas no pueden lograrse sin diseñar **la cebolla completa** y considerar las interacciones.

La planta química



El proceso completo



Síntesis del Sub-sistema de Separación

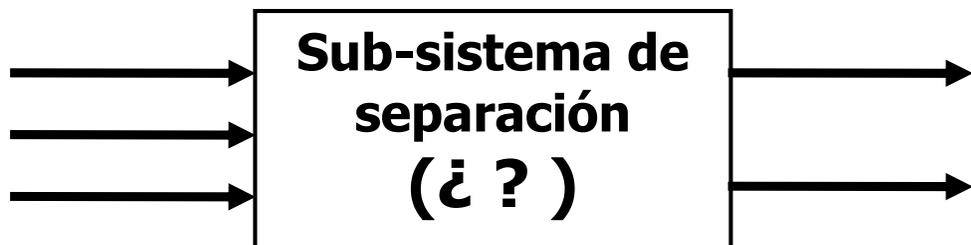
Síntesis del Sub-sistema de separación

Especificar los compuestos que se desean separar

Compuestos a separar y productos con grado de pureza deseados.

Corrientes de entrada

Corrientes de salida



Los procesos se clasifican en:

- Separaciones directas
- Separaciones indirectas

Selección de Procesos de Separación

- Consideración de las propiedades físicas de la mezcla y sus componentes.
- Valor del producto y nivel de demanda del producto.
- Daño al producto

Finalidad de un sistemas de separación

- Aislar los productos purificados
- Recuperar subproductos valiosos
- Preparar materias primas
- Evitar (separándolos de la mezcla que los contiene) materiales indeseables o tóxicos.

Tecnologías para la separación de una mezcla

- destilación,
- evaporación,
- absorción,
- membranas,
- destilación molecular,
- extracción
- separación en un campo eléctrico,
- difusión térmica,
- cristalización,
- difusión por presión,
- y muchas otras.

Tecnologías para la separación de una mezcla

En la actualidad muchos de los esfuerzos de investigación se destinan a encontrar tecnologías viables que reemplacen a la destilación, la cual, si bien es una tecnología ya madura y por lo tanto confiable, consume mucha energía, ya que desde el punto de vista termodinámico por lo general se las opera en forma poco eficiente.

Es por ello también, que se destina mucho esfuerzo para lograr metodologías de síntesis para la generación de estructuras y condiciones operativas óptimas desde el punto de vista de la eficiencia energética.

La estrategia de separación

- Cada estrategia está caracterizada por una secuencia de separadores.
- Pueden hallarse un número significativo de secuencias para una mezcla de muchos componentes.

Espacio de Soluciones del Problema

Aún cuando no se contemple la posibilidad de integración calórica, el problema de síntesis de la secuencia de separadores más económica es altamente combinatorio. El número de secuencias alternativas para la separación completa de una mezcla de NC componentes puede calcularse según la expresión propuesta por Thompson y King (1972):

$$\text{Número de Secuencias} = [2(\text{NC} - 1)]! / \text{NC}!(\text{NC} - 1)!$$

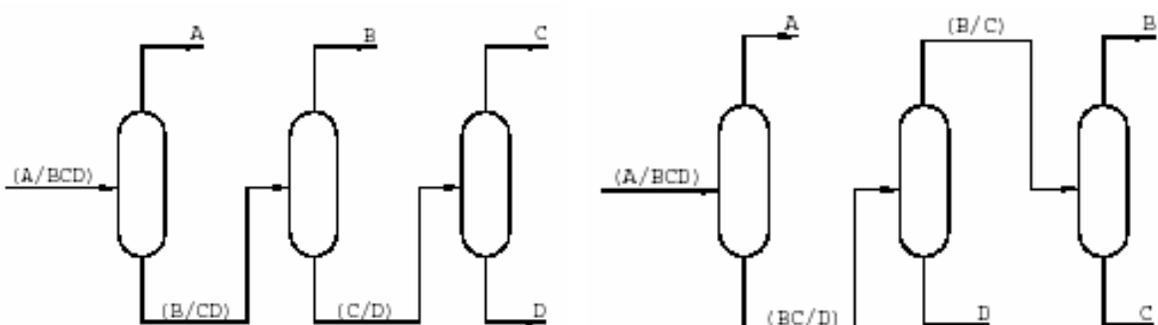
Síntesis de la secuencia de separación

Un importante problema de diseño del proceso de separación de una mezcla multicomponente es la secuencia de separación, que está relacionada con la selección del mejor método y estrategia de separación para cada componente en la mezcla.

