



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO PETROQUÍMICO**

**TEMA: MODELO Y SIMULACIÓN DE UNA COLUMNA DE
DESTILACIÓN MULTICOMPONENTE PARA EL
FRACCIONAMIENTO DE UNA MEZCLA SINTÉTICA DE
HIDROCARBUROS UTILIZANDO EL MÉTODO RIGUROSO
DE WANG-HENKE EN MATLAB**

AUTOR: RODRIGO ALEJANDRO CEVALLOS HERRERA

DIRECTOR: HEBERT MARIO MOLERO MORAN, PH.D.

LATACUNGA

2018



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “**MODELO Y SIMULACIÓN DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN MULTICOMPONENTE PARA EL FRACCIONAMIENTO DE UNA MEZCLA SINTÉTICA DE HIDROCARBUROS UTILIZANDO EL MÉTODO RIGUROSO DE WANG-HENKE EN MATLAB**” realizado por **RODRIGO ALEJANDRO CEVALLOS HERRERA**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar a **RODRIGO ALEJANDRO CEVALLOS HERRERA** para que lo sustente públicamente.

Latacunga, marzo de 2018

Ph. D Hebert Molero Morán

DIRECTOR



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **RODRIGO ALEJANDRO CEVALLOS HERRERA**, con cedula de ciudadanía No. 1721509998 declaro que el presente trabajo de titulación, **“MODELO Y SIMULACIÓN DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN MULTICOMPONENTE PARA EL FRACCIONAMIENTO DE UNA MEZCLA SINTÉTICA DE HIDROCARBUROS UTILIZANDO EL MÉTODO RIGUROSO DE WANG-HENKE EN MATLAB”** ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas. Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Latacunga, marzo de 2018

Rodrigo Alejandro Cevallos Herrera

C.C.: 1721509998



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, **RODRIGO ALEJANDRO CEVALLOS HERRERA**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la Biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación **“MODELO Y SIMULACIÓN DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN MULTICOMPONENTE PARA EL FRACCIONAMIENTO DE UNA MEZCLA SINTÉTICA DE HIDROCARBUROS UTILIZANDO EL MÉTODO RIGUROSO DE WANG-HENKE EN MATLAB”** cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, marzo de 2018

Rodrigo Alejandro Cevallos Herrera

C.C.: 1721509998

DEDICATORIA

A mi madre.

Quien estuvo incondicionalmente conmigo y me apoyo en todo momento, por su esfuerzo y valor, los cuales fueron un ejemplo para mí para lograr mis metas, y ante todo gracias por su amor.

A mi hermano.

Por su ejemplo de trabajo y sacrificio, y su ímpetu por alcanzar lo que uno desea.

A mis amigos.

Que me acompañaron a lo largo de mi carrera y compartieron momentos gratos conmigo y me brindaron su apoyo cuando los necesitaba.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres: Anita y Freddy, a mi hermano: Daniel, a mis profesores: Hebert Molero y Virginia Valbuena por brindarme su apoyo en el presente trabajo y a amigos de carrera por compartir su tiempo conmigo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA	i
CERTIFICACIÓN	ii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	iii
AUTORIZACIÓN	iv
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
ÍNDICE DE ECUACIONES	xviii
LISTA DE SÍMBOLOS Y UNIDADES	xxiv
RESUMEN	xxvii
ABSTRACT	xxviii

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Planteamiento del problema.....	4
1.3. Justificación e importancia.....	6
1.4. Objetivos.....	6
1.4.1. Objetivo general.....	6
1.4.2. Objetivos específicos.....	7

CAPÍTULO II

2.	MARCO TEÓRICO.....	8
2.1.	Derivados del petróleo: Nafta virgen.....	8
2.1.1.	Proceso de obtención de nafta virgen.....	9
2.1.2.	Componentes de la nafta virgen.....	10
2.2.	Ecuaciones de estado	12
2.2.1.	Ecuaciones de estado cúbicas	12
a.	Procesos isotérmicos	13
b.	Proceso isobárico	13
c.	Proceso isocórico	13
d.	Proceso adiabático.....	14
e.	Ecuación de estado de van der Waals	14
f.	Ecuación de estado general o ecuación de estado cúbica genérica	15
g.	Raíces de ecuación de estado cúbicas para gas y líquido.....	16
h.	Parámetros de ecuación de estado.....	17
i.	Relación de entalpía con ecuaciones de estado cúbicas.....	18
i.1.	Entalpía molar de un compuesto puro.....	18
i.2.	Entalpía molar de mezcla.....	20
i.3.	Entalpía molar parcial de mezcla.....	20
2.2.2.	Otras ecuaciones de estado	21
a.	Ecuación de estado de Beattie-Bridgeman (BB).....	21
b.	Ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR)	22
c.	Ecuación de estado virial	23
d.	Ecuación de Peng-Robinson (PR).....	23
e.	Ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK).....	24
2.3.	Equilibrio líquido-vapor.....	24
2.3.1.	Introducción al equilibrio líquido-vapor.....	24

a.	Regla de fase. Teorema de Duhem	25
b.	Equilibrio líquido-vapor (ELV)	26
2.3.2.	Cálculo de puntos de rocío y burbuja	28
a.	Ley de Raoult	28
b.	Punto de rocío y burbuja	29
c.	Ley de Henry.....	30
d.	Correlaciones del valor K para ELV	30
2.3.3.	Equilibrio gamma-phi y phi-phi.....	31
a.	Formulación gamma-phi para ELV	31
b.	Cálculo del equilibrio phi-phi con ecuaciones de estado cúbicas	34
c.	Presión de vapor de una especie pura	35
d.	Mezcla en equilibrio líquido-vapor (EVL)	37
2.4.	Destilación	40
2.4.1.	Conceptos generales.....	40
a.	Tipos de destilación.....	41
a.1.	Destilación simple	41
a.2.	Destilación simple a presión atmosférica	41
a.3.	Destilación simple a presión reducida.....	42
a.4.	Destilación fraccionada	42
a.5.	Destilación por arrastre de vapor.....	42
2.4.2.	Balance de masa y energía de una columna de destilación fraccionada.....	43
2.4.3.	Métodos aproximados	46
a.	Método de Fenske, Underwood y Gilliland (FUG)	47
b.	Método gráfico de McCabe-Thiele	47
c.	Ecuación de Smoker.....	48
2.4.4.	Métodos rigurosos.....	49
a.	Método de punto de burbuja de Wang-Henke	49

b.	Método de corrección simultánea (Naphtali-Sandholm)	53
c.	Método Inside-Out (Boston-Sullivan)	54
2.4.5.	Especificaciones para una columna de destilación	54
a.	Platos para contacto líquido-vapor	56
b.	Diámetro de una columna	57
c.	Altura de una columna	60
2.4.6.	Análisis de costos para procesos de destilación.....	63
a.	Costo de compra para una columna de destilación	65

CAPÍTULO III

3.	METODOLOGÍA	70
3.1.	Algoritmo computacional	70
3.2.	Empleo de base de datos	71
3.3.	Método de cálculo para el equilibrio líquido-vapor.....	75
3.4.	Método de cálculo para una columna de destilación fraccionada.....	78
3.5.	Diseño y costos de una columna de destilación fraccionada	83
3.5.1.	Diámetro de la columna	83
3.5.2.	Altura de la columna	85
3.5.3.	Espesor de la columna	86
3.5.4.	Peso de la columna.....	87
3.5.5.	Costos de la columna	87
3.5.6.	Interfaz gráfica para toma de datos y salida de resultados.....	89

CAPÍTULO IV

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	90
4.1.	Análisis y comparación del comportamiento termodinámico	90
4.1.1.	Valores de simulación para el equilibrio líquido-vapor.....	90

4.1.2.	Valores de simulación para la columna de destilación fraccionada	108
4.2.	Análisis de variables de diseño	119
4.2.1.	Diseño de la columna	119
4.2.2.	Costos.....	120

CAPÍTULO V

5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	122
5.1.	Conclusiones	122
5.2.	Recomendaciones	124

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
---	------------

ANEXOS	130
---------------------	------------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Principales componentes de nafta liviana obtenida de una cromatografía de gases	11
Tabla 2.	Parámetros de ecuaciones de estado	18
Tabla 3.	Constantes para la ecuación de Beattie-Bridgeman y Benedict-Webb-Rubin.....	22
Tabla 4.	Ecuaciones de estado para el cálculo de presión de vapor.....	36
Tabla 5.	Comparación anual de índices de costos por revista química.....	64
Tabla 6.	Factores de materiales de construcción.....	68
Tabla 7.	Composición del flujo de entrada de nafta virgen para la simulación de la columna de la figura 54	72
Tabla 8.	Propiedades de las sustancias puras	73
Tabla 9.	Constantes de presión de vapor [Pa] a distintas temperaturas en [K].....	74
Tabla 10.	Constantes de capacidad de calor de gas ideal a presión constante [J/Kmol*K].....	74
Tabla 11.	Constantes de viscosidad dinámica de líquidos [Pa*s].....	75
Tabla 12.	Comparación del equilibrio L-V ideal simulado con el programa ThermoSolver.....	92
Tabla 13.	Comparación del equilibrio L-V simulado con el programa ThermoSolver utilizando el equilibrio phi de vapor y la ecuación de estado de SRK	94
Tabla 14.	Comparación del equilibrio L-V simulado con el programa ThermoSolver utilizando el equilibrio phi-phi y la ecuación de estado de SRK	95
Tabla 15.	Comparación del equilibrio L-V simulado con el programa ThermoSolver utilizando el equilibrio phi-phi y la ecuación de estado de SRK	96
Tabla 16.	Comparación de fracciones líquidas simuladas para la figura 48.....	109
Tabla 17.	Calor del condensador y reboiler de la columna simulados para la figura 48	110
Tabla 18.	Comparación de temperaturas por el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys en cada etapa.....	112

Tabla 19.	Comparación de fracciones líquidas simuladas para la figura 54.....	115
Tabla 20.	Comparación de temperaturas simuladas para la figura 54	116
Tabla 21.	Calor del condensador y reboiler simulados de la columna de la figura 54	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Principales compuestos obtenidos en una columna de destilación atmosférica con alimentación de crudo	8
Figura 2.	Isotermas obtenidas con la ecuación de estado cúbica de Van der Waals	15
Figura 3.	Diagrama de equilibrio para las fases de agua pura	27
Figura 4.	a) Diagrama P x y a diferentes temperaturas y b) diagrama T x y a diferentes presiones.....	27
Figura 5.	Algoritmo iterativo para el cálculo de BUBL P	32
Figura 6.	Algoritmo iterativo para el cálculo de DEW P.....	33
Figura 7.	Algoritmo iterativo para el cálculo de BUBL T	34
Figura 8.	Algoritmo iterativo para el cálculo de DEW T.....	34
Figura 9.	Isoterma para $T < T_c$ en un diagrama PV de una sustancia pura	35
Figura 10.	Isotermas PV a una misma T de mezcla.....	37
Figura 11.	Algoritmo de cálculo de BUBL P a partir de una ecuación de estado cúbica.....	39
Figura 12.	Sistema común de una columna de destilación fraccionada.....	40
Figura 13.	Columna de destilación seccionada por platos	43
Figura 14.	Balances de masa y energía de una columna de destilación fraccionada.....	44
Figura 15.	Representación gráfica del método de McCabe-Thiele con influencia de q de alimentación	48
Figura 16.	Algoritmo del método BP de Wang-Henke para destilación	50
Figura 17.	Diseño multietapas en cascada de una columna de destilación.....	51
Figura 18.	Dirección de flujo gas y líquido a través de la una columna de platos perforados	55
Figura 19.	Capacidad de inundación de arrastre	58
Figura 20.	Correlación de viscosidad-volatilidad para la eficacia global de platos fraccionados	61

Figura 21.	Costo de compra para torres y recipientes horizontales y verticales	69
Figura 22.	Cálculos realizados en cada etapa de proceso para la simulación de una columna de destilación fraccionada	76
Figura 23.	Algoritmo para cálculo de equilibrio L-V (BUBL T) a partir de una ecuación de estado cúbica	77
Figura 24.	Algoritmo para destilación por método de Wang-Henke y BP	81
Figura 25.	Capacidad de inundación de arrastre de platos de 24'' de separación	84
Figura 26.	Correlación de viscosidad-volatilidad para la eficiencia global de platos por destilación de hidrocarburos	85
Figura 27.	Proyección de índice NF desde el año 200 hasta el 2006.....	88
Figura 28.	Comparación de los resultados de la concentración de n-butano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas.....	98
Figura 29.	Comparación de los resultados de la concentración de n-pentano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas.....	98
Figura 30.	Comparación de los resultados de la concentración de n-hexano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas.....	99
Figura 31.	Comparación de los resultados de la concentración de n-heptano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas.....	99
Figura 32.	Comparación de los resultados de la concentración de 2-metilbutano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas	100
Figura 33.	Comparación de los resultados de la concentración de 2-metilpentano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas	100
Figura 34.	Comparación de los resultados de la concentración de metilciclopentano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas	101
Figura 35.	Comparación de los resultados de la concentración de ciclopentano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas	101

Figura 36.	Comparación de los resultados de la concentración de ciclohexano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas	102
Figura 37.	Comparación de los resultados de la concentración de benceno simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas	102
Figura 38.	Comparación de los resultados de la concentración de tolueno simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas	103
Figura 39.	Variación de la temperatura de equilibrio con respecto a la presión del sistema para diferentes ecuaciones de estado.....	103
Figura 40.	Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del n-butano para una ecuación de gas ideal	104
Figura 41.	Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del n-butano con la ecuación de estado de SRK.....	104
Figura 42.	Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del 2-metilbutano para una ecuación de gas ideal	105
Figura 43.	Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del 2-metilbutano con la ecuación de estado de SRK.....	105
Figura 44.	Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del ciclopentano para una ecuación de gas ideal	106
Figura 45.	Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del ciclopentano con la ecuación de estado de SRK.....	106
Figura 46.	Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del benceno para una ecuación de gas ideal.....	107
Figura 47.	Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del benceno con la ecuación de estado de SRK.....	107
Figura 48.	Condiciones de entrada para la simulación	109
Figura 49.	Composiciones del flujo líquido para cada etapa de separación por el método de Wang-Henke (WH) y simulación de Aspen Hysys (AH)	110

Figura 50.	Composiciones del flujo de vapor para cada etapa de separación por el método de Wang-Henke (WH) y simulación de Aspen Hysys (AH)	111
Figura 51.	Comparación de la temperatura de cada etapa de separación por el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys	112
Figura 52.	Flujos molares de líquido por cada etapa, empleando el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys.....	113
Figura 53.	Flujos molares de vapor por cada etapa, empleando el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys.....	114
Figura 54.	Condiciones de entrada para la simulación	114
Figura 55.	Comparación de la temperatura de cada etapa de separación de la figura 54 por el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys	117
Figura 56.	Flujos molares de líquido de la figura 54 por cada etapa, empleando el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys	118
Figura 57.	Flujos molares de vapor de la figura 54 por cada etapa, empleando el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys	118

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1	Calor para un sistema abierto	13
Ecuación 2	Calor para un proceso isobárico	13
Ecuación 3	Calor para un proceso isocórico	13
Ecuación 4	Presión para un proceso adiabático	14
Ecuación 5	Presión para un proceso adiabático	14
Ecuación 6	Presión para un proceso adiabático	14
Ecuación 7	Ecuación de estado de Van der Waals	14
Ecuación 8	Ecuación de estado cúbica genérica	16
Ecuación 9	Representación del volumen en la fracción líquida.....	16
Ecuación 10	Factor de presión para EEC.....	16
Ecuación 11	Factor de temperatura para EEC	16
Ecuación 12	Ecuación de cálculo de factor Z en el líquido	16
Ecuación 13	Representación del volumen en el vapor.....	17
Ecuación 14	Ecuación de cálculo de factor Z en el vapor	17
Ecuación 15	Parámetro de relación temperatura presión para EEC.....	17
Ecuación 16	Parámetro de presión y temperatura crítica	17
Ecuación 17	Ecuación de entalpía.....	18
Ecuación 18	Variación de la entalpía molar de un compuesto puro	19
Ecuación 19	Entalpía molar de gas para un compuesto puro.....	19
Ecuación 20	Capacidad calorífica molar de un gas.....	19
Ecuación 21	Corrección de la entalpía molar de un compuesto puro	20
Ecuación 22	Entalpía molar de la mezcla	20
Ecuación 23	Corrección de la entalpía molar de la mezcla.....	20
Ecuación 24	Ecuación de SRK de la entalpía molar parcial de la mezcla	21
Ecuación 25	Parámetro de mezclado del vapor	21

Ecuación 26	Parámetro de mezclado del líquido	21
Ecuación 27	Parámetro de mezclado del vapor	21
Ecuación 28	Parámetro de mezclado del líquido	21
Ecuación 29	Parámetro A de mezcla para una EEC	21
Ecuación 30	Parámetro B de mezcla para una EEC.....	21
Ecuación 31	Ecuación de estado de Beattie - Bridgeman.....	21
Ecuación 32	Parámetro para la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman	22
Ecuación 33	Parámetro para la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman	22
Ecuación 34	Ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin	22
Ecuación 35	Ecuación de estado virial.....	23
Ecuación 36	Ecuación de los gases ideales	23
Ecuación 37	Ecuación de Peng-Robinson.....	23
Ecuación 38	Factor de corrección de temperatura para la ecuación de Peng-Robinson	23
Ecuación 39	Factor acétrico para la ecuación de Peng-Robinson.....	23
Ecuación 40	Ecuación de Soave-Redlich-Kwong.....	24
Ecuación 41	Factor de corrección de temperatura para la ecuación de Soave-Redlich-Kwong	24
Ecuación 42	Factor acéntrico para la ecuación de Soave-Redlich-Kwong.....	24
Ecuación 43	Ecuación de Duhem para regla de fases.....	25
Ecuación 44	Ecuación de regla de fases para sistemas cerrado en equilibrio.....	26
Ecuación 45	Ecuación de regla de fase para sistemas cerrados y con formación de especies químicas.....	26
Ecuación 46	Ecuación de Duhem	26
Ecuación 47	Ecuación de Raoult.....	28
Ecuación 48	Ecuación de Henry	30
Ecuación 49	Representación de la fase vapor sobre la fase líquida	30
Ecuación 50	Correlación del valor K para ELV	31

Ecuación 51	Ecuación de equilibrio con formulación gamma-phi	31
Ecuación 52	Coeficiente de fugacidad del líquido.....	31
Ecuación 53	Ecuación de Antoine	31
Ecuación 54	Composición del gas en la mezcla	32
Ecuación 55	Composición del líquido en la mezcla	32
Ecuación 56	Cálculo de la presión a partir de la composición del gas en la mezcla	32
Ecuación 57	Cálculo de la presión a partir de la composición del líquido en la mezcla.....	32
Ecuación 58	Cálculo de la temperatura para BUB L y DEW T.....	33
Ecuación 59	Temperatura de Saturación para un compuesto puro	33
Ecuación 60	Cálculo de temperatura de mezclado.....	33
Ecuación 61	Presión de saturación para un compuesto puro	33
Ecuación 62	Ecuación de equilibrio con formulación phi-phi.....	34
Ecuación 63	Ecuación de Raoult modificada.....	35
Ecuación 64	Presión de vapor de una especie pura.....	35
Ecuación 65	Parámetro de presión y temperatura para una EEC.....	36
Ecuación 66	Cálculo del factor Z del líquido.....	36
Ecuación 67	Cálculo del factor Z del vapor	36
Ecuación 68	Parámetro de EEC en la fase líquida	36
Ecuación 69	Parámetro de EEC en la fase vapor	36
Ecuación 70	Coeficiente de fugacidad del líquido.....	36
Ecuación 71	Coeficiente de fugacidad del vapor	36
Ecuación 72	Cálculo del factor Z del líquido.....	38
Ecuación 73	Cálculo del factor Z del vapor	38
Ecuación 74	Parámetro de cálculo para el factor Z del líquido	38
Ecuación 75	Parámetro de cálculo para el factor Z de vapor.....	38
Ecuación 76	Parámetros de mezclado de Newton	38

