

Estudio estacionario y modelado dinámico de la separación de amoníaco en agua mediante una columna de destilación con empaque estructurado

Mariola Camacho Lie^a; Cristian Jonathan Calderón Cervantes^b; Juan Paulo García Sandoval^{a*}

^aCentro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. Marcelino García Barragán #1421, esq. Calzada Olímpica, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México; ^bTecnológico de Monterrey, Carr. Lago de Guadalupe Km 3.5. Col. Margarita Maza de Juárez C.P. 52926, Atizapán de Zaragoza, Estado de México, México; *paulo.garcia@academicos.udg.mx

Resumen: La recuperación de amoníaco es clave para proteger al medio ambiente y obtener beneficios económicos en ciertos procesos industriales. Este estudio se centra en la separación de la mezcla amoníaco-agua posterior a una producción industrial de nitrilos. El propósito es comprender la dinámica del sistema y los fenómenos de transporte implicados, asegurando el cumplimiento de los objetivos de operación, producción y seguridad. El sistema analizado incluye un economizador que aprovecha el calor residual de los fondos de una torre de destilación con empaque estructurado, un termosifón vertical y un condensador total. Para ello se desarrolla un modelo matemático riguroso bajo un enfoque de no equilibrio con doble película, discretizado por etapas para incorporar balances de masa y energía, tasas de transferencia, ecuaciones hidráulicas, relaciones de equilibrio interfacial y restricciones de fracciones molares. Asimismo, se consideran las especificaciones de diseño y los fenómenos presentes en intercambiadores de calor y válvulas de control. De este modo, se formulan ecuaciones acopladas para el estado estacionario y dinámico, sometidas a un análisis de grados de libertad que garantiza su consistencia y determina las variables relevantes del sistema. Las simulaciones realizadas en *Aspen Plus*, *Aspen Custom Modeler* y *Python* permitieron caracterizar el proceso con el estado estacionario, usando aproximaciones teóricas y semi-empíricas que no requieren de ajustes paramétricos. Aunque la simulación dinámica presentó dificultades de convergencia debido a la complejidad y rigidez numérica, la investigación aporta una estrategia metodológica sólida y aplicable a casos industriales de similar naturaleza.

Introducción.

Este escrito resume el trabajo realizado en la tesis de maestría de Camacho Lie en 2025 [1], donde se analiza el comportamiento estacionario y dinámico de una columna de destilación con empaque estructurado empleada para separar amoníaco de una mezcla acuosa generada tras la producción de nitrilos (Figura 1, donde la instrumentación de azul y rojo representa las 20 mediciones disponibles tomadas minuto a minuto durante 87 días). El sistema incluye un economizador que aprovecha el calor residual de los fondos de una columna de destilación con empaque estructurado, un termosifón vertical y un condensador total. Debido a que el proceso presenta mediciones altamente dinámicas, su comprensión mediante una modelación rigurosa es indispensable para evitar riesgos humanos, operativos, ambientales o económicos, así como garantizar un control seguro del sistema a largo plazo.

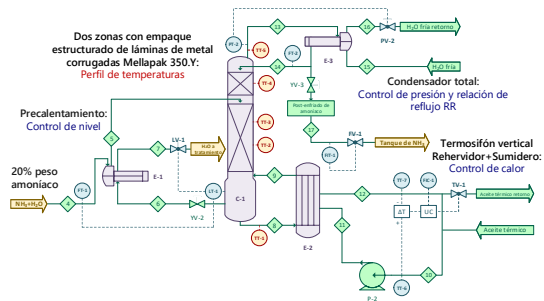


Figura 1. Caso de estudio: Destilación de amoníaco-agua en producción de nitrilos.

Entre los fundamentos teóricos para describir matemáticamente el sistema se encuentran:

- **Columna de destilación.** Un modelo de no equilibrio, doble película y por etapas mediante las ecuaciones *MERSHQ* (Masa-Energía-Transferencia de masa y calor-Suma de fracciones molares-Hidráulica-Equilibrio en la interfase). Se establece un patrón de flujo de mezclado perfecto o flujo tapón para cada fase en las etapas (Figura 2). El comportamiento termodinámico de la mezcla se describe mediante el modelo

REFPROP (Reference Fluid Thermodynamic and Transport PROPERTIES) del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés), mientras que ciertas cantidades vinculadas al transporte y la hidráulica se basan en relaciones semi-empíricas de acuerdo al tipo de empaque (relaciones de *Maxwell-Stefan*, correlaciones de *Hanley y Chen* en 2011 [2], analogía de *Chilton-Colburn*, fórmulas del proveedor y ecuaciones de *Stichlmair* y col. en 1989 [3]). Otras características relevantes en los balances de masa y energía son la geometría del dispositivo y condiciones de operación [4-12].