Este problema se representa frecuentemente colocando en un arreglo (vector) los componentes a ser separados listados en orden de volatilidades relativas.

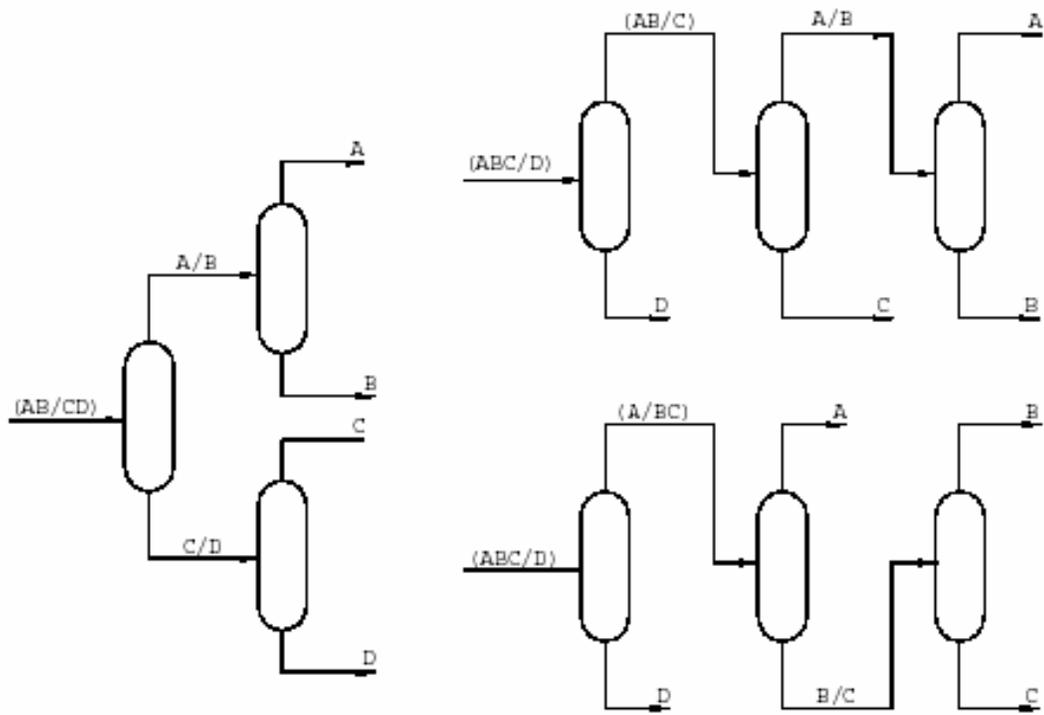
Síntesis de la secuencia de separación

Si se considera las secuencias para separar una mezcla de A, B, C y D, ordenados en orden descendente de volatilidades relativas (A, B, C, D),