Ecuación 77	Parámetros de mezclado de Newton	38
Ecuación 78	Parámetros dde mezclado de Newton	38
Ecuación 79	Coefficiente de fugacidad molar para líquido y vapor	38
Ecuación 80	Parámetro de cálculo del coeficiente de fugacidad molar de líquido y vapor	38
Ecuación 81	Parámetro de cálculo del coeficiente de fugacidad molar para líquido	38
Ecuación 82	Constante para el cálculo del coeficiente de fugacidad molar para líquido.....	38
Ecuación 83	Parámetro de la EEC	39
Ecuación 84	Parámetro de temperatura crítica para EEC	39
Ecuación 85	Parámetro de presión y temperatura para EEC	39
Ecuación 86	Ecuación de flujo de vapor en la columna en reflujo	44
Ecuación 87	Ecuación de flujo de vapor por componente en el reflujo.....	45
Ecuación 88	Ecuación de balance de materia por componente en el reflujo	45
Ecuación 89	Ecuación de balance de materia por componente en el reflujo	45
Ecuación 90	Ecuación de balance de energía en el destilado	45
Ecuación 91	Ecuación de calor del condensador	45
Ecuación 92	Ecuación de balance de materia de una columna de destilación.....	45
Ecuación 93	Ecuación de balance de materia por componente del destilado	45
Ecuación 94	Ecuación de balance de energía de una columna de destilación	45
Ecuación 95	Ecuación de calor del reboiler	45
Ecuación 96	Ecuación de flujo de vapor en el destilado.....	46
Ecuación 97	Ecuación de flujo de vapor por componente en el destilado.....	46
Ecuación 98	Ecuación de balance de energía en el destilado	46
Ecuación 99	Ecuación de balance de materia en el fondo	46
Ecuación 100	Ecuación de balance de materia por componente en el fondo	46
Ecuación 101	Ecuación de balance de energía en el destilado	46

Ecuación 102	Ecuación MESH.....	52
Ecuación 103	Parámetro de la ecuación MESH.....	52
Ecuación 104	Parámetro de la ecuación MESH.....	52
Ecuación 105	Parámetro de la ecuación MESH.....	52
Ecuación 106	Parámetro de la ecuación MESH.....	52
Ecuación 107	Ecuación de composición líquida en cada etapa	52
Ecuación 108	Factor de la ecuación de composición líquida en cada etapa.....	52
Ecuación 109	Factor de la ecuación de composición líquida en cada etapa.....	52
Ecuación 110	Ecuación de calor para cada etapa.....	52
Ecuación 111	Flujo de vapor en cada etapa	53
Ecuación 112	Factor de cálculo para flujo de vapor en cada etapa.....	53
Ecuación 113	Factor de cálculo para flujo de vapor en cada etapa.....	53
Ecuación 114	Factor de cálculo para flujo de vapor en cada etapa.....	53
Ecuación 115	Factor de cálculo para flujo de vapor en cada etapa.....	53
Ecuación 116	Ecuación de convergencia	53
Ecuación 117	Velocidad de inundación	57
Ecuación 118	Coeficiente de inundación	57
Ecuación 119	Relación de inundación de arrastre	58
Ecuación 120	Ecuación de la tensión superficial para hidrocarburos parafínicos	58
Ecuación 121	Factor de tensión superficial.....	59
Ecuación 122	Velocidad de inundación	59
Ecuación 123	Área total de la sección transversal de la columna.....	59
Ecuación 124	Diametro interno total de la columna.....	59
Ecuación 125	Relación del área de la sección transversal de la columna	59
Ecuación 126	Relación del área de la sección transversal de la columna	60
Ecuación 127	Relación del área de la sección transversal de la columna	60

Ecuación 128	Ecuación de cálculo de número de platos reales en una columna de destilación.....	60
Ecuación 129	Viscosidad dinámica del fluido	61
Ecuación 130	Viscosidad dinámica de un compuesto puro	62
Ecuación 131	Viscosidad dinámica de la mezcla líquida para hidrocarburos	62
Ecuación 132	Volatilidad relativa media del fondo y el destilado.....	62
Ecuación 133	Ecuación de corrección de costo de un equipo	63
Ecuación 134	Ecuación de costo para una columna de destilación	65
Ecuación 135	Ecuación de costo del cuerpo de la columna vacía en función del peso.....	65
Ecuación 136	Ecuación de costo de escaleras y plataformas en función del diámetro y altura de una columna de destilación	66
Ecuación 137	Ecuación para el cálculo del peso de una columna de destilación	66
Ecuación 138	Espesor de la columna en ausencia de factores externos	66
Ecuación 139	Corrección de la presión interna de la columna.....	66
Ecuación 140	Espesor de la columna sin corrección de factores externos	67
Ecuación 141	Espesor total de la columna.....	68
Ecuación 142	Ecuación de costo total de platos perforados para una columna de destilación.....	68
Ecuación 143	Ecuación de costo de bandeja de platos perforados de una columna de destilación	68

LISTA DE SÍMBOLOS Y UNIDADES

Latinos

ΔH	Variación de entalpía, [J].
ΔU	Variación de energía interna, [J].
ρ_L	Densidad del líquido, [lb/ft ³]
ρ_V	Densidad del vapor, [lb/ft ³]
a	Constante positiva para un fluido en particular en unidades de volumen.
b	Constante positiva para un fluido en particular en unidades de volumen.
\hat{f}_i^l	Fugacidad del líquido.
\hat{f}_i^v	Fugacidad del vapor.
j	Etapas de la columna.
x_i	Fracción molar de la fase líquida.
y_i	Fracción molar de vapor.
C_p	Capacidad calorífica a presión constante, [J/Kg*K].
$C_{p_v}^\circ$	Capacidad calorífica molar de un gas en función de la temperatura.
C_v	Capacidad calorífica a volumen constante, [J/Kg*K].
D	Flujo de destilado [Kmol/h].
E_o	Eficiencia global de los platos.
F	Flujo de alimentación de una columna de destilación, [Kmol/h].
F_F	Factor de espuma.
F_{ST}	Factor de tensión superficial.
G	Flujo de gas, [Kmol/h].

H	Entalpía, [J].
H°	Entalpía molar parcial, [J/Kmol].
K	Representación de la fase vapor sobre la fase líquida.
L	Flujo de líquido, [Kmol/h].
LM_L	Velocidad de flujo líquido, [lb-mol/h].
N_R	Número de platos reales.
N_T	Número de platos teóricos
P	Presión del sistema, [Bar].
P_c	Presión crítica, [Bar].
P_i^{sat}	Presión de vapor de una especie pura, [Bar].
P_r	Presión reducida.
Q	Calor, [J].
R	Razón de reflujo.
T	Temperatura [K].
T_c	Temperatura crítica, [K].
T^{sat}	Temperatura de saturación, [K].
T_r	Temperatura reducida.
U	Energía interna, [J].
U_f	Velocidad de inundación, [ft/s]
V	Volumen, [m ³].
VM_V	Velocidad de flujo de vapor, [lb-mol/h].
W	Flujo de residuos en el fondo, [Kmol/h].
Z	Factor de compresibilidad.

Griegos

γ	Coeficiente de actividad.
ϵ	Número de sustancias que conforman un sistema.
σ	Tensión superficial del líquido, [dinas/cm ²].
Φ	Coeficiente de fugacidad.
$\hat{\Phi}$	Coeficiente de fugacidad molar.
Ω	Parámetro fijo y dependiente de la ecuación de estado utilizada.
Ψ	Parámetro fijo y dependiente de la ecuación de estado utilizada.
μ	Viscosidad dinámica de la mezcla líquida, [cp].
ω	Factor acéntrico.

RESUMEN

El presente trabajo de titulación pretende modelar y simular una columna de destilación fraccionada de una mezcla de 11 hidrocarburos ligeros encontrados en la nafta virgen. Para determinar la composición y temperatura en cada etapa, se empleó el algoritmo de Wang-Henke, el cual estima dichos valores mediante el desarrollo simultáneo de ecuaciones formadas a lo largo de las etapas de separación. En este algoritmo se puede especificar las ecuaciones de balances de masa, energía y fracciones molares del líquido, pero no el equilibrio de fases, por lo que se empleó el algoritmo de BUBL T (cálculo del punto de burbuja a presión y fracción de líquido conocida) el cual determina la composición del vapor y la temperatura de cada etapa. Para la resolución de las ecuaciones se empleó el software computacional Matlab, el cual permitió determinar de forma simultánea los valores de estimación en cada etapa hasta el punto de convergencia, el cual se estableció al 1% de error con respecto a la temperatura. Al finalizar este proceso, se desarrolló un estudio de ingeniería de detalle para dimensionar la columna, mostrando el costo de fabricación, la eficiencia de la torre, diámetro, altura, peso, espesor y tipo de plato requerido para el fraccionamiento de estos hidrocarburos. Para validar los resultados obtenidos se comparó los datos con el software comercial Aspen Hysys, arrojando una diferencia menor al 5% con respecto a la composición de vapor y temperatura, pero aumentando significativamente al incrementar el número de etapas y elevando la presión del sistema.

PALABRAS CLAVE:

- **PETRÓLEO – INDUSTRIA Y COMERCIO**
- **NAFTA – DESTILACIÓN FRACCIONADA**
- **HIDROCARBUROS**

ABSTRACT

The present titling project aims to model and simulate a fractional distillation column of a mixture of 11 light hydrocarbons found in straight-run naphtha. To determine the vapor and liquid flows, as well as the temperature in each stage, the Wang-Henke algorithm was used, which estimates these values through the simultaneous development of equations formed along the separation stages. In this algorithm is possible to specify the equations of mass, energy and molar fractions of the liquid, but not the equilibrium of phases, so the algorithm of BUBL T (calculation of the bubble point at a pressure and liquid composition) was used to determines the composition of the steam and the temperature of each stage. Matlab computer software was used to solve the equations, which allowed to determine, simultaneously, the estimation values in each stage until reaching the point of convergence, which was established at 1% error with respect to temperature. At the end of this process, a detailed engineering study was developed to size the column, showing the manufacturing cost, tower efficiency, diameter, height, weight, thickness and type of dish required for the fractionation of these hydrocarbons. To validate the results obtained, the data was compared with the commercial software Aspen Hysys, showing a difference of less than 5% with respect to the steam and temperature composition of each dish, but increasing significantly by increasing the number of stages and increasing the system pressure.

KEYWORDS:

- **PETROLEUM – INDUSTRY AND COMMERCE**
- **NAFTA – FRACTIONAL DISTILLATION**
- **HYDROCARBONS**

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

La destilación es uno de los procesos de mayor importancia a nivel industrial y es uno de los métodos más antiguos empleados para la recuperación y purificación de componentes volátiles que conforman una mezcla. Esta técnica ha sido utilizada ampliamente en la producción y refinación de mezclas multicomponentes, generando cientos de estudios que permiten mejorar el rendimiento de esta operación y simular su comportamiento al momento de diseñar una torre. En la industria química ha sido de gran importancia debido a la versatilidad de aplicaciones que posee, desde una separación simple de compuestos binarios para un sistema de agua-etanol que conforman las bebidas alcohólicas, hasta una mezcla compleja como los gases ligeros, naftas, kerosén, diésel atmosférico, lubricantes orgánicos, combustóleo y residuos del crudo. (Caiza, Sandoval, & Quintero Montoya, 2009)

En los procesos de separación, la destilación ha sido por excelencia la operación fundamental para enriquecer o fraccionar los componentes que conforman una mezcla y su aporte en el sector industrial ha sido, indiscutiblemente, uno de los más grandes desarrollados a lo largo de la historia. Al pasar de los años los estudios sobre este tema han ido creciendo, generando nuevas técnicas de simulación y desarrollo del comportamiento en la separación de componentes. En la destilación podemos evidenciar dos tipos importantes de sistemas en los que se desarrolla la separación: uno ideal, en el que se trata de aproximar el comportamiento de la mezcla al momento de ser separada y otro real, en el que la mezcla se comporta teóricamente similar en comparación de lo experimental. (Ochoa-Estopier, Jobson, & Smith, 2013)

Varios estudios han sido propuestos hasta el momento, en los cuales el diseño, simulación y optimización de un proceso de destilación mediante estimaciones por métodos rigurosos, simplificados y estadísticos o empíricos han sido empleados para simular el comportamiento complejo de una columna de destilación multicomponente.

Modelos idealizados propuestos por McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit mencionados en (Treybal, 1988) y modelos más complejos como los de punto de burbuja, Newton Raphson y Lewis-Matheson mencionados en (Henley & Seader, 1990) han permitido aproximarse de mejor manera a los resultados que se necesitan obtener sobre una operación a nivel industrial, ayudando a incrementar considerablemente el rendimiento de los procesos de separación ilustrando valores más exactos a la realidad y brindando los datos necesarios de cada etapa, así como la presión y temperatura de trabajo. (Díaz Manzo, 2015)

En el Ecuador se ha realizado varios estudios de simulación de columnas de destilación, principalmente para modelos idealizados o de mezclas binarias. Estos estudios han permitido establecer una base y generar nuevas ideas para proyectos que describan un proceso de destilación multicomponente de comportamiento real, para poder ser aplicada en la industria química o petrolera del Ecuador. Entre estos estudios destacan simulaciones de columnas de destilación limitadas a mezclas binarias con métodos aproximados (Chuquín Vazco, 2013) y en base a métodos numéricos (Caiza, Sandoval, & Quintero Montoya, 2009); además, simulaciones dinámicas que permiten establecer un control de una columna de destilación ideal (Puga Cadena, 1991) y con sistemas de control para alcanzar un destilado especificado (Samaniego Méndez & Vizcaíno Pazmiño, 2016); o simulaciones para la destilación de gases con softwares de diseño industrial comerciales (Montesdeoca Espín, 2015); y un estudio de costo planteado de una columna planteado por (Tabango Villegas, 2014) que presenta una nueva visión para el diseño de columnas de destilación con mayor eficiencia para reducir el costo de producción.

Estos proyectos son de gran aporte para desarrollo del país ya que los procesos de separación, especialmente en un país petrolero como el Ecuador, genera una gran demanda de productos refinados como la gasolina o diésel, y cada día se busca mejorar la producción mediante evaluaciones simuladas por software con el fin de interpretar el comportamiento de una separación y mejorar el diseño de la columna de fraccionamiento.

Los modelos empleados para simular un proceso de separación multicomponente por destilación han sido principalmente metodologías de interacciones complejas, en la que varios componentes que conforman un sistema interactúan entre sí, formando

ecuaciones simultaneas que se estiman hasta alcanzar una respuesta satisfactoria y reduciendo el error producido por el cálculo. Estudiar estos modelos proporciona datos reales sobre el comportamiento de un fluido en la separación y permite modificar los parámetros de operación para obtener resultados que permitan diseñar una columna y aplicarla a un proceso industrial continuo.

Para el diseño de una columna de destilación, el desarrollo de varias herramientas ha sido estudiadas para satisfacer el modelo de separación de una mezcla multicomponente. Los métodos para estos desarrollos han sido gráficos, cortos y rigurosos, permitiendo determinar las composiciones necesarias a las que se desea trabajar. Los métodos numéricos, a diferencia de los métodos rigurosos, predicen el comportamiento de la columna considerando la menor cantidad de ecuaciones que conectan un sistema de balances de masa y energía, además son sencillos de aplicar y utilizar en procesos de enseñanza y aprendizaje. Los métodos rigurosos permiten estudiar la ingeniería de detalle, siendo necesario un conocimiento matemático avanzado, termoquímica especializada y conocimiento de lenguaje de programación elevados. (García García & González Ponce, 2014)

En una mezcla de varias sustancias semejantes entre sí, se realiza una destilación fraccionada, ya que permite obtener selectivamente, y en mayor cantidad, un compuesto requerido. Cuando esta mezcla es sometida a un flujo de calor, los componentes que conforman el sistema comienzan a ser separados a lo largo de la columna, aumentando la concentración del componente más volátil a medida que se destila. Esta operación ha sido empleada a lo largo de la historia para la obtención y enriquecimiento de múltiples compuestos como alcoholes, ácidos, agua o en la recuperación de un fluido, y su principal enfoque ha sido en la separación de hidrocarburos, los cuales permiten ser procesados y seleccionados a la industria correspondiente y redireccionarlo a su comercialización o transformación según la necesidad del mercado.

Uno de los componentes principales de esta destilación es la nafta virgen, que sale del fraccionamiento del crudo en una torre de destilación atmosférica y que luego es sometido a procesos de reformación e isomerización dándole valor agregado y vendiéndola como combustible. El reformado de la nafta es un proceso que promueve la generación de compuestos de cadenas ramificadas con alto índice de octanaje. Al

diseñar e investigar los parámetros de control de una columna de destilación de nafta virgen permitirá obtener corrientes de producto de mayor pureza, alcanzando un índice de calidad superior a la comercializada. (Moreno G., Cárdenas G., Sandoval R., & Barrera V., 2014)

Al establecer un correcto estudio de separación de una mezcla de varios componentes, aplicando herramientas computacionales para el desarrollo de ecuaciones matemáticas complejas relacionadas a la termodinámica, física y química, permitirá generar nuevas vías de conocimiento y estudio especializado para la industria petroquímica, ya que en ella, intervienen varios procesos de separación de compuestos aromáticos como el BTX, recuperación de componentes necesarios como etilenglicol en la absorción de gas natural, o la obtención de cadenas alquílicas cortas para la isomerización y formación de polímeros que forman la columna vertebral de la industria petroquímica.

1.2. Planteamiento del problema

Con el fin de construir posiciones que beneficien a la naturaleza y a la actividad industrial, el Plan de Buen Vivir en Ecuador, permite la investigación de temas sobre la transformación de la economía extractivista y primaria exportadora de los recursos obtenidos de la naturaleza, para establecer una cooperación internacional en la transferencia de tecnología y conocimientos que apunten a satisfacer estas necesidades, puesto que resulta indispensable ligar la investigación producida en las universidades a los institutos públicos tecnológicos con la finalidad de crear y generar sinergia entre estos sectores, y así, brindar un mayor valor agregado a los productos de industria nacional y emprender un crecimiento productivo en el país.

Es por ello que, con el presente trabajo de titulación, se pretenda potenciar la innovación en el país aportando con nuevos conocimientos de diseño y simulación de equipos de separación utilizados en la industria química y petrolera, incrementando la transformación productiva sostenible en la generación de conocimientos que logren integrar a la ciencia, investigación y tecnología industrial.

En el Ecuador, la petroquímica ha sido el principal foco de atención desde el inicio de la construcción de la Refinería del Pacífico en 2013, puesto que se desea desarrollar productos nacionales y evitar los altos costos de importación de bienes que puedan ser generados en nuestro propio país. Por esta razón, la industria petroquímica brinda materia prima al sector manufacturero para generar plásticos, artículos deportivos, juguetes, materiales de construcción, computadoras, etc. sin la necesidad de exportar e importar derivados del crudo, abaratando costos de transporte y refinado.

La principal fuente de materia prima de la industria petroquímica es producida en la destilación del crudo, obteniendo un producto intermedio llamado “nafta petroquímica” o “nafta no energética”, la cual es utilizada para la producción de olefinas y aromáticos como el xileno, tolueno y benceno, así como etileno y propileno. En nuestro país esta nafta es utilizada únicamente en la industria química como combustible o como aditivo. Los productos petroquímicos requieren un alto nivel tecnológico y de investigación en nuestro país, es por ello, que esta industria genera reducción en la demanda de productos de importación brindando mayores recursos de consumo.

Gracias a nuevos estudios y programas especializados en procesos químicos, se ha permitido simular ambientes de operación a escala y prevenir o controlar los procesos de separación, brindando un producto de alta calidad y con la mayor cantidad posible. Sin embargo, el enfoque técnico presentado en los procesos de separación del crudo, así como sus derivados, han sido en base a estudios e investigaciones internacionales, permitiendo que empresas especializadas brinden el apoyo tecnológico necesario para simular y diseñar estas operaciones.