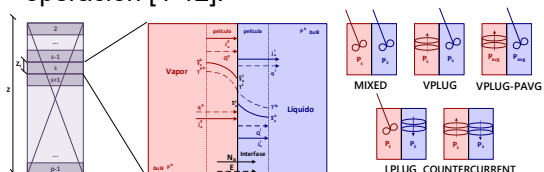


Figura 2. Esquema del modelado y patrones de flujo dentro de la columna de destilación.

- **Intercambiadores de calor de tubos y coraza.** Con base en la geometría (con múltiples tubos y pasos) y aproximaciones semi-empíricas (método de *Bell-Delaware*, teoría de *Nusselt*, ecuaciones de *Sieder-Tate* y *Hausen* y fórmulas analíticas ajustadas a casos experimentales) se pueden estimar coeficientes de convección y factor de corrección de la diferencia de temperatura media logarítmica, los cuales están involucrados en la transferencia de calor entre corrientes fría y caliente dentro del equipo, y comprenden fenómenos internos y externos de convección, resistencia térmica por el ensuciamiento y conducción (Figura 3) [13-14].

- **Válvulas de control de flujo isoporcentuales.** Mediante información del proveedor y datos experimentales del caso de estudio, es posible el ajuste de parámetros de estas válvulas en flujo inherente y de instalación, respectivamente (Figura 3) [15-16].

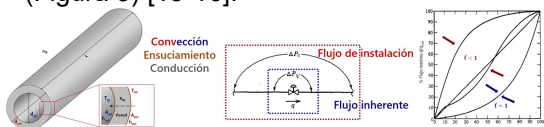


Figura 3. Diagramas representativos de los dispositivos de transferencia de calor y control de flujo.

Metodología.

Este trabajo se dividió en tres partes principales:

1) Descripción de sistema y casos.

A través de los manuales y diagramas de diseño y operación de la columna en estudio, una búsqueda bibliográfica de los equipos y fenómenos involucrados, y un análisis de mediciones en *MATLAB* (Figura 4 con graficación; clasificación por régimen de operación que definieron 45 casos de vaciado, 109 dinámicos y 36 estacionarios; y creación de procesador de mediciones para estudiar minuciosamente ciertos periodos, variables y promedios en casos estacionarios), se delimitó y describió técnicamente y a detalle el sistema para definir las consideraciones y suposiciones a tomar en cuenta en el modelado. Las temperaturas a lo largo de la columna (de color rojo en la Figura 1) fueron la base para clasificar los casos.

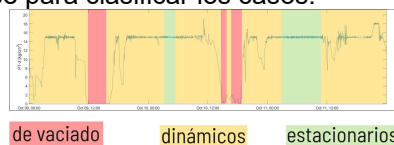


Figura 4. Análisis de casos mediante su graficación, clasificación y procesamiento.

2) Estado estacionario.

Se modeló el sistema en estado estacionario y se realizó su respectivo análisis de grados de libertad para garantizar su integridad y clasificar las variables de entrada y salida. Con los promedios de mediciones en casos estacionarios, se ejecutaron simulaciones en *Aspen Plus* (AP) para entender preliminarmente el comportamiento del caso de estudio y ecuaciones involucradas, examinando principalmente el patrón de flujo en las etapas y discretización en la columna C-1, fenómenos de transporte, especificaciones de diseño del Economizador E-1, y consideraciones y suposiciones en el Rehervidor E-2 y Condensador E-3. Estos resultados fueron la base para las simulaciones en *Aspen Custom Modeler* (ACM), pretendiendo alcanzar soluciones cercanas y más completas al sistema bajo los métodos y aproximaciones propuestas, así como obtener flujos volumétricos de las válvulas de interés en instalación para

caracterizarlas. Dada la gran cantidad de datos y resultados, se realizaron conexiones en *Python* y *Excel* para agilizar la importación y exportación de información (Figura 5). Se empleó el método de *Newton* para resolver sistemas de ecuaciones no lineales.