SECUENCIAS DIRECTAS

Se separa el más volátil primero



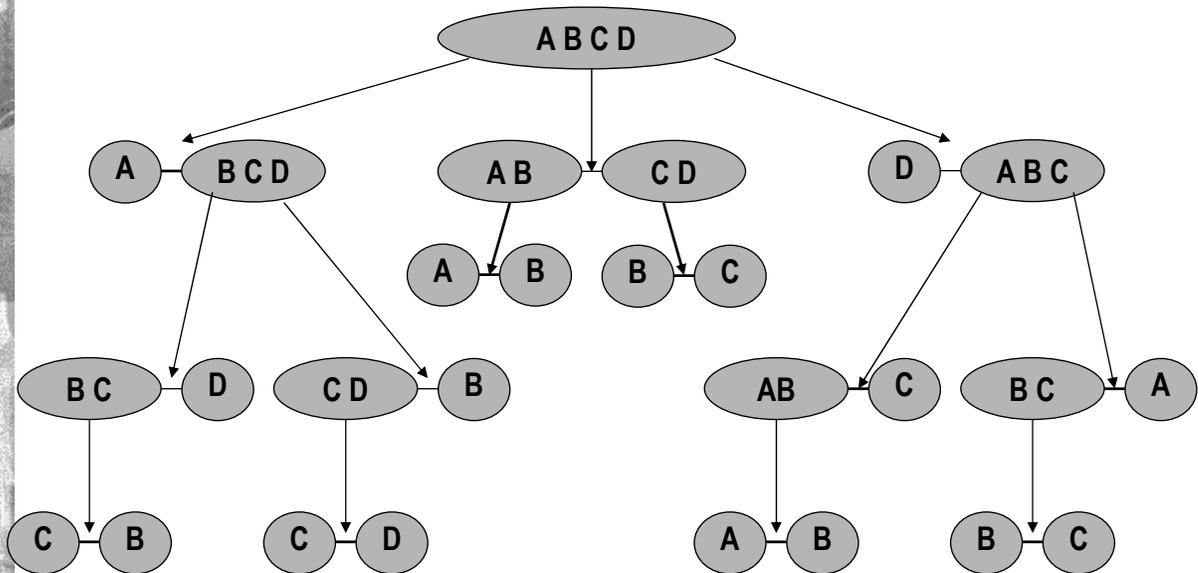
SECUENCIAS INVERSAS

Se separa primero el menos volátil

Las técnicas generales desarrolladas para resolver el problema de secuencia de separación han incluido:

- Enfoques algorítmicos, basados por ejemplo, en programación dinámica (Hendry y Hughes, 1972),
- Métodos heurísticos (Rudd y col., 1973),
- Estrategias evolucionarias a partir de la creación de una secuencia de separación inicial (Stephanopoulos y Westerberg, 1976), y
- Métodos termodinámicos involucrando aplicaciones de principios termodinámicos (Gomez y Seader, 1985) entre otros.

A continuación, se ejemplificará la búsqueda de la mejor secuencia mediante un método evolucionario. (Mezcla ABCD)



El armado de las secuencias es muy sencillo, ya que basta con decidir en cada caso (operadores para transición entre estados) el componente a separar o el punto de corte a realizar (por ejemplo, A/B, B/C o C/D).

Cada corte o separación (arco) origina subproblemas independientes (mezclas multicomponentes de menor orden), que pueden ser considerados como nuevos problemas.

Para cada subproblema, una vez producida una separación, debemos continuar con el desarrollo de las mezclas remanentes, hasta lograr la separación completa (base del árbol o fin de la expansión).

Método de costeo rápido y eficiente.

Como es conocido, el diseño preliminar de una columna de destilación puede realizarse utilizando algunas aproximaciones. Las variables más importantes (habiéndose fijada la presión de operación) son el diámetro de la columna y el calor entregado al hervidor (que en una primera aproximación puede suponerse igual al extraído en el condensador).

Los costos ligados a ambas variables están en contraposición, lo que exige un método de optimización para determinar el número de etapas y el reflujo de operación de la columna para lograr la separación deseada. Es usual utilizar la ecuación de Fenske para determinar el mínimo número de etapas, la de Underwood para calcular el mínimo reflujo, y la relación de Gilliland para relacionar el reflujo real con el número de etapas de diseño

Generalmente, se recurre a heurísticos que aproximan el cálculo (sin plantear un problema de optimización) del número de etapas y el reflujo adoptando factores de relación adecuados, por ejemplo,

- Multiplicar el reflujo mínimo por el factor 1,1
- Adoptar el doble de las etapas mínimas).

Debe aclararse que estas ecuaciones son aproximadas y pueden presentar un error considerable, aun para algunas mezclas ideales

Para mezclas no ideales se deben utilizarse métodos rigurosos de cálculo

Aún cuando para mezclas ideales puedan utilizarse las ecuaciones anteriores, se debe todavía solucionar el problema de explorar el enorme número de alternativas posibles. Para esto podemos proceder según dos estrategias:

- Una es puramente empírica o heurística: se parte de plantear reglas del arte, que si bien no aseguran el óptimo, garantizarían una secuencia al menos sub-óptima (en el entorno del óptimo).
- La otra es algorítmica, en el sentido que recorre las alternativas evaluando costos según una estrategia sistemática especificada (algoritmo).