Es así que, se pretende incorporar métodos de aprendizaje más complejos, que permitan el desarrollo de tecnologías enfocadas al diseño de columnas de separación más eficientes y cercanas a las de funcionamiento real y operativo de una planta, con el propósito de mejorar la calidad de un producto y ofrecer nuevos parámetros de estudios enfocados a las mezclas complejas y su comportamiento en un ambiente de control simulado. De ahí, la aplicación industrial para el desarrollo de nuevas tecnologías brindará un apoyo técnico en la toma de decisiones a la hora de operar equipos y de diseñar columnas de destilación, asegurando el comportamiento de un fluido al momento de operar en una planta integrada por varias operaciones unitarias.

1.3. Justificación e importancia

En la actualidad el uso de nuevas tecnologías demanda profesionales capacitados en el empleo y dominio avanzado de softwares de simulación, ya que estos permiten estimar una respuesta de sistemas complejos a situaciones reales de ingeniería para evaluar y analizar el comportamiento de las sustancias previo a la ejecución en la industria. No obstante, los programas de simulación comercial presentan un alto costo sobre sus licencias y la restricción de su uso masivo no ha permitido el desarrollo de los conocimientos necesarios para generar un algoritmo que estime las condiciones de simulación de un proceso. Bajo esta primicia, un ingeniero petroquímico debe ser capaz de diseñar procesos industriales sin depender del uso de herramientas comerciales, generando respuestas rápidas y precisas a problemas reales de la industria química y del petróleo.

Además, los motivos que llevan a realizar este estudio es establecer modelos matemáticos y algoritmos de programación para la simulación de procesos químicos con enfoque didáctico y de aprendizaje con potencial de aplicación a problemas reales. El algoritmo de Wang-Henke no ha sido utilizado como base de simulación de programación debido a su complejidad, por lo que se pretende comparar los resultados de Matlab con un programa de licencia comercial.

Por último, el presente plan de tesis aspira brindar una nueva herramienta computacional de caracterización de naftas, mostrando cada fracción de destilado a distintas condiciones de presión y de temperatura, diseñando todos los requerimientos posibles que permitan la fabricación de la columna.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Desarrollar un programa de simulación de una columna de destilación multicomponente de platos por el método riguroso de Wang-Henke, con el fin de

predecir el comportamiento cercano a la realidad del fraccionamiento de la nafta virgen, la cual se presentará en una interfaz gráfica de Matlab.

1.4.2. Objetivos específicos

- Realizar una revisión bibliográfica acerca de la caracterización de la nafta virgen obtenida en diferentes columnas de destilación de crudo del país para establecer las fracciones predominantes de la mezcla a ser considerada para la simulación.
- Programar el equilibrio phi-phi para un sistema multicomponente real a presión constante (BUBL T) con el uso de la ecuación de estado cúbica de Swab-Redlink-Kwong, utilizando el lenguaje de programación de Matlab.
- Programar un módulo de resolución para el método riguroso de Wang-Henke de ecuaciones MESH (ecuaciones de balance de masa, M; equilibrio de fases, E; fracciones molares, S y balance de energía H) utilizando el lenguaje de programación de Matlab.
- Desarrollar una interfaz gráfica para el ingreso y salida de datos, con la finalidad de orientar el uso del programa al usuario.
- Evaluar los datos obtenidos de la separación de la nafta y las composiciones de salida del destilado y del fondo de la columna de destilación.
- Interpretar los datos obtenidos de la destilación y compararlos con el simulador Aspen Hysys.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Derivados del petróleo: Nafta virgen

Los derivados del petróleo son aquellos compuestos procesados en una refinería y son utilizados en la industria energética o petroquímica para su tratamiento y posterior comercialización. Estos productos se obtienen mediante procesos de separación continua en una torre de destilación atmosférica o al vacío, la cual, divide los componentes en livianos, medios y pesados del crudo.

Los diferentes hidrocarburos presentes en el crudo se denominan cortes y estos pueden ser separados entre sí utilizando un proceso de destilación fraccionada, el cual, se basa en las diferencias de punto de ebullición determinada por la diferencia de volatilidad de cada compuesto. A continuación, se presenta los componentes principales obtenidos en el fraccionamiento del crudo en una columna de destilación:

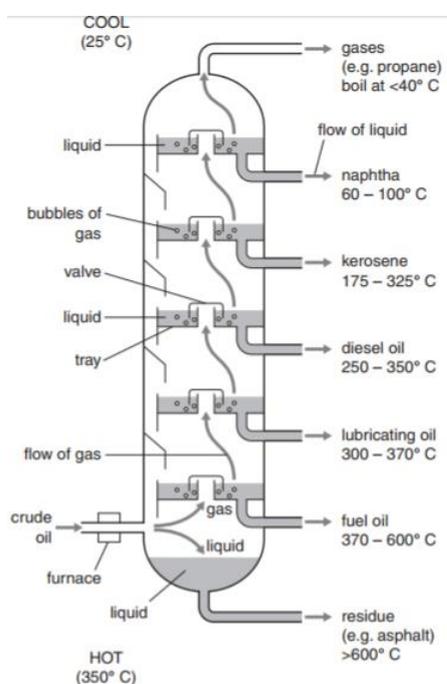


Figura 1. Principales compuestos obtenidos en una columna de destilación atmosférica con alimentación de crudo

Fuente: (Bonamy, 2000)

La fracción de crudo llamada nafta virgen es denominada corte corazón, ya que el flujo de salida se encuentra en medio de la columna. Esta nafta que resulta de la destilación en las refinerías a una temperatura entre 31 y 188°C puede ser dividida en dos: nafta liviana, que se encuentra en un rango de destilación entre los 31-86°C; y nafta pesada, que se encuentra entre los 52 y 188°C. (Sinche Arias, 2012)

La nafta virgen no es utilizada como combustible debido a su bajo poder calorífico, sin embargo, es empleada ampliamente en otras industrias, por ejemplo: en la industria petroquímica, la nafta es utilizada como materia prima para la producción de etileno, propileno, benceno, tolueno y xilenos; mientras que, en otras industrias como las químicas, su principal uso es como disolvente o reactivo. Posteriormente, la nafta es procesada en otras etapas en las que es tratada con otros componentes químicos para obtener gasolina, la cual es una mezcla obtenida de procesos de isomerización o reformado para aumentar su índice de octanaje.

Una vez que la nafta aumenta su poder calorífico debido a su reformación con inclusión de iso-parafinas o aromáticos, cambia su nombre a uno comercial denominado combustible o gasolina. La nafta es un derivado imprescindible en la industria energética ya que es utilizada comercialmente como combustible de alto octanaje y en algunos casos para el trabajo de maquinaria pesada, barcos o aviones. Además, puede ser usada como materia prima de procesos petroquímicos en la producción de gas de síntesis o como precursor polimérico.

2.1.1. Proceso de obtención de nafta virgen.

La destilación es un proceso de separación de sustancias que conforman una mezcla y se basa en el aprovechamiento de la diferencia de puntos de ebullición de cada componente. Esta destilación es un proceso propiamente físico ya que no altera la composición molecular de la mezcla. Dentro de una columna existen varias bandejas o placas horizontales ubicadas a diferentes alturas. Cada bandeja recoge una fracción diferente de crudo a diferente temperatura y composición. El crudo de alimentación es tratado en una unidad de destilación atmosférica, previo a procesos de desalinización, donde es calentado en un horno a una temperatura aproximada de 350 °C.

A medida que el vapor se desplaza hacia la parte superior del destilador, cada fracción se enfría y se condensa a una temperatura diferente para posteriormente ser condensada. Las bandejas inferiores en la columna contienen sustancias con puntos de ebullición más elevados, mientras que los que poseen menor punto de ebullición se condensan en las bandejas superiores. Dichas bandejas poseen válvulas que permiten que el vapor burbujee a través del líquido ayudando a que el vapor se enfríe y se condense rápidamente. El líquido del destilado y fondo abandona la columna para el tratamiento de procesos posteriores. (Bonamy, 2000)

La fracción más ligera obtenida de la torre se encuentra ubicada en el domo y está compuesta principalmente de gases livianos y combustibles llamados gas licuado de petróleo (GLP) y gasolinas. En las siguientes fracciones destiladas de existen componentes intermedios llamados Jet Fuel y Diesel 1 o Diesel atmosférico. Y en la parte inferior de la columna fluyen los compuestos más pesados de la destilación, a los cuales se los llama residuos. (Calderón, 2012)

Así, la nafta es obtenida de la fracción liviana del crudo y su principal característica es su bajo octanaje, debido a la cantidad mayoritaria de parafinas lineales, que disminuye su capacidad calorífica. Esta nafta puede ser purificarla para obtener nafta liviana, media y pesada o ser utilizada en otros procesos para aumentar su octanaje y venderla como combustible.

2.1.2. Componentes de la nafta virgen

El análisis de componentes de la nafta realizado por (Cabrera Arriaga, 2014) muestra que los principales componentes de la nafta ligera son de C3, iC4, nC4, iC5 y C6. Dentro de esta mezcla existen varios componentes de baja fracción molar, como son los compuestos de C7 a C8. El estudio realizado por (Sinche Arias, 2012) muestra una caracterización de nafta virgen obtenida del crudo ecuatoriano de la Refinería Estatal de Esmeraldas, en los cuales se presentan los siguientes resultados:

Tabla 1.
Principales componentes de nafta liviana obtenida de una cromatografía de gases

Time	Index	Component	Mass %	Vol %	Mol %	Peak Area
3.893	301.4	propane	0.1076	0.1402	0.1884	0.935
4.205	355.6	i-butane	0.5209	0.6098	0.6918	4.578
4.473	398.9	n-butane	9.3676	10.5572	12.4418	82.325
4.609	409.7	2,2-dimethylpropane	0.0569	0.0628	0.0609	0.504
5.455	467.3	i-pentane	19.4615	20.4885	20.8231	172.220
5.985	498.9	n-pentane	21.2777	22.1645	22.7664	188.293
6.990	530.2	2,2-dimethylbutane	0.2415	0.2427	0.2163	2.146
8.048	558.1	cyclopentane	2.2320	1.9533	2.4568	20.316
8.279	563.7	2-methylpentane	8.8342	8.8234	7.9138	78.488
8.963	579.5	3-methylpentane	5.5794	5.4786	4.9981	49.571
9.905	599.3	n-hexane	8.5375	8.4456	7.6480	75.852
11.549	621.4	2,2-dimethylpentane	0.0835	0.0809	0.0644	0.745
11.718	623.5	methylcyclopentane	6.0281	5.2526	5.5294	54.868
12.023	627.1	2,4-dimethylpentane	0.3526	0.3419	0.2717	3.145
13.675	645.5	benzene	0.7012	0.5204	0.6930	6.874
14.594	654.7	cyclohexane	2.0514	1.7189	1.8817	18.673
15.620	664.4	2-methylhexane	1.5322	1.4728	1.1804	13.668
15.790	666.0	2,3-dimethylpentane	0.7966	0.7476	0.6137	7.106
16.076	668.5	1,1-dimethylcyclopentane	0.2860	0.2473	0.2249	2.603
16.632	673.4	3-methylhexane	2.0195	1.9172	1.5558	18.014
17.368	679.5	1c,3-dimethylcyclopentane	1.1578	1.0140	0.9103	10.538
17.722	682.4	1t,3-dimethylcyclopentane	1.0300	0.8972	0.8098	9.375
18.078	685.3	1t,2-dimethylcyclopentane	2.2581	1.9603	1.7754	20.554
20.002	699.7	n-heptane	2.3666	2.2579	1.8233	21.111
23.041	719.8	methylcyclohexane	2.1874	1.8544	1.7198	19.910
23.703	723.9	1,1,3-trimethylcyclopentane	0.1641	0.1431	0.1129	1.494
25.294	733.1	ethylcyclopentane	0.2943	0.2505	0.2314	2.679
30.181	758.3	toluene	0.4737	0.3564	0.3969	4.593

Fuente: (Sínche Arias, 2012)

Los datos obtenidos muestran 3 fracciones predominantes en la muestra, las cuales son: n-butano, i-pentano y n-pentano. Además, muestra que la nafta está constituida por componentes que están constituidas desde tres átomos de carbono hasta ocho. Además, se determina que la nafta ligera está constituida por 25 hidrocarburos lineales, ramificados, ciclos y aromáticos.

Cerca del 87%v de la nafta liviana está constituida por hidrocarburos lineales y ramificados, mientras que la cantidad restante pertenecen a hidrocarburos nafténicos y aromáticos, y pequeñas trazas de olefinas. Por otro lado, la nafta pesada obtenida en la Refinería Estatal de Esmeraldas, está constituida por hidrocarburos nafténicos de 41%v, 52%v lineales y ramificados, mientras que el 7% pertenece a compuestos aromáticos.

2.2. Ecuaciones de estado

2.2.1. Ecuaciones de estado cúbicas

Una ecuación de estado es una representación matemática que relaciona las variables termodinámicas medibles de presión, volumen y temperatura con otras no medibles como la entalpía, entropía o energía interna, con la finalidad de describir el estado físico de un compuesto. Estas variables termodinámicas se caracterizan por ser medibles, y permiten relacionar parámetros termodinámicos como energía interna, entalpía y entropía, las cuales definen a un proceso termodinámico. Estas ecuaciones ayudan a describir propiedades de mezclas, fluidos o sólidos. Su principal uso ha sido para predecir el comportamiento de los gases, los cuales permitieron el uso de máquinas térmicas como el tren de vapor y automóviles.

La ecuación de estado más simple descrita es la del gas ideal, la cual expresa el comportamiento de los gases a bajas presiones y obviando la interacción molecular producida por debajo de la temperatura crítica. Esta ecuación relaciona la presión, volumen y temperatura sin considerar interacciones moleculares por lo que su aplicación es sencilla y de base de aprendizaje. Para describir sistemas complejos que se encuentran a presiones elevadas y considerando las interacciones moleculares, se han propuesto nuevas ecuaciones llamadas de ecuaciones de estado cúbicas (EEC). Estas EEC predicen de mejor manera, o de manera próxima a lo real, el comportamiento de un gas o líquido en una determinada fase y si bien se ha diseñado varios modelos matemáticos como las ecuaciones de: Peng-Robinson (PR), Redlinch-Kwong (RK) o Soave-Redlinch-Kwong (SRK) y Wilson, ninguna de ellas ha podido predecir el comportamiento de todas las sustancias a condiciones de presión y temperatura elevadas. (Wark Jr. & Richards, 2001)

Para un modelo ideal que predica el comportamiento de un fluido, se emplea relaciones simples y poco complejas pero fundamentales para establecer el comportamiento de una fase (sólida, líquida o gaseosa) y así determinar el estado de la materia al variar la presión o temperatura. Las ecuaciones de estado serán descritas en la siguiente sección con sus parámetros obtenidos de la tabla 2.

a. Procesos isotérmicos

Es un proceso en el cual la temperatura del sistema no cambia o permanece constante, el calor está dado por:

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ a T constante} \quad (1)$$

Donde:

Q= calor del sistema, [J]

W= trabajo, [J]

R= constante de los gases ideales, [J/mol*K]

V= volumen del sistema, [m³]

T= temperatura del sistema, [K]

P= presión del sistema, [Bar]

b. Proceso isobárico

Es un proceso en el cual la presión del sistema no cambia o permanece constante, el calor está dado por:

$$Q = \Delta H = \int C_p dT \text{ a P constante} \quad (2)$$

Donde:

ΔH = variación de entalpía, [J]

C_p = capacidad calorífica a presión constante, [J/kg*K]

c. Proceso isocórico

Es un proceso en el cual el volumen (V) del sistema no cambia o permanece constante, Q está dado por:

$$Q = \Delta U = \int C_v dT \text{ a V constante} \quad (3)$$

Donde:

ΔU = variación de energía interna, [J]

C_v = capacidad calorífica a volumen constante, [J/kg*K]

d. Proceso adiabático

Es un proceso (de estado 1 a estado 2) en que no existe transferencia de calor entre el sistema y sus alrededores, por lo que $dQ = 0$ y se obtiene que:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_v}} \quad \text{ó} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{R}{C_p}} \quad \text{y} \quad \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{C_p}{C_v}} \quad (4) \quad (5) \quad (6)$$

Si bien estas ecuaciones son aplicadas para gases ideales, existen otro tipo de ecuaciones llamadas cúbicas que abarcan un intervalo de presión y temperatura superiores que las ideales. Estas ecuaciones presentan complejidad numérica y analítica por ser ecuaciones polinomiales, pero son capaces de representar no sólo el comportamiento del gas, sino del líquido también. A continuación, se muestran las principales ecuaciones de estado y sus parámetros de cálculo:

e. Ecuación de estado de van der Waals

Es la primera ecuación de estado cúbica descrita por J. D. van der Waals en 1873, la cual describe un sistema de tres raíces que representan una parte del líquido, otra del vapor y una imaginaria. Esta ecuación presenta un modelo simple, pero con contribuciones moleculares que afectan a la presión del sistema y se encuentra dada por la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (7)$$

Donde, a y b son constantes positivas para un fluido en particular en unidades de volumen. Con esta ecuación es posible determinar la P como función de V a diferentes valores de T. Con esta ecuación se pueden graficar isotermas que representan los puntos en los que el fluido se encuentra en vapor saturado o líquido saturado como se muestra en la figura 2.