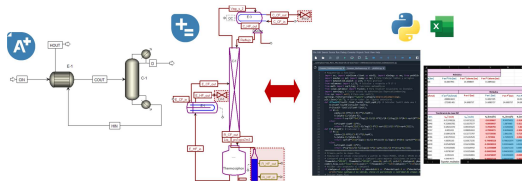


Figura 5. Interacción de simulaciones, códigos y hojas de cálculo para importar y exportar información.

3) Estado dinámico.

Se desarrolló el modelo en estado dinámico, que básicamente es el estado estacionario considerando el cambio de las acumulaciones a través del tiempo, con su respectivo análisis de grados de libertad. Se pretendió dejar como variables libres o entradas a las manipulables en una operación real del sistema. Este modelo se adaptó a ACM adicionando los resultados y entendimiento del caso estacionario. Las ecuaciones diferenciales se establecieron como un problema de valor inicial (comenzando con algún estado estacionario), resolviéndolas con métodos del software como *Runge Kutta 4* o *Gear* implícito.

Resultados y discusión.

Los detalles completos de la descripción del sistema, consideraciones, suposiciones y modelación en estado estacionario y dinámico se plasman en la tesis de maestría [1], por lo que se recomienda su consulta para estos aspectos. En este escrito se tratarán los resultados relevantes a partir y posteriores a los anteriores.

Análisis de grados de libertad. En la Tabla 1 se resumen dichos resultados para ambos regímenes de operación y sus respectivas variables libres o manipulables.

Tabla 1. Análisis de grados de libertad (G.L. = Número de Incógnitas – Número de Ecuaciones Independientes) de los modelos planteados para el caso de estudio.

Estacionario = 11 G.L.	Dinámico = 14 G.L.
Flujo, T, P, x_a en la entrada fría del E-1	
ACM: T, P, x_a en la entrada fría del E-3	
Altura z en Sumidero	% Apertura de LV-1 (Control de nivel)
P de corriente caliente de E-3	% Apertura de PV-2 (Control de presión)
Flujo de Reflujo	RR (Control de relación de reflujo)
Flujo de Producto destilado	P, T de entrada caliente y Flujo, T de salida caliente del E-2 (Control de calor)

En el caso dinámico, las variables de las últimas cuatro filas permiten el control real del sistema señalado en azul en la Figura 1.

Estudio estacionario. En cuanto al patrón de flujo para los 36 casos en AP, ninguno convergió en *COUNTERCURRENT*; 33 casos corrieron en *LPLUG* con 5 etapas en ambas zonas empacadas y $4 < RR < 15$, lo que representa una solución numérica al sistema pero no real ya que no se alcanzan las purezas esperadas; 3 casos (1, 33 y 36) se simularon adecuadamente en *VPLUG-PAVG/VPLUG* con entre 15 y 20 etapas por zona empacada y $1.5 < RR < 4$, lo que reflejaron resultados numéricos análogos a los promedios de los reales; y todos los casos corrieron de manera similar en *MIXED* a otros patrones de flujo, pero con mayor facilidad de convergencia.

Para analizar la discretización, se dividieron las etapas de dos formas: con mismas alturas a lo largo de la zona empacada, o con alturas más pequeñas en la parte superior e inferior de ambas áreas empacadas (donde ocurre el mayor transporte y cambio de propiedades). Las Figuras 6-7 son un ejemplo para demostrar que la segunda forma de discretización permite una mejor aproximación a las mediciones reales de temperatura a lo largo de C-1.

En particular, TT-4 y TT-5 presentan variaciones considerables con el modelo. TT-4 es prácticamente igual a la del líquido en la parte superior de la zona de rectificación, la cual corresponde a la del reflujo en su punto de burbuja. El hecho de no observar una variación notable en la medición después de aproximadamente la mitad de la sección empacada de rectificación podría deberse más a factores técnicos y operativos que a una falla del modelo. Entre estos factores se pueden considerar: una lectura inadecuada del sensor, el uso de promedios de medición poco representativos, o una distribución deficiente del reflujo en la parte superior del empaque, lo que generaría fugas hacia los bordes y afectaría la lectura registrada por el sensor debido a su ubicación. Asimismo, la temperatura de rocío esperada para la mezcla en la parte superior de C-1 (casi 66 °C) se aproxima mejor al modelo que a la medición real, lo que indica que el vapor de salida real TT-5 está sobrecalentado y en el modelo lo considera casi saturado. Aunque el modelo con flujo tapón ofrece una ligera mejora frente

al mezclado perfecto, la diferencia es mínima debido al pequeño tamaño de la zona estudiada y a que el calor latente domina sobre el sensible. Además, la posición del sensor y el promedio de medición afectan el valor experimental, por lo que las predicciones del modelo no difieren de forma significativa del comportamiento real. Por lo tanto, para facilitar la convergencia y aproximarse a lo experimental en posteriores simulaciones, se supuso patrón de flujo *MIXED*, se maximizó la cantidad de etapas por zona empacada y se usaron etapas con menores alturas en la parte superior e inferior del área empacada.