Heurísticos para generar la secuencia de destilación

- i. Si la mezcla tiene composiciones y volatilidades relativas similares, entonces favorezca la secuencia directa. Esto implica, dado que están ordenadas por volatilidades relativas decrecientes, que se elimine por tope de cada separador el componente más volátil.
- ii. Si los componentes de la mezcla se caracterizan por una marcada diferencia entre las volatilidades relativas, entonces separe el más volátil primero.

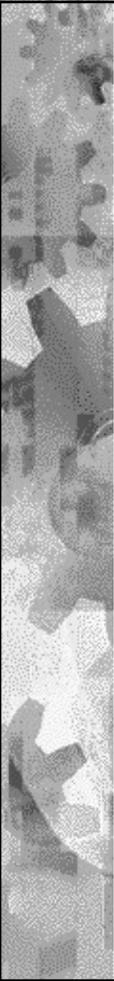
- iii. Si las composiciones (fracciones) molares en la mezcla son muy disímiles, pero no las volatilidades relativas, entonces separe los componentes de tal forma de eliminarlos en orden decreciente de fracciones molares.
- iv. Si para separar un componente debe recurrirse a un solvente auxiliar, remueva este inmediatamente en la secuencia.

Estas reglas se utilizan durante la expansión del árbol, ya que ante cada alternativa permiten seguir un camino en detrimento de los otros, limitando la enorme cantidad de opciones existentes.

Se propusieron numerosos heurísticos, y muchas veces contradictorios entre sí, en cuanto a las acciones a realizar y en el orden en que se toman.

No obstante, en general puede afirmarse que las soluciones halladas, constituyen:

- una solución sub-óptima, a un costo de cómputo muy razonable,
- o un buen punto de partida para un método algorítmico, a los efectos de ahorrar esfuerzos de cálculo en éstos.

- 
- Necesitamos hallar la secuencia de costo mínimo, y ésta no la conocemos de antemano, por lo que no podemos comparar ninguna solución actual en relación con la solución deseada, porque sencillamente la desconocemos.
 - Por otra parte, queremos hallarla sin generar todas las alternativas.

- 
- Una solución es considerar como una aproximación al costo de la secuencia óptima el costo de la secuencia generada por medio de la síntesis heurística, ya que se logra fácilmente.
 - A partir de allí, teniendo una cota deseable o punto de referencia, podemos evolucionar (estrategias evolucionarias) hacia una solución de menor costo, perturbando con cierta estrategia las opciones de corte en cada separador de la secuencia y observando cómo se comporta el costo de las alternativas generadas (Stephanopoulos y Westerberg, 1976).

- Debido a que ni las estrategias heurísticas ni las evolucionarias pueden asegurar el óptimo, es conveniente, luego de un estudio o etapa preliminar, utilizar un algoritmo que contemple el barrido de las secuencias, aplicando una función de evaluación adecuada para minimizar el número de nodos visitados.
- Además, deberá contemplarse en el costo la mayor cantidad de variables posibles, como ser por ejemplo la optimización del plato de alimentación, etc.