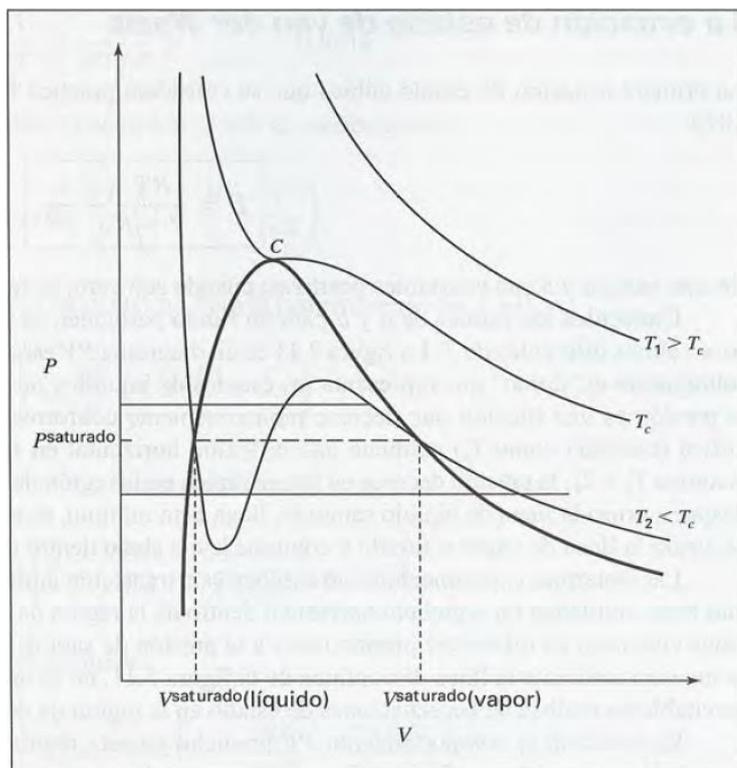


Figura 2. Isotermas obtenidas con la ecuación de estado cúbica de Van der Waals

Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

En la figura 2, se puede observar isotermas para un diagrama PV, en la que el domo o campana representa los estados líquido y vapor de una sustancia pura. Las isotermas experimentales de $T_1 < T_c$, T_c y $T_2 < T_c$ no presentan transiciones uniformes de vapor saturado a líquido saturado, mostrando un segmento horizontal de las dos fases donde el líquido y vapor coexisten a diferentes proporciones a la de presión de saturación, por lo que genera un estado metaestable en que la solución a la ecuación cúbica y las raíces reales están en el domo, mientras la que se encuentra fuera no presenta un comportamiento estable, dando un valor imaginario.

f. Ecuación de estado general o ecuación de estado cúbica genérica

A partir de las estimaciones de van der Waals se han propuesto varias ecuaciones de estado con parámetros especiales para cada una, como se muestra en la tabla 2, en las que se debe reemplazar los parámetros específicos de cada caso, pero manteniendo la misma estructura, la cual es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\epsilon b)(V+\sigma b)} \quad (8)$$

Llamada ecuación de estado cúbica genérica, donde: ϵ y σ son números puros e iguales para todas las sustancias que conforman el sistema, y mientras $a(T)$ y b dependen de las presiones y temperaturas críticas de cada sustancia. Para cada parámetro de la ecuación de estado cúbica genérica le corresponde un valor dependiente, mostrado en el inciso h, de la ecuación de estado que se haya seleccionado previamente (SRK, RK, PR, etc.).

g. Raíces de ecuación de estado cúbicas para gas y líquido

La resolución de la ecuación cúbica genérica usualmente se realiza mediante procedimientos iterativos hasta alcanzar una convergencia que brinde los valores buscados. Si bien estas ecuaciones pueden llegar a expresar sus raíces, se puede reacomodar para encontrar una raíz en particular, ya sea la mayor que representa al vapor, o la menor que representa al líquido. A continuación, se muestran las ecuaciones cúbicas genéricas acomodadas para encontrar la raíz de vapor y de líquido propuestas por (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

Para encontrar el valor de V en la fracción líquida:

$$V = b + (V + \epsilon b)(V + \sigma) \left[\frac{RT + bP - VP}{a(T)} \right] \quad (9)$$

Para:

$$\beta = \Omega \frac{Pr}{Tr} \quad y \quad q = \Psi \frac{\alpha(Tr)}{\Omega Tr} \quad (10) \quad (11)$$

Donde:

Pr = presión reducida del compuesto puro

Tr = temperatura reducida del compuesto puro

Para encontrar el valor de Z en la fracción líquida:

$$Z = \beta + (Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta) \left[\frac{1 + \beta - Z}{q\beta} \right] \quad (12)$$

Para encontrar el valor de V en la fracción vapor:

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(T)}{P} \frac{V-b}{(V-\epsilon b)(V+\sigma b)} \quad (13)$$

Para encontrar el valor de Z en la fracción vapor:

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z-\beta}{(Z+\epsilon\beta)(Z+\sigma\beta)} \quad (14)$$

Donde:

Ω y Ψ = son parámetros fijos y dependientes de la ecuación de estado que se haya utilizado. Estos valores pueden ser obtenidos en la tabla 2.

Las ecuaciones que expresan a Z en función de T_r y P_r deben ser generalizadas debido a su campo de aplicación para todos los gases y líquidos, y su cálculo permite encontrar las propiedades de una sustancia a distintas condiciones. Las ecuaciones de RK y van der Waals expresan a Z sólo como funciones de T_r y P_r produciendo correlaciones de estado correspondiente de dos parámetros, mientras que las ecuaciones de SRK y PR producen correlaciones de estado que son correspondidas con tres parámetros de evaluación.

h. Parámetros de ecuación de estado

Las constantes descritas previamente para una ecuación de estado y de una sustancia en específica es posible evaluarla mediante ajuste de información PVT disponibles, que son encontradas a partir de T_c y P_c . A continuación, se expresa la ecuación que define cada parámetro:

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r)R^2T_c^2}{P_c} \quad (15)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (16)$$

Donde:

P_c = presión crítica del compuesto puro, [Bar]

T_c = temperatura crítica del compuesto puro, [K]

Y los parámetros para la EEC seleccionada se muestran en la tabla 2, la cual considera α como una ecuación dependiente del factor acéntrico de cada sustancia.

Tabla 2.
Parámetros de ecuaciones de estado

Ecuación de estado	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ	Z_c
vdW (1873)	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK (1949)	$T_r^{-1/2}$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
SRK (1972)	$\alpha_{\text{SRK}}(T_r; \omega)^\dagger$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
PR (1976)	$\alpha_{\text{PR}}(T_r; \omega)^\ddagger$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0.07780	0.45724	0.30740

$^\dagger \alpha_{\text{SRK}}(T_r; \omega) = \left[1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})\right]^2$
 $^\ddagger \alpha_{\text{PR}}(T_r; \omega) = \left[1 + (0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{1/2})\right]^2$

Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

Para aplicar a una ecuación de estado específica se introduce el valor de cada parámetro a la ecuación de estado cúbica genérica y se obtiene las tres raíces con un número imaginario y dos reales, en el que el menor valor representará a la fase líquida y el mayor a la fase vapor. Los valores para el factor acéntrico (w) dependen de la sustancia pura, ya que diferentes fluidos exhiben una conducta similar al momento de relación la función con la temperatura reducida y la presión reducida.

i. Relación de entalpía con ecuaciones de estado cúbicas

i.1. Entalpía molar de un compuesto puro

La entalpía es la cantidad de energía presente en una sustancia y su valor se manifiesta mediante una variación en función de la temperatura, y en poca medida en función de la presión y composición. Este valor expresa una variación de energía en un sistema ya que mide la cantidad de energía atraída y cedida de un compuesto. En otras palabras, muestra la cantidad de energía que un compuesto cedió a su entorno. Termodinámicamente la entalpía viene expresada por:

$$H = U + PV \quad (17)$$

Donde: H es la entalpía y U es la energía interna, y esta puede variar dependiendo de las sustancias que conforman el sistema, es decir, puede sugerir una entalpía de reacción, combustión, vaporización, etc. Según se trabaje en un proceso.

Para la destilación esta entalpía depende de los componentes que vayan a ser separados y su valor puede ser establecido en la relación de los valores de entalpía de cada sustancia pura con sus variables termodinámicas medibles, como son la presión, volumen y temperatura. Así, para calcular la variación de entalpía molar de un compuesto puro se tiene que:

$$\frac{\Delta H}{T_c} = \left[RT_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \right]_T \quad (18)$$

Donde:

T_c = temperatura crítica, [K]

T_r = temperatura reducida

P_r = presión reducida, [Bar]

Z = factor de compresibilidad en función de P_r y T_r

Al resolver la integral de esta ecuación a un volumen infinito y según las correlaciones termodinámicas de Maxwell, la entalpía molar de un gas de un compuesto puro se expresa como:

$$H_v^o = \int_{T_o}^T C p_v^o dT \quad (19)$$

Donde, según (Green & Perry, 2008):

$$C p_v^o = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T^{C_5} \quad (20)$$

Y $C p_v^o$ es la capacidad calorífica molar de un gas en función de la temperatura. Este valor puede ser encontrado tanto para líquido y vapor, y el valor de cada constante, C_1 , C_2 , C_3 , C_4 y C_5 son parámetros determinados experimentalmente para cada sustancia pura. Esta ecuación puede ser satisfactoria para aquellos gases que se comporten de forma ideal.

i.2. Entalpía molar de mezcla

Debido a la no idealidad de muchos gases y a las presiones de operación elevadas en ciertos procesos de separación, la entalpía molar de un compuesto puro debe ser corregida, por lo que se adiciona un valor correspondiente a la entalpía molar parcial de mezcla a presión y temperatura constante, la cual según (Martínes de la Cuesta & Rus Martínez, 2004) son expresadas de las siguientes formas:

$$\bar{H}_i = H^o + (\bar{H}_i - H_i^o)_{y_i} = H^o + (\Delta\bar{H})_{M_i} \quad (21)$$

Donde:

$(\Delta\bar{H})_{M_i}$ = entalpía molar parcial de mezcla del componente i, a P y T

H^o = entalpía molar parcial de un compuesto puro, a T

Y adicionando a la ecuación (19) en la (21) se tiene que:

$$H = \sum_i H_i^o y_i + \sum_i (\Delta\bar{H})_{M_i} y_i \quad (22)$$

La cual es llamada entalpía molar de mezcla, corrigiendo los valores en función de la presión y temperatura, brindando mejores resultados en un sistema real. Esta ecuación puede ser aplicada tanto para líquidos y vapores considerando la entalpía molar de un compuesto puro y de mezcla que conforma el sistema.

i.3. Entalpía molar parcial de mezcla

La entalpía molar de mezcla es muy útil para especies puras que se encuentran a temperaturas inferiores a las críticas, pero para corregir esta ecuación se adiciona parámetros de mezclados presentes en una ecuación de estado para corregir este valor. Si se utiliza la ecuación de estado de SR para el cálculo de entalpía, la cual es:

$$(H - H_v^o) = Pv - RT - \int_0^v \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \right] dv \quad (23)$$

Y juntando la ecuación (22) y (23), adicionando el factor acéntrico para formar la ecuación de SRK, integrando se tiene que:

$$H_v = \sum_{i=1}^C (H_i^o y_i) + RT \left[Z_v - 1 - \frac{3A^2}{2B} \ln \left(1 + \frac{BP}{Z_v} \right) \right] \quad (24)$$

Esta ecuación descrita por (Henley & Seader, 1990) puede ser aplicada tanto para gas y como líquido, estableciendo el valor de Z adecuado para cada fase y estableciendo los parámetros de A y B de la siguiente manera:

$$A = \sum_{i=1}^C A_i y_i \quad \text{o} \quad A = \sum_{i=1}^C A_i x_i \quad (25) \quad (26)$$

$$B = \sum_{i=1}^C B_i y_i \quad \text{o} \quad A = \sum_{i=1}^C B_i x_i \quad (27) \quad (28)$$

Para:

$$A_i = \left(\frac{a(T)}{R^2 T^{2.5}} \right)^{0.5} \quad (29)$$

$$B_i = \frac{b_i}{RT} \quad (30)$$

Obteniendo con esos valores la entalpía molar parcial de mezcla en función de la presión y temperatura, corregida a temperaturas cercanas a las críticas.

2.2.2. Otras ecuaciones de estado

a. Ecuación de estado de Beattie-Bridgeman (BB)

La ecuación de Beattie-Bridgeman, es una ecuación de estado propuesta en 1928, la cual consta de cinco constantes obtenidas de forma experimental. Esta ecuación es precisa para densidades de hasta $0.8 \rho_{cr}$ (ρ_{cr} es la densidad de la sustancia en su punto crítico). (Cengel & Boles, 2012) Sus constantes se muestran en la tabla 3, y su expresión está dada de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{a}{\bar{v}^2} \quad (31)$$

Para:

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{\bar{v}}\right) \quad \text{y} \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{v}}\right) \quad (32) \quad (33)$$

Tabla 3.

Constantes para la ecuación de Beattie-Bridgeman y Benedict-Webb-Rubin

a) Cuando P está en kPa, \bar{v} está en m^3/kmol , T en K y $R_u = 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}$, las cinco constantes de la ecuación de Beattie-Bridgeman son:

Gas	A_0	a	B_0	b	c
Aire	131.8441	0.01931	0.04611	-0.001101	4.34×10^4
Argón, Ar	130.7802	0.02328	0.03931	0.0	5.99×10^4
Dióxido de carbono, CO_2	507.2836	0.07132	0.10476	0.07235	6.60×10^5
Helio, He	2.1886	0.05984	0.01400	0.0	40
Hidrógeno, H_2	20.0117	-0.00506	0.02096	-0.04359	504
Nitrógeno, N_2	136.2315	0.02617	0.05046	-0.00691	4.20×10^4
Oxígeno, O_2	151.0857	0.02562	0.04624	0.004208	4.80×10^4

Fuente: Gordon J. Van Wylen y Richard E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, versión sistema inglés/SI, 3a. ed., Nueva York, John Wiley & Sons, 1986, p. 46, tabla 3.3.

b) Cuando P está en kPa, \bar{v} está en m^3/kmol , T está en K y $R_u = 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}$, las ocho constantes de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin son:

Gas	a	A_0	b	B_0	c	C_0	α	γ
n-butano, C_4H_{10}	190.68	1 021.6	0.039998	0.12436	3.205×10^7	1.006×10^8	1.101×10^{-3}	0.0340
Dióxido de carbono, CO_2	13.86	277.30	0.007210	0.04991	1.511×10^6	1.404×10^7	8.470×10^{-5}	0.00539
Monóxido de carbono, CO	3.71	135.87	0.002632	0.05454	1.054×10^5	8.673×10^5	1.350×10^{-4}	0.0060
Metano, CH_4	5.00	187.91	0.003380	0.04260	2.578×10^5	2.286×10^6	1.244×10^{-4}	0.0060
Nitrógeno, N_2	2.54	106.73	0.002328	0.04074	7.379×10^4	8.164×10^5	1.272×10^{-4}	0.0053

Fuente: (Cengel & Boles, 2012)

b. Ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR)

Esta ecuación de estado es una de las más complejas para predecir el comportamiento PvT (Presión, volumen molar y temperatura) y es utilizada especialmente utilizada para hidrocarburos. Esta ecuación es una aplicación de la BB y, para una sustancia en específica, posee ocho constantes ajustables que se muestran en la tabla 3 para cinco compuestos comunes. Esta ecuación es aplicable para sustancias con densidades menores a 2,5 veces la densidad crítica. (Wark Jr. & Richards, 2001) A continuación, se muestra la ecuación:

$$P = \frac{RT}{\bar{v}} + \frac{(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2})}{\bar{v}^2} + \frac{bRT - a}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2}\right) e^{-\frac{\gamma}{\bar{v}^2}} \quad (34)$$

Donde cada parámetro depende de cada compuesto y son obtenidos de la tabla 3 para la ecuación de BWR.

c. Ecuación de estado virial

Las ecuaciones de estado virial son ecuaciones polinómicas que forman una serie de la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{a(T)}{v^2} + \frac{b(T)}{v^3} + \frac{c(T)}{v^4} + \frac{d(T)}{v^5} + \dots \quad (35)$$

Si la presión tiende a cero, todas las ecuaciones de estado deberían reducirse a:

$$PV = zRT \quad (36)$$

Donde $z=1$ y los coeficientes $n(T)$ son funciones de la temperatura y se llaman coeficientes viriales. Estos coeficientes adquieren sus valores de forma experimental o teórica. Esta ecuación sólo es aplicada para fases gaseosas de las sustancias y no para líquidos o vapores húmedos. (Cengel & Boles, 2012)

d. Ecuación de Peng-Robinson (PR)

La ecuación de estado de Peng-Robinson fue desarrollada en 1976 para mejorar los datos del equilibrio líquido-vapor sobre condiciones críticas ya que ésta, introduce un nuevo parámetro llamado factor acéntrico ω , el cual es un número dependiente y característico de cada sustancia pura. (Wark Jr. & Richards, 2001)

Esta ecuación está representada de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (37)$$

Para:

$$\alpha = \left[1 + S \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (38)$$

$$S = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (39)$$

Donde los valores de ω pueden ser encontrados en manuales para cada sustancia.

e. Ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Es una ecuación de estado utilizada para mezclas con componentes no polares, especialmente hidrocarburos parafílicos y olefinas. Esta ecuación surge de la mejora de su predecesora RK debido a que se requería analizar de mejor manera el comportamiento de la fase líquida en comparación a la fase vapor. SRK adiciona un nuevo término a la ecuación estándar de RW, el cual es el factor acéntrico de Pitzer, teniendo una concordancia casi exacta con los datos de presión de vapor de los hidrocarburos puros. (Henley & Seader, 1990)

La modificación de SRK está expresada de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad (40)$$

Donde:

$$\alpha = \left[1 + S \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (41)$$

$$S = 0,480 + 1,5746\omega - 0,176\omega^2 \quad (42)$$

La ecuación de SRK ha aumentado su aceptación en la industria de hidrocarburos y brinda mejores resultados que sus predecesoras (RK y Van der Waals) para la representación del líquido y del vapor, así como el valor de la entalpía en amplios intervalos de temperatura y presión. Su principal error se presenta cuando se evalúa la densidad del líquido, presentando fallas en los resultados.

2.3. Equilibrio líquido-vapor

2.3.1. Introducción al equilibrio líquido-vapor

El equilibrio entre mezclas en diferentes estados (líquido, vapor o sólido) se describe como una condición estática que permanece a recorrer el tiempo, debido a que no ocurre una variación en las propiedades macroscópicas de un sistema

mostrando un equilibrio de todos los potenciales (presión, temperatura o volumen) sin ocasionar cambios de fase. En la práctica de ingeniería los cálculos del equilibrio obtenidos son satisfactorios cuando se conoce los resultados de su aplicación, es decir, si se utiliza correctamente para describir una fase líquido-vapor, líquido-sólido, vapor-sólido, etc. (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

En un sistema aislado en contacto con fases líquidas y vapor alcanza un estado final sin cambio dentro del mismo. La presión, temperatura y composición de las fases logran un valor final fijo, el cual es llamado equilibrio. A nivel molecular estas condiciones no son estáticas ya que las moléculas presentes en dichos estados cambian de posición y de fase gracias a que superan las fuerzas superficiales. Pero si estas velocidades alcanzan un promedio de intercambio en ambas direcciones sin que ocurra transferencia de materia entre ellas, estarán en equilibrio.

a. Regla de fase. Teorema de Duhem

La regla de fase en sistemas que no reaccionan y para un sistema en equilibrio, resulta de la diferencia del número total de variables que caracterizan el estado intensivo del sistema y el número de ecuaciones independientes que se describen al relacionar las variables. En un sistema PVT de N especies químicas y π fases en equilibrio, las variables intensivas de la presión P , temperatura T y fracciones mol de cada fase $N-1$ rigen el sistema de ecuaciones y estiman los grados de libertad de una operación. Para el número de estas variables en la regla es: $2+(N-1) (\pi)$, y las masas de las fases no son variables debido a que no tienen influencia sobre el estado intensivo del sistema. (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

La ecuación que describe la regla de fases es:

$$F = 2 - \pi + N \quad (43)$$

Donde F son los grados de libertad para las ecuaciones de equilibrio.

Estas reglas de fase fueron utilizadas por primera vez por Duhem, donde aplica para sistemas cerrados en equilibrio y donde se fijan los estados extensivos e intensivos del sistema. En el teorema de Duhem se dice que el estado del sistema está

completamente determinado y que las π variables extensivas representadas por los números de moles variables extensivas también interfieren en el número de total de variables. A continuación, se describe la ecuación:

$$2 + (N - 1)\pi + \pi = 2 + N\pi \quad (44)$$

Si el sistema es cerrado y forma cantidades determinadas de especies químicas entonces:

$$(\pi - 1)N + N = \pi N \quad (45)$$

Y la diferencia entre el número de variables y ecuaciones es:

$$2 + N\pi - \pi N = 2 \quad (46)$$

De esta manera el teorema de Duhem dice que:

“Para cualquier sistema cerrado que se forma originalmente por las masas conocidas de especies químicas prescritas, el estado de equilibrio se determina por completo cuando se fijan dos variables independientes cualesquiera”

Y aquellas variables independientes pueden ser intensivas o extensivas.

b. Equilibrio líquido-vapor (ELV)

Se considera que una sustancia (líquido-vapor) se encuentra en equilibrio cuando las dos fases que lo conforman están en coexistencia y su potencial químico es el mismo en todas partes. Para un sistema de dos especies químicas, según la regla de fases, el número de especies es $N=2$ y el número fases es $\pi=3$ y las variables a especificarse son la P, T y la fracción molar de un componente por lo que $F=2-2+2=2$, lo que determina que las dos fases deben ser intensivas.