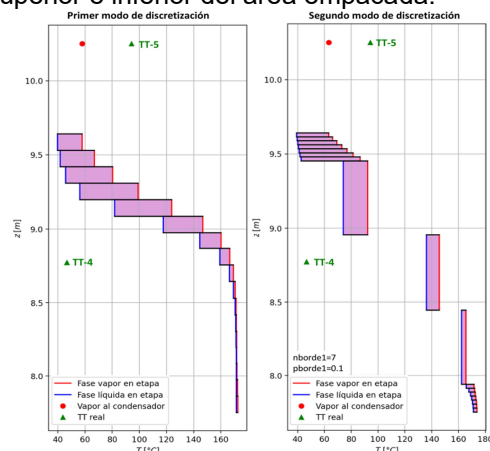


Figura 6. Rectificación: Perfil de temperaturas (Caso 33, *MIXED*, 19 etapas).

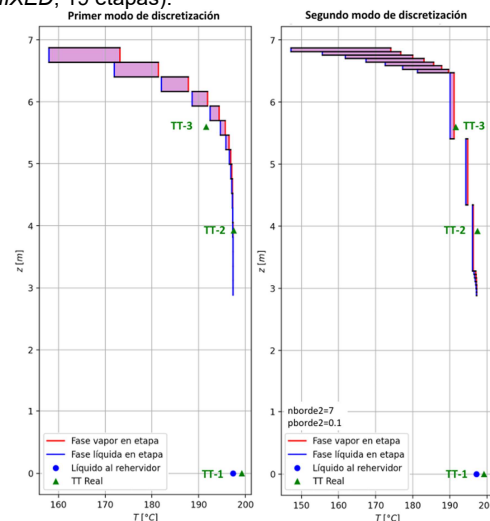


Figura 7. Agotamiento: Perfil de temperaturas (Caso 33, *MIXED*, 19 etapas).

En el análisis de signos de las cantidades relacionadas a los fenómenos de transporte de masa y calor por zona empacada (Figura 8), en la rectificación predomina la transferencia másica l-v, principalmente de amoníaco, mientras que en el agotamiento

domina la v-l con mayor participación de agua, acorde a la función de cada sección: la rectificación retira vapor del componente ligero y el agotamiento favorece la extracción líquida del componente pesado. En toda la columna, el amoníaco presenta una transferencia l-v mayormente difusiva, relacionado a un mayor transporte por gradiente de concentración que de presión. En el intercambio de calor, aunque existe aporte difusivo v-l, el flujo total y convectivo es principalmente l-v, debido a una mayor entrega de energía del líquido al vapor para su ascenso desde el termosifón de la columna, en contraste con la menor contribución térmica del fluido descendente desde la zona superior dentro del ciclo de separación.

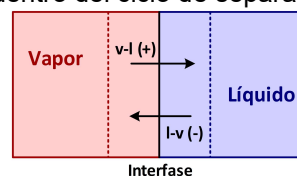


Figura 8. Diagrama representativo con signos del transporte de masa o calor entre fases.

Por otro lado, se demostró una correcta implementación y entendimiento del cálculo de las propiedades de transporte, hidráulicas y termodinámicas en columna e intercambiadores de calor al obtener resultados similares entre *AP* y *ACM*. Finalmente, las Figuras 9-11 muestran la caracterización de las válvulas LV-1 y PV-2, donde se observa un cambio radical en la forma en instalación respecto al flujo inherente isoporcentual, pero se obtiene un buen acoplamiento a lo experimental. Por lo tanto, estos ajustes con fundamentos teóricos logran, por sí mismos, la reproducción experimental y la descripción de comportamientos desconocidos inicialmente.