Estrategias a utilizar para barrido de secuencias

secuencia generada por los métodos anteriores

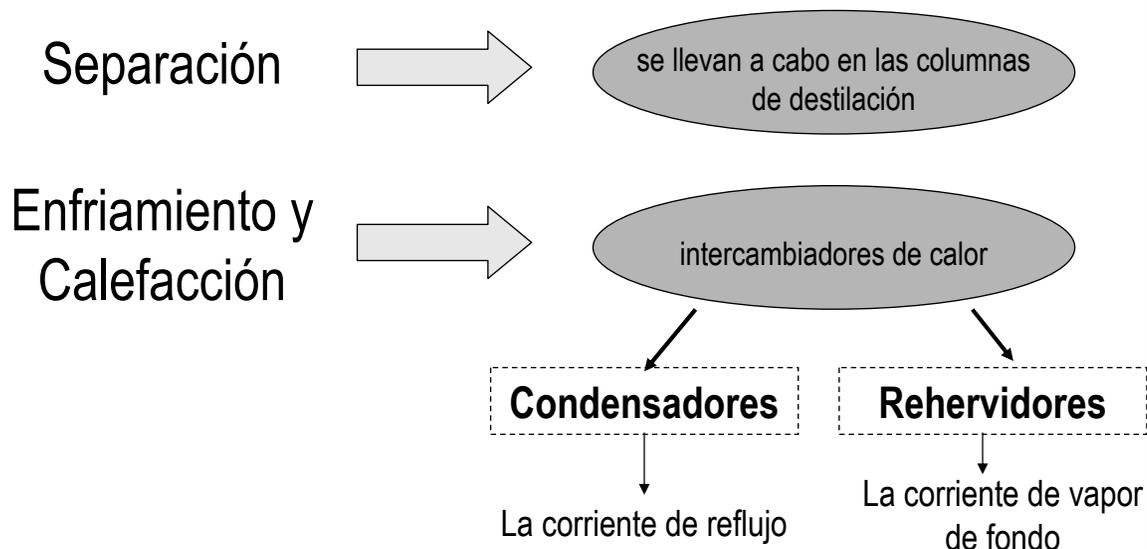
tomar un heurístico que haga que se expanda siempre a través del separador de mínimo costo

- Luego de generada la primer secuencia, se suman los costos de cada una de sus unidades y esta será la de costo mínimo o de referencia (Thompson and King, 1972).
- Al tomar como costo cota el valor dado (cota de máxima al mínimo costo) retrocedemos hacia arriba en el árbol para tomar, ante el primer nodo *or*, las nuevas direcciones de expansión.
- Se evalúa para cada secuencia generada el costo, y se lo compara con la cota. Si aparece un costo menor, se reemplaza la cota por el valor nuevo, y la secuencia, por la nueva secuencia encontrada.
- De esta manera, se sube un nivel en el árbol y se sigue con el mismo procedimiento.
- Cuando no existan más nodos por expandir, la secuencia resultante y el costo de la misma representa la solución.

A diferencia de los métodos anteriores, y si bien debe tomarse esto relativo a las hipótesis asumidas, esta forma de proceder garantiza un óptimo.

Síntesis de trenes de destilación integrados (TDI).

En un proceso de destilación, existente o a diseñar, es posible distinguir las tareas de:



La búsqueda del sistema de destilación más económico, con integración calórica, capaz de separar una mezcla multicomponente de composición dada, implica definir:

- i. La estrategia de separación
- ii. La configuración del sistema de intercambio calórico.
- iii. Las presiones de operación de las columnas.
- iv. Los flujos calóricos involucrados en cada equipo.

➤ N° de Secuencias de Separación

Número de Secuencias = $[2(NC - 1)]! / NC!(NC - 1)!$

- Como lo puntualizara A. W. Westerberg (1983), la posibilidad de integración calórica en el sistema de destilación agrava aún más el carácter combinatorio del problema de síntesis.

El espacio de soluciones posibles es sumamente rico en diseños alternativos

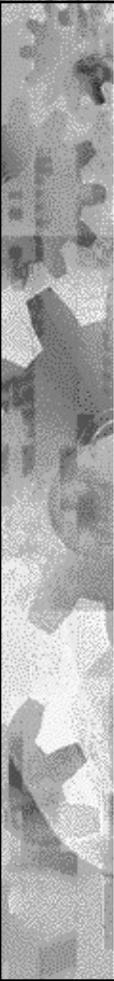
Configuración del sistema de intercambio calórico asociado a un tren de destilación

Hace referencia a la disposición de los equipos recuperativos y auxiliares necesarios, para producir el cambio de fase buscado en cada corriente del proceso.

Se denominan *equipos recuperativos*, a aquellos donde se materializa el acoplamiento calórico de una corriente caliente proveniente del condensador de una columna con la corriente fría proveniente del rehervidor de otra columna del tren.

Configuración del sistema de intercambio calórico asociado a un tren de destilación

La topología de la red, depende de la política de acoplamiento energético que se implemente entre las corrientes a condensar y las corrientes a vaporizar. La selección de dicha política está directamente ligada a la presión de operación adoptada en cada columna, ya que estos valores condicionan los acoplamientos inter-columnas que pueden ser implementados.



**MUCHAS GRACIAS
POR SU ATENCIÓN!!!**