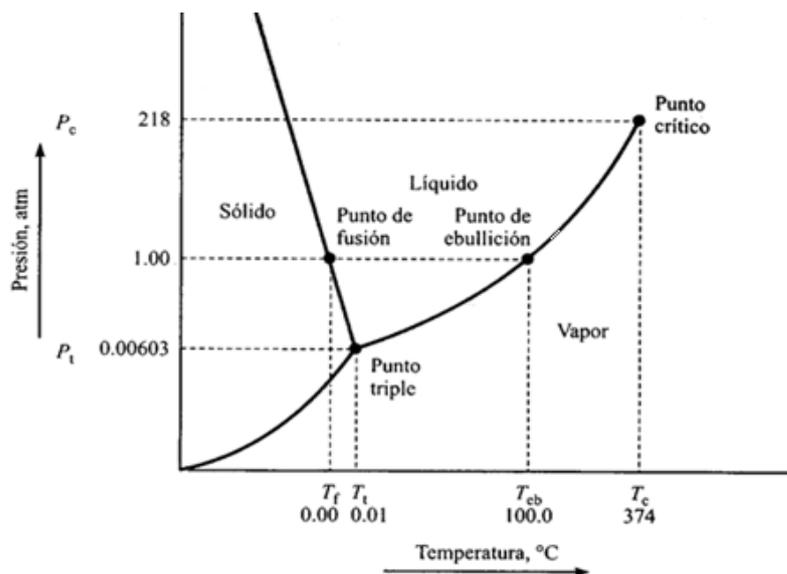


Figura 3. Diagrama de equilibrio para las fases de agua pura
Fuente: (RODAS, 2018)

En la Figura 3, se puede observar las líneas límite entre fases de una sustancia. El punto llamado punto triple, es el lugar donde coexisten las 3 fases; el punto crítico, es el punto en el que vapor se convierte en gas; el punto de ebullición, es donde el líquido comienza a evaporizarse paulatinamente al agregar un gradiente de presión o temperatura; y el punto de fusión, es cuando el líquido comienza a solidificarse. Para la representación de dos fases estas propiedades pueden ser alteradas con el cambio de presión, volumen o temperatura, generando isothermas que describen los puntos en los cuales existen cambios de estado. A continuación, se muestra un diagrama que describe este comportamiento:

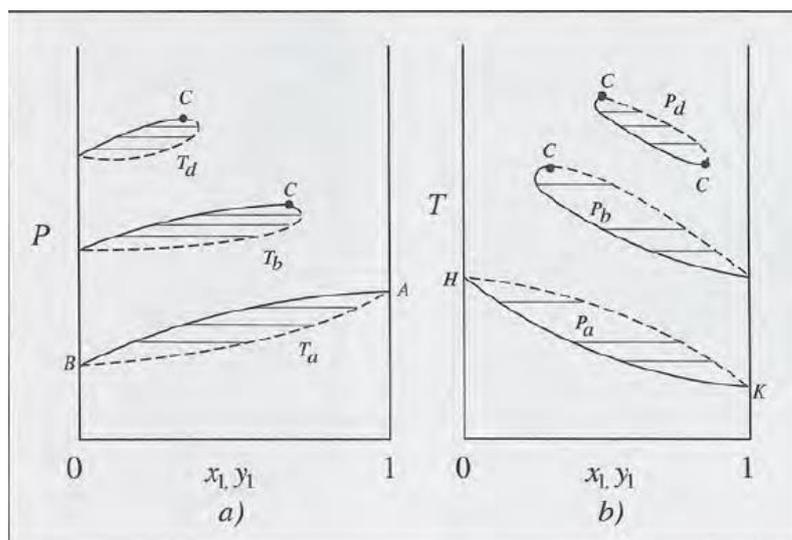


Figura 4. a) Diagrama P x y a diferentes temperaturas y b) diagrama T x y a diferentes presiones

Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

En la Figura 4, se puede evidenciar los puntos donde se alcanza la presión y temperatura crítica (punto C), y además líneas que se desplazan desde la zona de líquido saturado hacia la línea de vapor saturado. Las líneas que se trazan horizontalmente a lo largo de las isothermas de la composición x o y, muestran los puntos de equilibrio entre las fases ya que estas cortan los puntos en los que el vapor y el líquido coexisten. Las líneas cortadas indican la zona de vapor saturado, mientras que las líneas trazadas continuamente con los puntos x, indican la zona de líquido saturado. Al alcanzar la línea superior de vapor saturado (línea A-B), se la denomina punto de burbuja, ya que en esta aparece la primera burbuja en el líquido; y en la línea A-B inferior del líquido saturado comienza a aparecer la primera gota líquida del vapor, la cual es llamada punto de rocío. Estos puntos son muy importantes para determinar la composición exacta en la que el líquido comienza a transformarse a vapor y viceversa.

En los procesos de destilación se realizan a presión constante debido a la poca caída de presión durante el proceso, por lo que la ilustración b) de la Figura 4, representaría una forma adecuada del comportamiento de las fases de un componente.

2.3.2. Cálculo de puntos de rocío y burbuja

a. Ley de Raoult

La ley de Raoult es la primera interpretación que surge para un sistema líquido-vapor en equilibrio. En esta ley existen dos suposiciones iniciales, las cuales son: la fase gas se comporta de forma ideal (no existe interacción molecular y se encuentra en condiciones de presión bajas y temperaturas menores a la crítica), y la fase líquida es una solución ideal (las especies que constituyen el sistema son químicamente semejantes). Su ecuación está dada por:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (47)$$

Para $i=1, 2, \dots, N$

Donde: x_i es la fracción molar de la fase líquida, y_i es la fracción molar de vapor y P_i^{sat} es la presión de vapor de las especies puras i a la temperatura que esté el sistema.

Esta ecuación es útil como modelo para el comportamiento de una solución real. También se ajusta muy aproximadamente a mezclas donde las especies moleculares no son muy distintas en tamaño, pero con la misma naturaleza química, como el tolueno, xileno y benceno.

También, esta ecuación resulta útil para realizar cálculos del ELV de forma simple y como partida para modelos complejos. Esta expresión se aplica para especies con presión de vapor conocida para especies con una fracción mol que se aproxime a la unidad, siempre que la fase vapor sea un gas ideal.

b. Punto de rocío y burbuja

El punto de rocío y burbuja son puntos que representan, matemáticamente, el inicio de la primera burbuja o de la primera gota al aumentar la presión o temperatura de un sistema y es de mucho interés para establecer las combinaciones de variables para problemas de ELV. Existen 4 expresiones para determinar el equilibrio de fase en función de la presión, temperatura y composición del líquido $\{x_i\}$ o del vapor $\{y_i\}$, las cuales son:

- BUBL P: donde se calcula $\{y_i\}$ y P, conociendo las variables $\{x_i\}$ y T.
- DEW P: donde se calcula $\{x_i\}$ y P, conociendo las variables $\{y_i\}$ y T.
- BUBL T: donde se calcula $\{y_i\}$ y T, conociendo las variables $\{x_i\}$ y P.
- DEW T: donde se calcula $\{x_i\}$ y T, conociendo las variables $\{y_i\}$ y P.

Con estos nombres podemos sugerir las cantidades a ser calculadas, especificando la composición de la fase líquida o vapor de acuerdo a la regla de fases donde $F=2$ (presión y composición, o temperatura y composición). Para cálculos de punto de burbuja y rocío en mezcla de forma rigurosa, presenta una funcionalidad compleja, debido a que se debe realizar cálculos iterativos con las EEC hasta llegar a una convergencia que cumpla el equilibrio entre fases.

c. Ley de Henry

La ley de Henry es la primera modificación a la ley de Raoult, la cual sugiere un cambio en la representación del vapor debido a que la especie i requiere un valor de P_i^{sat} a la temperatura de operación, estimando valores por debajo de los puntos críticos. Es por esto que no es apropiado su cálculo cuando la especie posee temperatura crítica menor a la del sistema de aplicación. Un ejemplo de esto se da en un sistema de aire agua, en la que el aire se encuentra a su temperatura crítica mientras que el agua sigue en fase líquida. Estos problemas se pueden solucionar con la ley de Henry, ya que se aplica a presiones bajas para suponer que la fase vapor se comporta como gas ideal y que la especie líquida está presente como una solución diluida en la mezcla. Para establecer la presión parcial de la especie en la fase vapor se relaciona directamente con la fracción molar del líquido, y está representada por:

$$y_i P = x_i \mathcal{H}_i \quad (48)$$

Conocida como la ecuación de Henry en la que \mathcal{H}_i son obtenidos experimentalmente a diferentes intervalos de temperatura. Esta ecuación sugiere un inicio a los cambios y modificación de la ecuación de estado para ELV ya que posteriormente se le adicionarán nuevos parámetros para definir un comportamiento real.

d. Correlaciones del valor K para ELV

El valor de K es la representación de la fase vapor sobre la fase líquida, y está definida por:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (49)$$

Y esta cantidad es útil para determinar la tendencia que existe para formar vapor, ya que, cuando K_i es mayor a la unidad, entonces la especie i posee mayor concentración de vapor, y si es menor a la unidad, entonces la concentración favorece a la fase líquida. Además, este valor tiene gran importancia para los cálculos computacionales, ya que se representa como una restricción o valor de convergencia

para un resultado, debido que este valor multiplicado por cada compuesto que forme la mezcla debe ser igual a uno. Entonces se cumple que:

$$\sum K_i x_i = 1 \quad (50)$$

2.3.3. Equilibrio gamma-phi y phi-phi

a. Formulación gamma-phi para ELV

Estas formulaciones parten de la necesidad de representar el ELV a temperaturas y presiones elevadas, relacionándolas con las ecuaciones de estado para determinar valores de equilibrio cercanos a los puntos críticos.

La formulación gamma-phi plantea a introducción de dos nuevos términos a la ecuación de Raoult (Ec. 23). Se plantea sustancias no ideales en la fase líquida introduciendo los coeficientes de actividad, y una suposición ideal a la fase vapor que se supera introduciendo el coeficiente de fugacidad. El parámetro gamma es función de la temperatura y de la composición de la fase líquida, mientras que el término phi es función de la temperatura y de la composición de la fase gas. Según (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007) las ecuaciones están representadas de la siguiente manera:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (51)$$

Con $i = 1, 2, \dots, N$

Donde: Φ es el coeficiente de fugacidad (phi) para la mezcla y γ es el coeficiente de actividad (gamma) de la fase líquida. Y para:

$$\Phi_i = \exp \frac{B_{ii}(P - P_i^{sat}) + \frac{1}{2} P \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT} \quad (52)$$

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (53)$$

Para los valores de $\delta_{ji} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$ y $\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$, y con $\delta_{ii} = 0$, $\delta_{jj} = 0$, etc.

Y los valores de A, B, C son valores propios de cada sustancia obtenidos de manera experimental, y el valor de B_{jj} son coeficientes viriales obtenidos de la correlación de J. G. Hayden y J. P. O'Connell.

Resulta importante conocer este método ya que permite relacionar los coeficientes viriales con las ecuaciones de equilibrio. Además, estas ecuaciones permiten realizar iteraciones para la búsqueda de los parámetros de BUBL P, DEW P, BUBL T y DEW T. Para establecer las composiciones del gas y del líquido en la mezcla podemos aplicar que:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad \text{y} \quad x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \quad (54) \quad (55)$$

Y al despejar P:

$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} \quad \text{y} \quad P = \frac{1}{\sum_i \Phi_i y_i / \gamma_i P_i^{sat}} \quad (56) \quad (57)$$

Estas ecuaciones son empleadas en un sistema de condiciones que satisfagan a un valor o límite ϵ , el cual es el error máximo que puede expresar una relación antes de su convergencia. A continuación, se citan los algoritmos empleados para el equilibrio gamma-phi en el cálculo de distintas condiciones P o T:

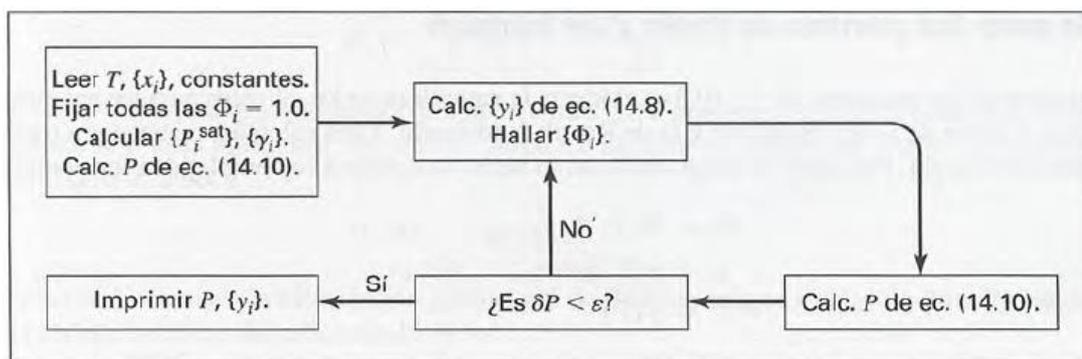


Figura 5. Algoritmo iterativo para el cálculo de BUBL P

Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

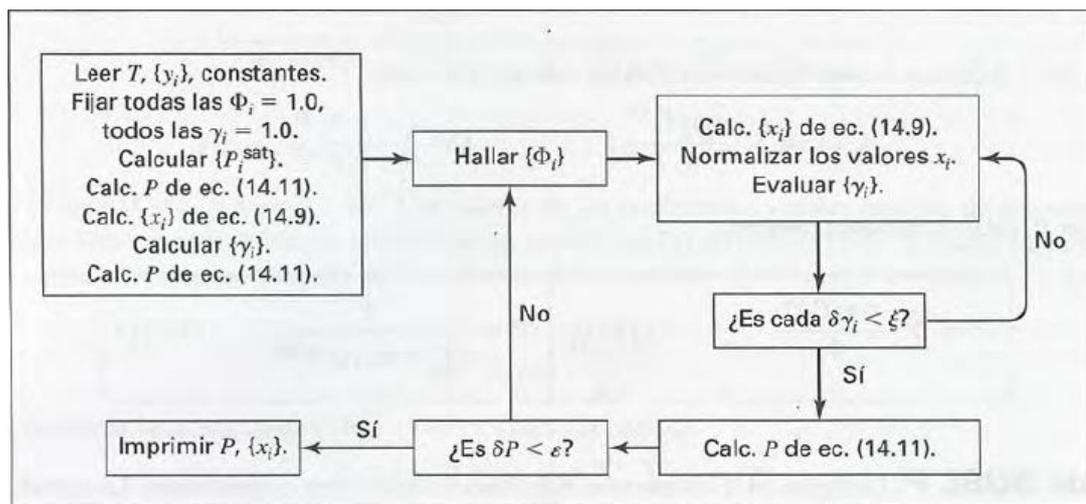


Figura 6. Algoritmo iterativo para el cálculo de DEW P

Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

En los cálculos de BUBL P y DEW P de la Figura 5 y 6, la temperatura es conocida y el valor de P_i^{sat} puede ser calculado de forma inmediata. Mientras que para los cálculos de BUBL T y DEW T se desconoce la temperatura, por lo que requiere una estimación inicial que se puede partir a través de:

$$T = \sum_i x_i T_i^{sat} \quad \text{o} \quad T = \sum_i y_i T_i^{sat} \quad (58)$$

Donde la temperatura de saturación para un compuesto i es:

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \quad (59)$$

Para finalmente establecer la temperatura de la mezcla con:

$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{sat}} - C_j \quad (60)$$

Donde:

$$P_j^{sat} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right) C_j \quad (61)$$

Y j es un compuesto elegido arbitrariamente de la mezcla.

El algoritmo para determinar la temperatura y composición a partir de una presión dada se muestra en las siguientes figuras:

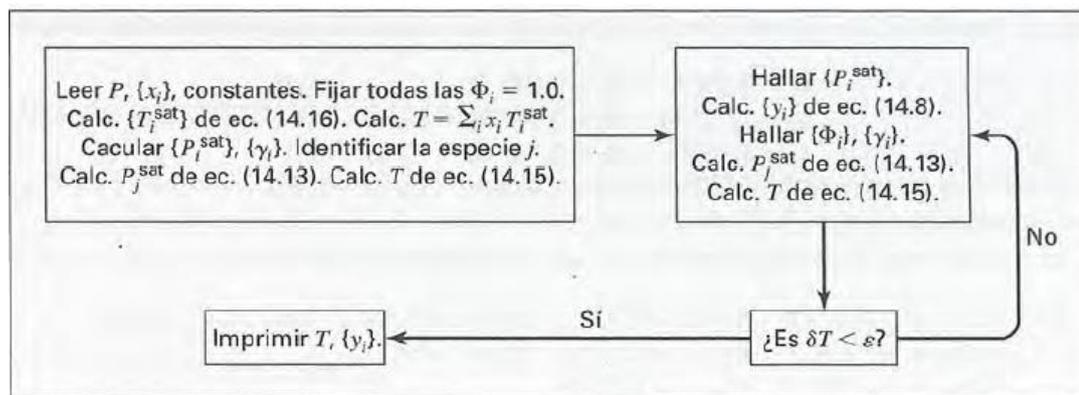


Figura 7. Algoritmo iterativo para el cálculo de BUBL T

Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

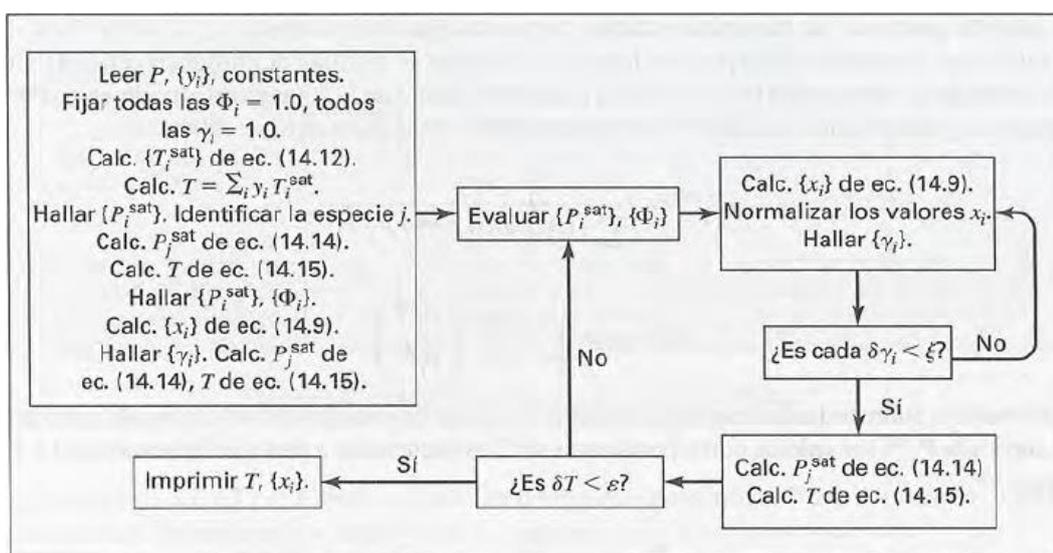


Figura 8. Algoritmo iterativo para el cálculo de DEW T

Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

b. Cálculo del equilibrio phi-phi con ecuaciones de estado cúbicas

Cuando las fases se encuentran a las mismas condiciones de T y P, entonces se hallan en equilibrio y cuando la fugacidad de cada especie es la misma en todas las fases (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007), entonces se encuentran en equilibrio. Para representar esta condición se dice que:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (62)$$

Donde:

\hat{f}_i^v y \hat{f}_i^l son las fugacidades del vapor y líquido respectivamente.

Para $i= 1, 2, \dots, N$. E introduciendo el coeficiente de fugacidad a la ecuación modificada de Raoult (Ec. 23) tenemos que:

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad (63)$$

Para $i= 1, 2, \dots, N$. Donde $\hat{\phi}$ representa el coeficiente de fugacidad molar del líquido y del vapor en cada especie.

c. Presión de vapor de una especie pura

Para realizar los cálculos necesarios y hallar la fugacidad de una sustancia pura, se necesita conocer los valores de su presión de vapor, y además se necesita conocer la presión o temperatura del sistema a partir de una ecuación cúbica de estado, la cual proporciona los valores de V o Z en la fase líquida y gaseosa.