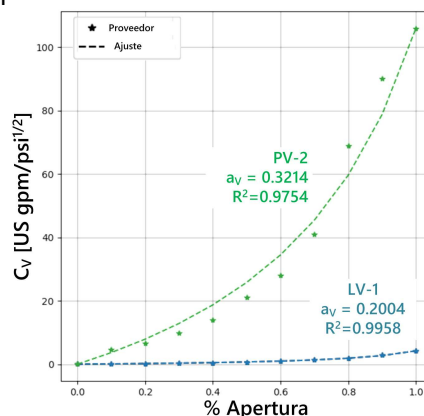


Figura 9. Característica de flujo inherente.

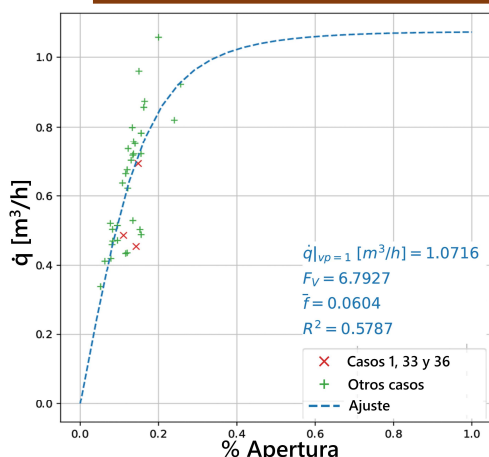


Figura 10. Característica de flujo de instalación en LV-1.

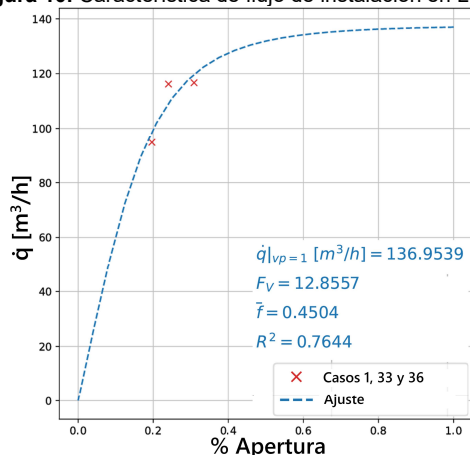


Figura 11. Característica de flujo de instalación en PV-2.

Análisis de modelado dinámico. La Figura 12 muestra la forma del modelo dinámico propuesto y sus tres tipos de variables involucradas.

$$\frac{dy_{k_1}(t)}{dt} = f_{1k_1}[y(t), x(t), g(t), t], \quad y_{k_1}(t_0) = y_{0k_1}$$

$$g_{k_2} = f_{2k_2}[y(t), x(t), g(t), t]$$

↓ Acumulaciones
 ↓ Grados de libertad o entradas manipulables

↓
↓
 Entradas y salidas

Figura 12. Estructura del modelo dinámico.

Al inicializar el sistema con una solución en estado estacionario (como casos de prueba se emplearon los casos 1, 33 y 36 en *MIXED* y ambos modos de discretización, al presentar mayor concordancia con lo real), solo uno de los casos logró converger. Aquí, la altura en el sumidero z y la temperatura de salida de aceite térmico TT-7 estaban dentro de las variables $x(t)$ y $g(t)$, respectivamente. Sin embargo, al cambiarlas de tipo de variable, todos los casos de prueba convergieron. Esto se puede atribuir principalmente al esquema

numérico de solución en el método de *Newton*, donde se involucra el cálculo de la inversa de la matriz Jacobiana J con $x(t)$. Para la primera selección de variables no se logra obtener la solución numérica a esta matriz para la mayoría de los casos, mientras que el intercambio de z y TT-7 sí permite encontrar J^{-1} con mayor facilidad.

Posteriormente, al continuar la ejecución dinámica a partir de los casos estacionarios que sí tuvieron solución, estos no convergen con ninguna de las dos opciones de integrador propuestas. Esto puede ser una situación análoga a la inicialización con casos estacionarios, donde las aproximaciones del esquema de integración para y_{k_1} desde el primer instante, combinadas con las funciones algebraicas f_{2k_2} , producen un sistema de ecuaciones no lineales cuya J resulta numéricamente no invertible. Por lo tanto, este trabajo no ofrece una solución numérica al modelo dinámico bajo la metodología planteada, ya que se demostró una tendencia a la singularidad numérica de la J en este sistema rígido y complejo.

Conclusiones.