A pesar que la presión de saturación de una especie pura se encuentra a partir de las correlaciones de los parámetros experimentales A , B y C de la ecuación (39) también pueden ser encontradas a partir de correlaciones logarítmicas obtenidas de (Green & Perry, 2008) y dada por la siguiente ecuación:

$$\ln P_i^{sat} = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T^{C_5} \quad (64)$$

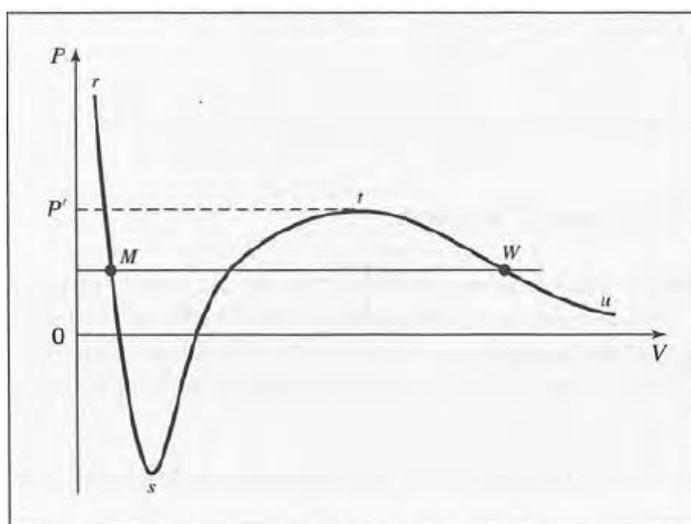


Figura 9. Isoterma para $T < T_c$ en un diagrama PV de una sustancia pura
Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

En la Figura 9, se puede evidenciar los tres puntos obtenidos a partir de una ecuación de estado cúbica brindando los valores de T y $\{x_i\}$. En el punto M se muestra la primera raíz de la ecuación cúbica, la cual representa al líquido saturado, mientras que en el punto W se muestra la raíz del valor más alto que representa al vapor saturado. Antes del punto M, en la pendiente (rs), se puede observar la representación de la fase líquida y en la pendiente (tu) antes y después del punto W, se puede observar la representación de la fase líquida, y un último punto entre (ts) que representa la transición uniforme del líquido al vapor, pero careciendo de significado físico.

Entonces, para establecer estos puntos que me permiten calcular ϕ_i^v y ϕ_i^l se necesita conocer los parámetros de las ecuaciones de estado, las cuales son dependientes de las composiciones que forman la mezcla en estado líquido y vapor, y de la P o T. Las ecuaciones de cálculo para establecer la presión de vapor están dadas por:

Tabla 4.
Ecuaciones de estado para el cálculo de presión de vapor

Las incógnitas de las ecuaciones son: P_i^{sat} , β_i , Z_i^l , Z_i^v , I_i^l , I_i^v , $\ln\phi_i^l$ y $\ln\phi_i^v$

$$\beta_i \equiv \frac{b_i P_i^{sat}}{RT} \quad (65)$$

$$Z_i^l = \beta_i + (Z_i^l + \epsilon\beta_i)(Z_i^l + \sigma\beta_i) \left(\frac{1 + \beta_i - Z_i^l}{q_i\beta_i} \right) \quad (66)$$

$$Z_i^v = 1 + \beta_i - q_i\beta_i \left(\frac{Z_i^v - \beta_i}{(Z_i^v - \epsilon\beta_i)(Z_i^v - \sigma\beta_i)} \right) \quad (67)$$

$$I_i^l = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{Z_i^l - \sigma\beta_i}{Z_i^l - \epsilon\beta_i} \right) \quad I_i^v = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{Z_i^v - \sigma\beta_i}{Z_i^v - \epsilon\beta_i} \right) \quad (68) \quad (69)$$

$$\ln \hat{\phi}_i^l = Z_i^l - 1 - \ln(Z_i^l - \beta_i) - q_i I_i^l \quad (70)$$

$$\ln \hat{\phi}_i^v = Z_i^v - 1 - \ln(Z_i^v - \beta_i) - q_i I_i^v \quad (71)$$

Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

Se procede entonces a realizar iteraciones entre las ecuaciones para establecer un valor de Z para líquido y vapor de una sustancia pura, para finalmente encontrar ϕ_i^v y ϕ_i^l y relacionarlos con sus concentraciones en x o y. Pero para encontrar los

valores de $\hat{\phi}_i^v$ y $\hat{\phi}_i^l$ de mezcla se necesita encontrar los parámetros de mezclado e incluirlos en la ecuación de estado seleccionada.

d. Mezcla en equilibrio líquido-vapor (EVL)

Al ser necesario la evaluación de ecuaciones para una mezcla, se procede a realizar los mismos segmentos de cálculos para una especie pura, pero con parámetros de interacción de mezcla, debido a que están sometidas las sustancias a condiciones físicas de los otros componentes se necesita relacionarlos en la ecuación de estado y obtener las raíces de representación del líquido y vapor.

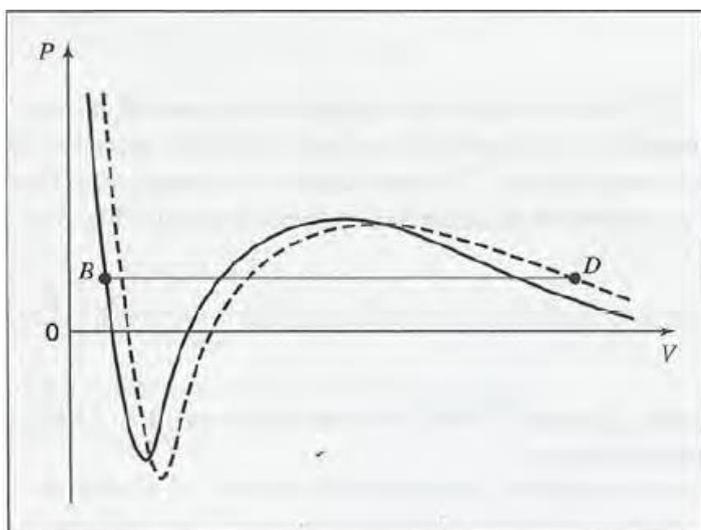


Figura 10. Isotermas PV a una mista T de mezcla
Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

La línea continua de la figura 10 corresponde a la fase líquida, mientras que la línea discontinua corresponde a la fase vapor. El punto B representa el punto de burbuja de la mezcla líquida, mientras que el punto D representa el punto de rocío de la mezcla vapor. Estos puntos chocan sobre una línea recta la cual establece los valores que relacionan las fases en la que se encuentra la mezcla.

Debido a que ninguna teoría indica la forma en la que los parámetros de estado dependen de la composición, se han realizado reglas de mezclado para los parámetros de las especies puras. Primero se establecen las ecuaciones necesarias para encontrar

los valores de Z para una mezcla y con los parámetros de la ecuación de estado seleccionada, donde según (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007) se tiene que:

Líquido:

$$Z^l = B^l + (Z^l + \epsilon B^l)(Z^l + \sigma B^l) \left(\frac{1+B^l-Z^l}{q^l B^l} \right) \quad (72)$$

Vapor:

$$Z^v = 1 + B^v + q^v B^v \left(\frac{Z^v - B^v}{(Z^v + \epsilon B^v)(Z^v + \sigma B^v)} \right) \quad (73)$$

Donde:

$$B^{v,l} = \frac{b^{v,l} P}{RT} \quad y \quad q^{v,l} = \frac{a^{v,l}}{b^{v,l} RT} \quad (74) \quad (75)$$

Y los parámetros de a y b del líquido o vapor están dados por las reglas de mezclado de Newton:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad y \quad a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (76) \quad (77)$$

Con $a_{ij} = a_{ji}$ y dadas por

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} \quad (78)$$

Obtenido los valores de Z para líquido y vapor se procede a calcular $\hat{\phi}_i^v$ y $\hat{\phi}_i^l$ dada por la ecuación:

$$\ln \hat{\phi}_i^{l,v} = \frac{b_i}{b} (Z^{l,v} - 1) - \ln(Z^{l,v} - \beta^{l,v}) - \bar{q}_i^{l,v} I^{l,v} \quad (79)$$

Donde \bar{q}_i para líquido o vapor está dada por:

$$\bar{q}_i^{l,v} = q^{l,v} \left(1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \quad (80)$$

Para:

$$\bar{a}_i = \left[\frac{d(a_i)}{dx_i} \right]_{T,nj} \quad o \quad \bar{a}_i = \left[\frac{d(a_i)}{dy_i} \right]_{T,nj} \quad (81) \quad (82)$$

Y los parámetros de la ecuación de estado cúbica están dados por:

$$a_i(T) = \psi \frac{\alpha(T_{ci})R^2T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (83)$$

$$b_i = \Omega \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (84)$$

$$\beta_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (85)$$

Donde T_{ci} y P_{ci} es la temperatura crítica y presión crítica del componente i , respectivamente.

Utilizando estas ecuaciones, se pueden realizar las aproximaciones necesarias para el desarrollo del algoritmo que determine x o y con P o T . A continuación, se presenta el algoritmo para encontrar BUBL P con ecuaciones de estado cúbicas:

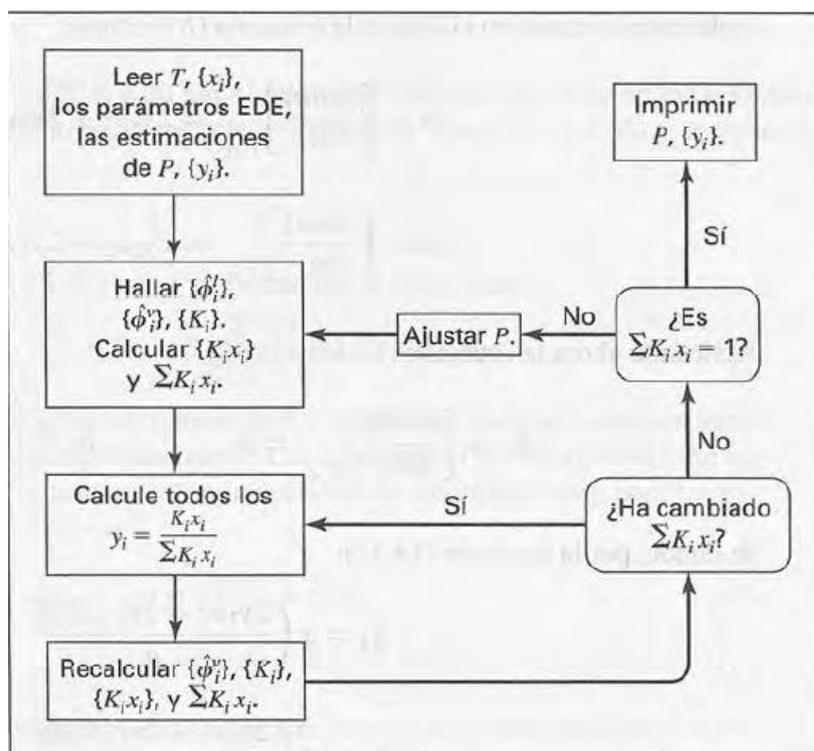


Figura 11. Algoritmo de cálculo de BUBL P a partir de una ecuación de estado cúbica

Fuente: (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

Con el algoritmo presentado en la Figura 11, se puede entonces encontrar las composiciones deseadas hasta converger a una respuesta satisfactoria del sistema y ser aplicada para procesos de separación, extracción o desorción.

2.4. Destilación

2.4.1. Conceptos generales

La destilación es la operación unitaria que permite separar compuestos de una mezcla mediante la vaporización y condensación de cada componente del sistema, aprovechando la diferencia de puntos de ebullición que existe entre cada sustancia. Debido a que el punto de ebullición de un compuesto varía entre otra se aprovecha esta diferencia para separar los compuestos por cambios de presión y temperatura en función de la masa o el volumen. (Treybal, 1988)

En procesos industriales, la destilación es un proceso en el cual se calienta una mezcla líquida hasta que sus componentes más volátiles pasen a una fase de vapor, para posteriormente enfriarlo y recuperar los componentes separados mediante una condensación. La destilación pretende separar una mezcla de distintos componentes aprovechando la diferencia de volatilidad que poseen los mismos, o simplemente, purificar un determinado compuesto.

Si la diferencia de volatilidad que existe entre los componentes es grande, se puede realizar una separación sin mayores dificultades, pero cuando los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla son muy cercanos entre sí, se realiza una separación fraccionada, en la cual se divide la columna de destilación en platos para recoger el producto deseado de cualquier etapa.

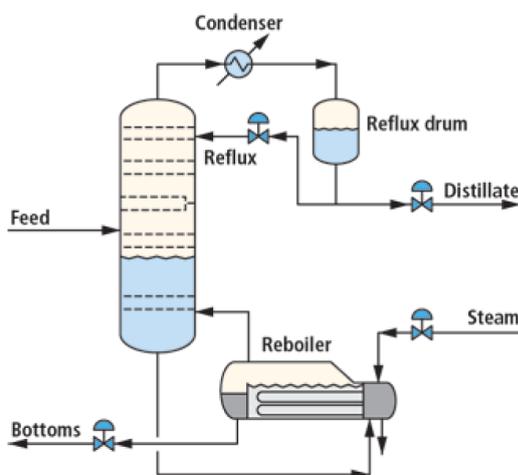


Figura 12. Sistema común de una columna de destilación fraccionada
Fuente: (Chero, 2014)

a. Tipos de destilación

En una mezcla simple de dos componentes homogéneos, los factores físicos de dichas sustancias son perturbados entre sí, debido a que el punto de ebullición de una mezcla compuesta por la mitad de un componente y la mitad del otro, alcanzará un valor entre los puntos de ebullición de las sustancias puras, y su grado de separación dependerá de la presión de vapor a una temperatura dada. Esta relación fue descrita por vez primera por el químico francés François Marie Raoult y en la actualidad conocida como ley de Raoult. La destilación presenta un proceso continuo de equilibrio en etapas separadas y que además interfieren nuevos criterios para establecer los valores de destilación. Para comprender mejor al proceso de destilación, se mencionan algunos tipos de operaciones de separación por destilación.

a.1. Destilación simple

La destilación simple es utilizada en mezclas líquidas que contengan una sustancia volátil, o bien, si existen dos sustancias volátiles separadas por al menos 80 °C de su punto de ebullición. El resultado de esta destilación es un producto con una concentración mayor de la sustancia más volátil que el resto.

a.2. Destilación simple a presión atmosférica

La destilación a presión atmosférica es una operación que se realiza a una presión igual a la ambiental o de la región en la que se realice el trabajo. Su principal uso se da cuando la temperatura del punto de ebullición del compuesto más volátil se encuentra por debajo de la temperatura de descomposición química. Esta destilación se emplea cuando las sustancias a separar presentan puntos de ebullición por debajo de los 500 °C o 400°C ya que, a partir de ese punto, la cantidad de energía necesaria para alimentar el sistema se incrementa, lo que aumentaría los costos de producción.

a.3. Destilación simple a presión reducida

La destilación a presión reducida o al vacío consiste en eliminar el aire de la recámara de la torre de destilación con la finalidad disminuir la presión de trabajo, y con ello, reducir el punto de ebullición del componente más pesado que se pretende separar. Debido a que la presión es directamente proporcional a la temperatura, si se reduce la presión de trabajo, entonces se estará reduciendo la temperatura o el calor necesario para separar un componente. Esta destilación es utilizada cuando el punto de ebullición del compuesto a purificar es superior a la temperatura de descomposición química del producto.

a.4. Destilación fraccionada

La destilación fraccionada se utiliza cuando una mezcla de líquidos alimentados a la torre contiene sustancias volátiles con intervalos de punto de ebullición bajo los 80 °C, y que cada componente posee su presión de vapor a la cual cambia su estado o fase. Al calentar una mezcla que contiene diferentes compuestos con presiones de vapor similares, los puntos de separación de torre o platos se enriquecen los flujos líquidos que retornan a la torre de la zona de enriquecimiento debido a la presencia del componente más volátil, aprovechando estas etapas para separar de forma fraccionada.

Esta operación puede ser realizada a presión atmosférica o al vacío, y su principal uso es en la industria del petróleo, ya que, al existir una mezcla de varios componentes volátiles semejantes, se necesita una separación fraccionada para obtener los diferentes productos del crudo.

a.5. Destilación por arrastre de vapor

La destilación por arrastre de vapor es utilizada en la purificación o en el aislamiento de componentes con puntos de ebullición muy elevados, empleando una destilación a baja temperatura (por debajo de los 100 °C). Esta destilación resulta útil

cuando las sustancias poseen puntos de ebullición superiores a los 100 °C, debido a que se descomponen antes o al alcanzar la temperatura de su punto de ebullición.

Este proceso permite separar sustancias insolubles entre sí y otros componentes ligeramente volátiles de otros no volátiles. Consiste en adicionar exceso de agua a la mezcla que se desea separar para que el componente de mayor volatilidad sea recuperado con el agua similar a un proceso de extracción líquido-vapor.

2.4.2. Balance de masa y energía de una columna de destilación fraccionada

En una columna de destilación se realizan balances de múltiples etapas en contra corriente, en donde el líquido que baja por la torre entra en contacto con el vapor que sube por la misma generando un equilibrio en cada etapa. Cada etapa está representada por un plato, el cual posee sus propias entradas y salidas de líquidos y vapores, así como sus entalpías y calores.

Para un balance adecuado de masa y energía, la torre es seccionada en tres zonas principales, las cuales son: zona de rectificación o enriquecimiento, zona de agotamiento y plato de alimentación como se muestra en la figura:

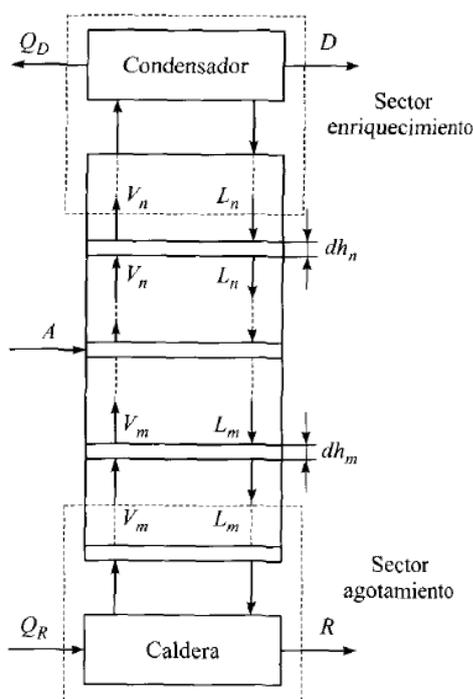


Figura 13. Columna de destilación seccionada por platos
Fuente: (Martínez de la Cuesta & Rus Martínez, 2004)

La torre de destilación de la Figura 13, presenta flujos de líquidos L y vapores V que entran y salen constantemente hasta alcanzar un equilibrio. Estos flujos poseen una determinada cantidad de energía y fracciones de los componentes de la mezcla destilada. Para un balance de masa y de energía propuesto por (Treybal, 1988) estas etapas pueden seccionarse de la siguiente manera:

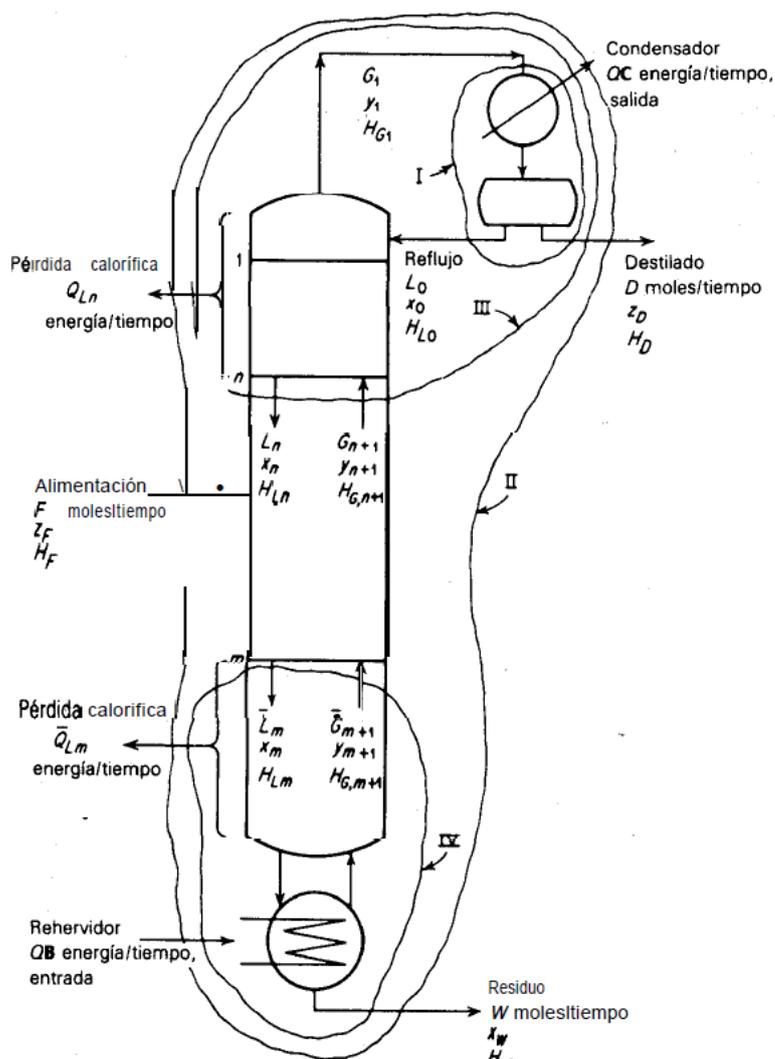


Figura 14. Balances de masa y energía de una columna de destilación fraccionada

Fuente: (Treybal, 1988)

Y las ecuaciones para cada sección de la figura 14 se tiene:

Sector I

Balance de materia general:

$$G_1 = L_0 + D \quad (86)$$

Si $L_0 = RD$, entonces

$$G_1 = D(1 + R) \quad (87)$$

Donde R es la razón de reflujo para el líquido que reingresa a la columna

Balance de materia por componente:

$$G_1 y_1 = L_0 x_0 + D x_D \quad (88)$$

Si se trabaja con un condensador total donde $x_0 = x_D$ entonces:

$$G_1 y_1 = x_D (L_0 D) \quad (89)$$

Balance de energía:

$$G_1 H_{v1} = Q_c + L_0 H_{L0} + D H_D \quad (90)$$

Y combinando las ecuaciones anteriores tenemos que:

$$Q_c = D[(R + 1)H_{v1} - R H_{L0} - H_D] \quad (91)$$

Sector II

Balance de materia general:

$$F = D + W \quad (92)$$

Balance de materia por componente:

$$F x_F = D x_D + W x_w \quad (93)$$

Balance de energía:

$$Q_B + F H_F = D H_D + W H_W + Q_c + Q_L \quad (94)$$

Donde Q_L está dado por:

$$Q_L = \sum \bar{Q}_{Lm} + \bar{Q}_{Ln} \quad (95)$$

Sector III

Balance de materia general:

$$G_{n+1} = L_n + D \quad (96)$$

Balance de materia por componente:

$$G_{n+1}y_{n+1} = L_nx_n + Dx_D \quad (97)$$

Balance de energía:

$$G_{n+1}H_{Gn+1} = Qc + L_nH_{Ln} + DH_D \quad (98)$$

Sector IV

Balance de materia general:

$$\bar{L}_m = \bar{G}_{m+1} + W \quad (99)$$

Balance de materia por componente:

$$\bar{L}_mx_m = \bar{G}_{m+1}y_{m+1} + Wx_w \quad (100)$$

Balance de energía:

$$\bar{L}_mH_{Lm} = Q_B + \bar{G}_{m+1}H_{Gm+1} + WH_w \quad (101)$$

2.4.3. Métodos aproximados

Los métodos aproximados para la destilación multicomponente se establecen debido a la complejidad que existe en relacionar las ecuaciones que interfieren en cada especie. Para la resolución de estos cálculos, usualmente se utilizaban algoritmos computacionales que ayudaban a establecer las repuestas de un sistema complejo. Ahora se puede estimar con cierta precisión el número de etapas y el reflujo necesario para el diseño de una columna de destilación fraccionada. Los métodos aproximados constan principalmente de métodos gráficos o con estimaciones que suponen comportamiento ideal o soluciones ideales con volatilidades constantes. A continuación, se presentan algunos métodos aproximados.

a. Método de Fenske, Underwood y Gilliland (FUG)

Desarrollado para mezclas multicomponente, es uno de los más conocidos y utilizados debido a la facilidad de su cálculo con ecuaciones lineales. Este método está conformado por ecuaciones de Fenske que establece el reflujo total, la ecuación de Underwood que calcula el reflujo mínimo y la correlación de Gilliland que analiza el desempeño de las torres reales en condiciones de reflujo mínimo y total para proporcionar el número de etapas reales, así como el reflujo real de la torre. (Martínez de la Cuesta & Rus Martínez, 2004)

En este método se presenta un algoritmo de resolución el que se especifica la alimentación, distribución de los componentes livianos y pesados, para posteriormente establecer la distribución de los componentes a lo largo de la columna, la presión de la columna y los equilibrios de cada etapa. Posterior a ello se calcula el reflujo mínimo a infinito número de etapas hasta determinar el número de etapas dadas por el reflujo mínimo.

b. Método gráfico de McCabe-Thiele

Este método es utilizado para una separación de componentes binarios mediante el trazo un gráfico de etapas de equilibrio como se muestra en la figura 15. En este diagrama se representa el equilibrio de fases del sistema x-y y pendientes que describen las zonas de enriquecimiento y agotamiento. Este método posee las siguientes suposiciones:

- Utilizado para mezclas binarias.
- Flujo de vapor y líquido a lo largo de la columna permanece constante.
- Caída de presión despreciable a lo largo de la columna.
- Pocos números de platos.

Para este método, la alimentación requerida posee gran importancia ya que se debe especificar la condición térmica de la misma, ya que puede ser vapor saturado, líquido

saturado, líquido sub enfriado, etc. Además, este método es la base para el método de Ponchon-Savarit ya que, en este método, se establece que los flujos de líquido y vapor a lo largo de la torre ya no son constantes y se calculan mediante balances entálpicos en gráficos H-x, y.

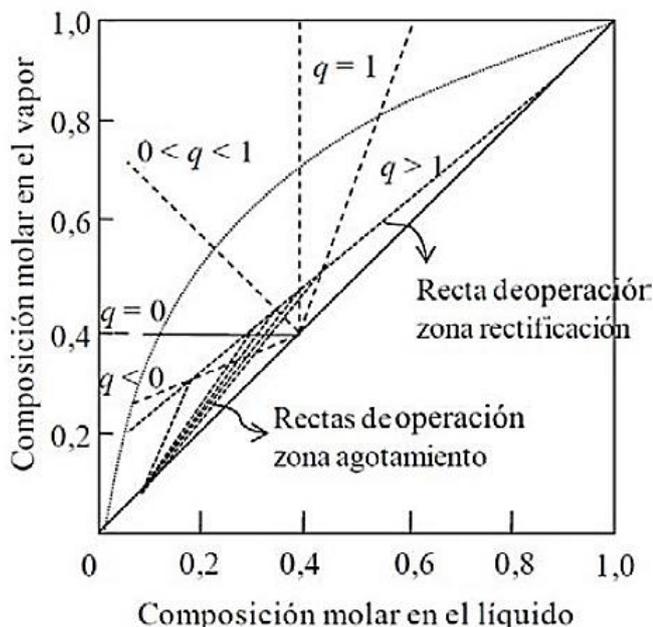


Figura 15. Representación gráfica del método de McCabe-Thiele con influencia de q de alimentación

Fuente: (Asuaje, 2009)

c. Ecuación de Smoker

En 1938 se propuso una solución analítica a los balances de equilibrio con volatilidad constante. Este método realizado por Smoker permite cálculos rápidos, pero aproximados, del número de etapas para una separación binaria con volatilidades relativas cercanas a 1. Este método implica una serie de ecuaciones en las que se establece las condiciones iniciales de alimentación y de destilado para su resolución. (Díaz Manzo, 2015)

Estos métodos poseen una aplicación variada y son buenos para hacer cálculos rápidos, pero para el diseño de una columna de destilación multicomponente de comportamiento real, se establecen métodos rigurosos en los que se emplean interacciones de resolución numérica hasta satisfacer la condición del sistema, estos van a ser analizados a continuación.

2.4.4. Métodos rigurosos

Los métodos rigurosos establecen el diseño final para un equipo de separación múltiple de compuestos multicomponentes, con la finalidad de encontrar las temperaturas, presiones, flujos y composiciones en cada etapa. Esto se logra mediante la resolución simultánea de los balances de masa y energía con relación al equilibrio en cada etapa. Estas relaciones algebraicas usualmente son ecuaciones no lineales en las que la resolución resulta compleja y a lo largo del tiempo se han establecido nuevos métodos para alcanzar su resolución. La ayuda de softwares y programas especializados han aportado en gran medida la resolución de estos problemas, y en la actualidad muchos de estos métodos son utilizados en simuladores de procesos químicos. A continuación, se presentan los principales métodos rigurosos.

a. Método de punto de burbuja de Wang-Henke

Este método plantea un sistema de ecuaciones MESH (ecuaciones compuestas por balance de materia, balance de energía, equilibrio y fracciones máscas o molares) para solucionar el fraccionamiento en cascada de una columna de destilación. Este método fue propuesto por Wang y Henke en la cual se parte con variables de tanteo que son ajustadas consecutivamente por cálculos iterativos. Este método permite conocer la temperatura de cada etapa, los flujos de vapor y líquido, las composiciones de cada flujo y entalpías de cada etapa debido a que estos son corregidos iterativamente mediante el uso de las ecuaciones de punto de burbuja (BP). (Díaz Manzo, 2015)

Las condiciones necesarias para el desarrollo de este algoritmo son:

- Composiciones del flujo de entrada.
- Presión y temperatura del flujo de entrada.
- Cantidad de destilado.
- Número de etapas.
- Plato de alimentación.

- Presión del sistema.
- Relación de reflujo.

Una vez establecidas estas variables, se puede comenzar el desarrollo del algoritmo y calcular los parámetros de cada etapa. A continuación, se presenta el algoritmo de Wang-Henke.

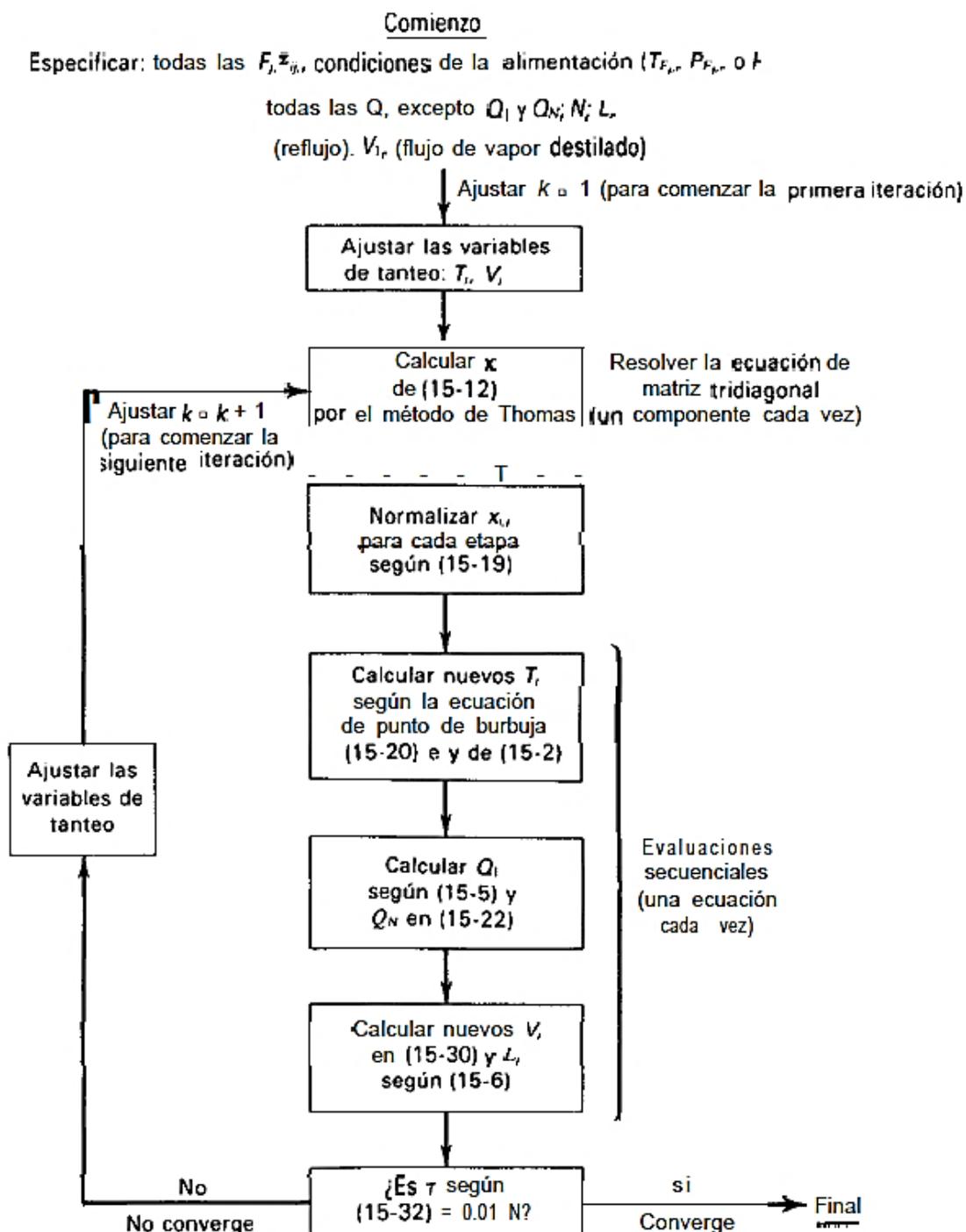


Figura 16. Algoritmo del método BP de Wang-Henke para destilación

Fuente: (Henley & Seader, 1990)

El algoritmo de la Figura 16, comienza estableciendo valores supuestos de temperatura y flujos de líquido y vapor a lo largo de la columna. Posterior a ello, se realiza un balance general de masa para establecer la cantidad de fondo de la columna. Una vez realizado los cálculos preliminares se utilizan las ecuaciones propuestas por Thomas, el cual presenta las ecuaciones de balance de materia distribuidos a lo largo de una matriz trigonal que determina las composiciones en cada etapa. A continuación, se presentan las ecuaciones planteadas por (Henley & Seader, 1990) para determinar las primeras composiciones de cada etapa de una columna de destilación en contracorriente:

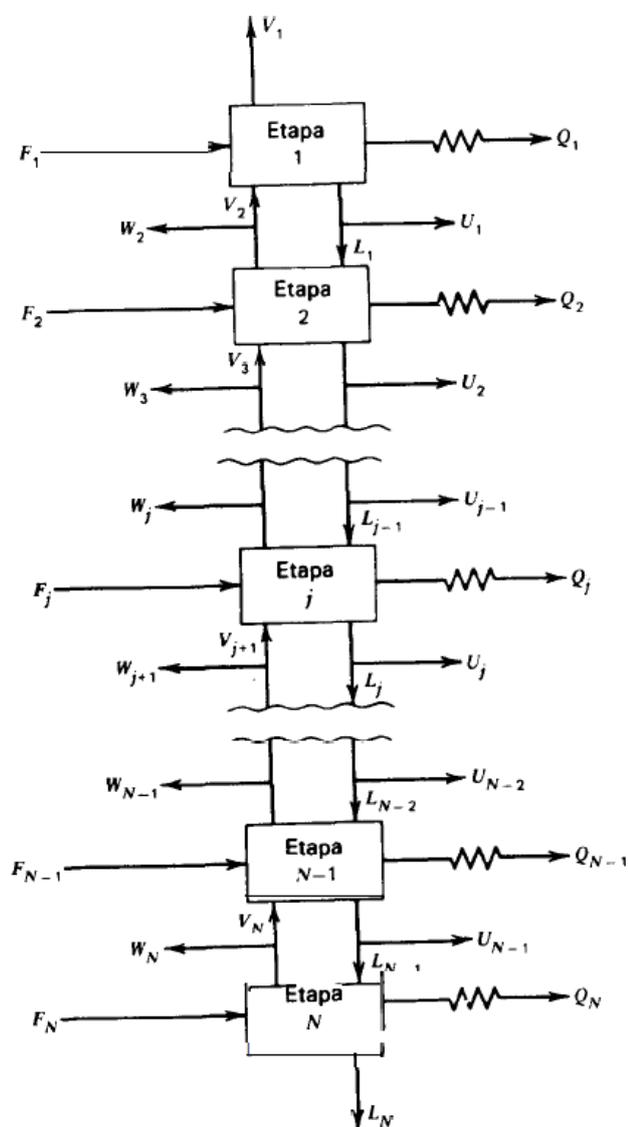


Figura 17. Diseño multietapas en cascada de una columna de destilación

Fuente: (Henley & Seader, 1990)

Se obtiene que, para el componente i de la etapa j :

$$A_i x_{ij-1} + B_j x_{ij} + C_j x_{ij+1} = D_j \quad (102)$$

Para:

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \quad 2 \leq j \leq N \quad (103)$$

$$B_j = -[V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - W_m - U_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j)K_{ij}] \quad 1 \leq j \leq N \quad (104)$$

$$C_j = V_{j+1}K_{ij+1} \quad 1 \leq j \leq N-1 \quad (105)$$

$$D_j = -F_j z_{ij} \quad 1 \leq j \leq N \quad (106)$$

Con $x_{i0} = 0$, $V_{N+1} = 0$, $W_1 = 0$ y $U_N = 0$. Una vez resultas las ecuaciones se puede estimar los primeros valores de x_{ij} , donde:

$$x_{ij} = q_j - p_j x_{ij+1} \quad (107)$$

Para:

$$p_j = \frac{C_j}{B_j - A_j p_{j-1}} \quad (108)$$

$$q_j = \frac{D_j - A_j q_{j-1}}{B_j - A_j p_{j-1}} \quad (109)$$

Con $x_{iN} = q_N$ y $x_{ij-1} = q_{j-1} - p_{j-1} x_{ij} = r_{j-1}$

Una vez obtenido el valor de las primeras x_{ij} los resultados se normalizan para cumplir que $\sum_{j=1}^N K_{ij} x_{ij} = 1$ y proceder a calcular las T en cada etapa j mediante el cálculo iterativo de BUBL T .