Aunque la simulación dinámica presentó dificultades de convergencia debido a la complejidad y rigidez numérica, esta investigación aporta una estrategia metodológica sólida y aplicable a casos industriales de similar naturaleza, destacando:

- Características de la discretización y patrones de flujo.
- Estudio de fenómenos termodinámicos, hidráulicos y de transporte de masa y calor, enfatizando que las simulaciones facilitan la detección de desviaciones propias del proceso real, permitiendo discriminar inconsistencias asociadas a factores no considerados en el modelo, como posibles fugas o imprecisiones en las mediciones.
- Validación de estimaciones numéricas o semi-empíricas de propiedades, lo que permite un ajuste teórico (no paramétrico tomando como caso particular el sistema de estudio) de variables desconocidas inicialmente.
- Efectividad de los métodos numéricos dependiente de la naturaleza del modelo y sistema.
- Conexión entre *softwares* para una gran cantidad de elementos, consideraciones y dinámicas.

Agradecimientos.

Al pasado Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), que brindó la beca No. 1277077 para la realización de la tesis de maestría en la que se basa este escrito.

Referencias.

- [1] Camacho Lie, M. Modelación dinámica de una columna de destilación con empaque estructurado para la recuperación de amoníaco de una mezcla acuosa. Tesis de Maestría, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México, 2025. <https://riudg.udg.mx/handle/20.500.12104/109983>
- [2] Hanley, B.; Chen, C.-C. New Mass-Transfer Correlations for Packed Towers. *AIChE Journal*. 2011, 58 (1), 132-152. <https://doi.org/10.1002/aic.12574>
- [3] Stichlmair, J.; Bravo, J. L.; Fair, J. R. General model for prediction of pressure drop and capacity of countercurrent gas/liquid packed columns. *Gas Separation & Purification*. 1989, 3 (1), 19-28. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(89\)80016-7](https://doi.org/10.1016/0950-4214(89)80016-7)
- [4] Taylor, R.; Krishna, R. Multicomponent Mass Transfer, Volumen 2; John Wiley & Sons: Nueva York, Estados Unidos de América, 1993.
- [5] Furlonge, H. I. Optimal operation of unconventional batch distillation columns. Tesis de Doctorado, University of London, Londres, Inglaterra, 2000.
- [6] Taylor, R., Krishna, R., Kooijman, H. A. Reactions and Separations: Real-World Modeling of Distillation. *Chemical Engineering Progress*. 2003, 99, 28-38.
- [7] Ceylan, H. Control and simulation studies for a multicomponent batch packed distillation column. Tesis de Maestría, Middle East Technical University, Ankara, Turquía, 2007.
- [8] Gardner, T. A Review of ASME Code Section VIII, Division 1, Torispherical Head Calculations. Reporte Técnico, The National Board of Boiler and Pressure Vessel Inspectors, 2015.
- [9] Seader, J. D.; Henley, E. J.; Roper, D. K. Separation Process Principles: With Applications Using Process Simulators, 4ta Edición; Wiley: Hoboken, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, 2016.
- [10] Espach, J. I. The Dynamic Modelling of a Laboratory-Scale Packed Distillation Column, Used to Separate Mixtures of Tetrafluoroethylene, Hexafluoropropylene and Octafluorocyclobutane at Sub-Zero Temperatures. Tesis de Maestría, University of Pretoria, Pretoria, Sudáfrica, 2019.
- [11] AspenTech. Aspen Plus, Versión 12.1. Documentación de *software*; Aspen Technology, Inc.: Bedford, Massachusetts, Estados Unidos de América, 2021. Consultado el 26 de agosto de 2024.
- [12] Weisstein, E. W. Torispherical Dome. Página Web, Wolfram MathWorld. Sin fecha. Consultado el 18 de marzo de 2024. <https://mathworld.wolfram.com/TorisphericalDome.html>
- [13] Serth, R. W.; Lestina, T. G. Process Heat Transfer: Principles, Applications and Rules of Thumb, 2da Edición; Academic Press: Oxford, Inglaterra, 2014.
- [14] Çengel, Y. A.; Ghajar, A. J. Heat and Mass Transfer: Fundamentals & Applications, 5ta Edición; McGraw-Hill Education: Nueva York, Estados Unidos de América, 2015.
- [15] Smith, C. A.; Corripio, A. B. Control automático de procesos: Teoría y práctica; Manzanares Basurto, S. D., Traductor; 1ra Edición; Editorial Limusa: Ciudad de México, México, 1991.
- [16] Roca Cusido, A. Control automático de procesos industriales: Con prácticas de simulación y análisis por ordenador PC, 2da Edición; Ediciones Díaz de Santos: Madrid, España, 2023.