Establecidos estos cálculos se procede a calcular el valor de Q_N y Q_1 por medio de:

$$Q_N = \sum_{j=1}^N (F_j H_{Fj} - W_j H_{Vj} - U_j H_{Lj}) - \sum_{j=1}^{N-1} Q_j - V_1 H_{V1} - L_N H_{LN} \quad (110)$$

Donde: H_V , H_L y H_F son calculadas mediante ecuación de estado y los valores obtenidos de x_{ij} , y_{ij} y T , para posteriormente calcular el flujo de vapor de cada etapa.

$$V_j = \frac{\gamma_{j-1} - \alpha_{j-1} V_{j-1}}{\beta_{j-1}} \quad (111)$$

Donde:

$$\alpha_j V_j + \beta_j V_{j+1} = \gamma_j \quad (112)$$

Con:

$$\alpha_j = H_{L_{j-1}} - H_{V_j} \quad (113)$$

$$\beta_j = H_{V_{j+1}} - H_{L_j} \quad (114)$$

$$\gamma_j = \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m)(H_{L_j} - H_{L_{j-1}}) + F_j(H_{L_j} - H_{F_j}) + W_j(H_{V_j} - H_{L_j}) + Q_j \quad (115)$$

Y los valores de L_j mediante simples balances de masa. Una vez obtenido estos datos, comienza un proceso para recalculer los valores supuestos inicialmente, hasta alcanzar una convergencia. Un nuevo conjunto de V_j es calculado mediante el siguiente método de convergencia:

$$\mathcal{T} = \sum_{j=1}^N [T_j^k - T_j^{k-1}]^2 \leq 0.01 \quad (116)$$

Terminando con el algoritmo cuando se cumpla la condición de convergencia, que para la ecuación (116) se encuentra establecida al 1%.

b. Método de corrección simultánea (Naphtali-Sandholm)

Este método de punto de burbuja presenta problemas de convergencia cuando se trabajan con mezclas de comportamiento no ideal. En 1971 Naphtali y Sandholm propusieron un método basado en el método de Newton-Raphson, en las que se agrupan las ecuaciones MESH de acuerdo a la localización. Resulta importante este

método cuando el número de etapas es elevado y posee pocos componentes. (Díaz Manzo, 2015)

Este método utiliza el modelo de equilibrio de BP para resolver ecuaciones MESH de $N(2C+1)$ ecuaciones eliminando $2N$ variables al combinar las sumatorias de las fracciones mol por cada plato. Este método también es utilizado para procesos de absorción debido a su amplitud de resolución de ecuaciones.

c. Método Inside-Out (Boston-Sullivan)

Este método plantea un algoritmo que disminuye el tiempo empleado para el cálculo de las propiedades termodinámicas utilizados para calcular el punto de burbuja por corrección sucesiva, ya que utiliza correcciones sucesivas de 2 ciclos en los cuales se utiliza en métodos simples o aproximado, y en otras ocasiones en métodos riguroso con menor número de iteraciones. Las ecuaciones MESH son calculadas en un ciclo interno con métodos aproximados, y los parámetros del método corto son calculados en un ciclo externo mediante procedimientos rigurosos. Las variables del ciclo externo son métodos aproximados y las del ciclo interno son relaciones con los factores de desorción. Este método utiliza volatilidades relativas denominadas por la sigla K, las entalpías de vaporización, flujos de líquido y vapor, y factores de desorción en cada etapa.

2.4.5. Especificaciones para una columna de destilación

Las columnas de destilación son consideradas como contenedores verticales cilíndricos en las cuales el gas y líquido entran en contacto sobre platos o válvulas para aumentar la transferencia de masa al momento de la separación. Las columnas fraccionadas se encuentran separadas por etapas, las cuales son definidos por los platos teóricos necesarios para alcanzar la destilación, y estas pueden limitar la cantidad máxima y mínima que se requiere de líquido o vapor para pasar a lo largo de la columna durante un determinado intervalo de tiempo. Al considerar el número de

etapas y los tipos de platos empleados en la columna se puede establecer los parámetros necesarios para diseñar la columna y poder especificar su altura o diámetro.

Durante la separación en la columna, el líquido que fluye desde la parte superior entra en contacto con el gas que se eleva de la parte inferior, provocando cambios en las condiciones mecánicas y químicas de la columna alterando la separación. El líquido baja a través de unos conductos verticales cerca de los platos y el gas asciende por los orificios de dichos platos como se muestra en la siguiente figura:

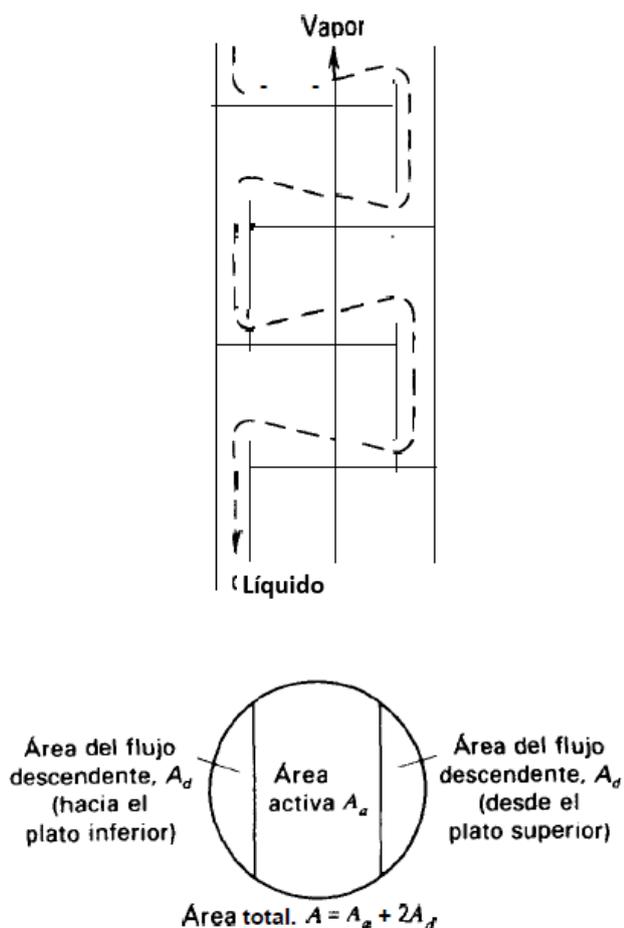


Figura 18. Dirección de flujo gas y líquido a través de la una columna de platos perforados

Fuente: (Henley & Seader, 1990)

En la figura 18 muestra el flujo de vapor que sube verticalmente a través de la columna, mientras que el líquido desciende por vertederos hacia la parte inferior de la columna. En cada piso o etapa, se muestra el plato en el que ocurre el contacto de estas dos fases, en este se muestra el área activa de contacto y el área total considerando los

vertederos para el líquido. El grado de separación de un compuesto dependerá de la cantidad de platos presentes en la columna y la eficacia que presente en dichas etapas.

Dentro de este proceso el área total activa determinará la capacidad de líquido y vapor permitida en cada etapa puesto que si el flujo de vapor que asciende por la columna es mayor al flujo del líquido podría formar espumas, las cuales provocan turbulencia disminuyendo la transferencia de masa; y si la cantidad de líquido que desciende en la columna es mayor a la del vapor podría formar lloriqueo, el cual hace que gotas de líquido pasen a través de los orificios disminuyendo la eficiencia de cada etapa. Debido a que estos problemas figuran dentro de la parte química de los compuestos, existen problemas mecánicos que pueden influir directamente al cuerpo de la torre. La caída de presión es uno de estos problemas, ya que puede formar inundación dentro de la columna forzando al líquido a aumentar su velocidad e incrementado su cantidad, lo cual podría llenar rápidamente de líquido todo el plato disminuyendo la eficiencia ya que el flujo de gas sería casi nulo. (Treybal, 1988)

a. Platos para contacto líquido-vapor

Los platos perforados, así como los de barboteo y válvulas son los tipos de platos de mayor uso dentro de la industria y comúnmente utilizados debido a su bajo costo y relativamente alta eficiencia en procesos de separación de hidrocarburos. Estos platos son construidos de diferentes materiales ya que dependerá de las propiedades químicas de los compuestos a separar, como corrosión, polaridad o reactividad. La mayoría de platos son fabricados de acero debido a su bajo costo y si se desea se pueden agregar aleaciones especiales. Los platos están sujetos firmemente a la columna considerando factores térmicos para evitar dilatación térmica y poseen orificios para ingreso de equipo de limpieza o reposición de plato. (Treybal, 1988)

El espaciado entre cada plato está determinado por el costo de mantenimiento y construcción de la columna y está dado empíricamente según el tipo de compuesto a destilar. Además, este espaciado dependerá del punto de inundación y arrastre de líquido en el gas. El número de platos y el espaciado seleccionado para el proceso

decidirá la altura óptima de la torre y el plato seleccionado establecerá los parámetros necesarios para cálculo en el diámetro de la torre.

b. Diámetro de una columna

Para establecer el diámetro de una columna es necesario conocer el flujo de vapor y líquido en cada etapa, ya que esta determinará el flujo máximo para evitar inundación. Puesto que el líquido no debe retenerse en cada etapa y no debe ser arrastrado por el vapor, Souders y Brown realizaron una correlación con diez columnas comerciales de platos para evitar la inundación, descrita por (Seider, Seader, Lewin, & Widagdo, 2009) en las siguientes ecuaciones:

$$U_f = C \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V} \right)^{0.5} \quad (117)$$

Donde:

U_f = velocidad de inundación, [ft/s]

ρ_L = densidad del líquido, [lb/ft³]

ρ_V = densidad del vapor, [lb/ft³]

Para determinar C se debe fijar el espaciado entre platos que se desea diseñar, siendo de 24 pulgadas el espacio entre platos más utilizados. Además, se establece una relación entre tensión superficial del líquido, factor de espuma, densidades y flujos de líquido y vapor. Esta relación se establece en la siguiente ecuación:

$$C = F_{ST} F_F F_{HA} C_F \quad (118)$$

Donde:

F_{ST} = factor de tensión superficial

F_F = factor de espuma

$F_{HA} = 1$ para $A_h/A_a \geq 0.1$ y $5(A_h/A_a) + 0.5$ para $0.06 \leq A_h/A_a \leq 0.1$

Y el coeficiente C_F se determina según el espaciado entre platos y utilizando el vapor de F_{LV} el cual se presenta en la figura 19:

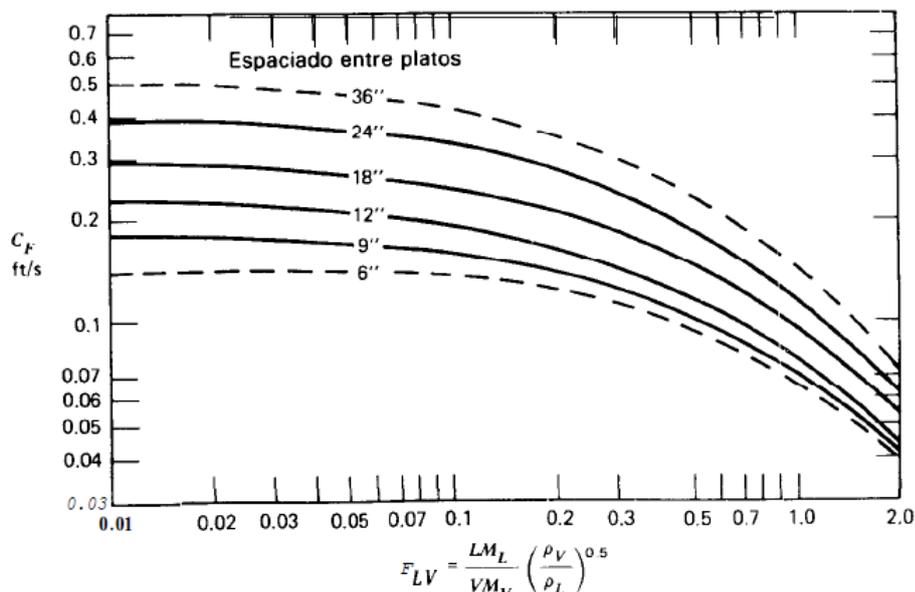


Figura 19. Capacidad de inundación de arrastre

Fuente: (Henley & Seader, 1990)

Para:

$$F_{LV} = \frac{LM_L}{VM_V} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L} \right)^{0.5} \quad (119)$$

Donde:

LM_L = velocidad de flujo de líquido, [lb-mol/h]

VM_V = velocidad de flujo de vapor, [lb-mol/h]

Debido a que C depende del diámetro de la gota formada en el arrastre del líquido y es un coeficiente empírico determinado a partir de datos experimentales, Fair obtuvo correlaciones generalizadas para columnas de platos perforados y caperuzas de barboteo. Fair utilizó el área neta del flujo de vapor en el área de sección transversal de la columna y los platos mostrados en la figura 18. Debido a que esta relación se estableció a partir de las relaciones de Souders y Brown, las condiciones que son satisfactorias estos cálculos son para presiones de 0.13 Bar a 32 Bar, un espaciado de platos entre 12 hasta 30 pulgadas y una tensión superficial del líquido entre 9 a 60 dinas/cm. (Henley & Seader, 1990)

Para determinar el factor de tensión superficial, el valor de σ debe ser calculado, y para una mezcla de hidrocarburos parafínicos, una estimación aceptable se puede obtener de la relación con las densidades igual a:

$$\sigma = \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{18.5} \right)^4 \quad (120)$$

En la cual, el valor del factor de tensión superficial se puede representar de la siguiente manera:

$$F_{St} = \left(\frac{\sigma}{20}\right)^{0.2} \quad (121)$$

El factor de espuma se establece con factores numéricos, por lo cual para un fluido que forme espuma, el valor de $F_F = 1$, mientras que para muchos absorbedores $F_F = 0.75$. Debido a que el crudo posee hidrocarburos en emulsiones, la tendencia a formar espuma es muy alta, y suele ser tratados con antiespumantes para reducir esta tendencia. Es importante establecer un valor adecuado para cada compuesto a separar.

El cálculo del diámetro de la columna dependerá de la velocidad de inundación y esta a su vez del área activa de contacto del plato por lo que se establece la siguiente relación, considerando un 85% de la velocidad de inundación, al ser un valor típico utilizado:

$$V = (0.85U_f)(A - A_d) \frac{\rho_V}{M_V} \quad (122)$$

Donde:

A = área total de la sección transversal de la columna, [ft²]

Y combinando la ecuación (122) con:

$$A = \frac{\pi D_T^2}{4} \quad (123)$$

Se obtiene que, el diámetro total de la columna es igual a:

$$D_T = \left[\frac{4VM_V}{0.85U_f\pi\left(1-\frac{A_d}{A}\right)\rho_V} \right]^{0.5} \quad (124)$$

Donde:

D_T = diámetro interno total de la columna, [ft]

Para A_d/A igual a:

$$\frac{A_d}{A} = 0.1 \text{ si } F_{LV} \leq 0.1 \quad (125)$$

$$\frac{A_d}{A} = 0.1 + \frac{(F_{LV}-0.1)}{9} \text{ si } 0.1 \leq F_{LV} \leq 1 \quad (126)$$

$$\frac{A_d}{A} = 0.2 \text{ si } F_{LV} \geq 1 \quad (127)$$

El diámetro total se establece para cada etapa de la columna, generando datos por cada plato y se establece el mayor valor como el diámetro como el total para la columna debido que en ciertos procesos el diámetro en el destilado es menor a la del fondo debido a las densidades por lo que una forma ideal de columna sería de forma cónica y no cilíndrica. Es necesario el cálculo del diámetro en cada etapa y establecer el mayor de estos valores para la construcción uniforme de la columna.

c. Altura de una columna

La altura de la columna resulta de la separación establecida para cada plato en el cálculo del diámetro, como se mostró en la figura 19, pero al especificar el espacio entre cada plato y el número de etapas teóricas no puede ser calcular la altura de la columna, debido a que depende de la eficiencia general de la columna, la cual establece los platos reales a construir. Esta relación descrita por (Seider, Seader, Lewin, & Widagdo, 2009) se expresa en las siguientes ecuaciones:

$$N_R = \frac{N_T}{E_o} \quad (128)$$

Donde:

N_R = número de platos reales

N_T = número de platos teóricos

E_o = eficiencia global de los platos

La eficiencia global representa un procedimiento de cálculo complicado, ya que depende de las propiedades del fluido separado y de los flujos de fondo y destilado. Aunque mayormente la eficiencia de la columna es estimada mediante experimentos, existen modelos teóricos para estimar dicho valor. Para platos perforados, barboteo y de válvula, la viscosidad del líquido puede relacionar esta eficiencia con la altura de la columna por lo que, para condiciones de temperatura entre 16°C a 263°C y presiones

entre 1 bar a 33 bar, esta propiedad influye ciertamente sobre las condiciones de operación. (Henley & Seader, 1990)

Para establecer la eficacia global de los platos se diseñó un modelo en el cual se relaciona la viscosidad dinámica con la volatilidad relativa del fondo y del destilado. Este producto permite establecer la eficiencia al introducir dicho valor en la siguiente figura:

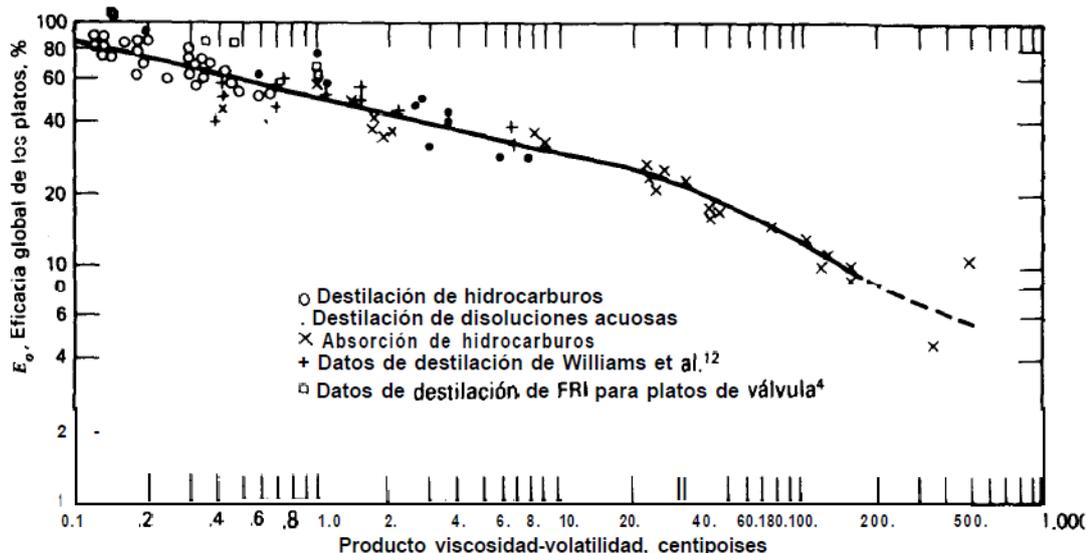


Figura 20. Correlación de viscosidad-volatilidad para la eficacia global de platos fraccionados

Fuente: (Henley & Seader, 1990)

Para columnas de fraccionamiento por platos, la viscosidad y volatilidad relativa resultan de la media aritmética entre los valores de las presiones y temperaturas del fondo y destilado. Además, dichos datos pertenecen a la fase líquida ya que brindan mayor fuerza de penetración del fluido en la fase que se encuentre. Como se muestra en la figura 20 a medida que la viscosidad y volatilidad se elevan la eficiencia de los platos disminuye debido a que la densidad de los flujos en las etapas aumenta. Además, la eficiencia aumenta con un mayor recorrido de la columna, ya que permite mayor espacio para la transferencia de masa en cada etapa. Para establecer los valores de viscosidad dinámica del fluido, una estimación aceptable para hidrocarburos livianos resulta de la siguiente expresión:

$$\mu_{med} = \frac{\mu_{destilado} + \mu_{fondo}}{2} \quad (129)$$

Donde:

μ = viscosidad dinámica de la mezcla líquida, [cp]

Para la viscosidad líquida de un componente puro, según (Green & Perry, 2008), con temperatura en K, se tiene que:

$$\mu = \exp\left(C1 + \frac{C2}{T} + C3\ln T + C4T^{C5}\right) \quad (130)$$

Donde los coeficientes C1, C2, C3, C4 y C5 son específicos de cada especie y calculados experimentalmente.

Para la viscosidad de la mezcla líquida de hidrocarburos del fondo y del destilado, según (Cruz Fierro, 2018), se tiene que:

$$\mu_m^{\frac{1}{3}} = \sum_i x_i \mu_i^{\frac{1}{3}} \quad (131)$$

Al establecer el valor de la viscosidad, es necesario conocer el valor de la volatilidad relativa del fondo y destilado. Este valor es calculado con la ecuación (49), para cual se toma el valor de x_i e y_i del componente más ligero de la mezcla y para su valor promedio se obtiene que:

$$\alpha_{med} = \frac{\alpha_{destilado} + \alpha_{fondo}}{2} \quad (132)$$

Para al final establecer el valor necesario para encontrar la eficiencia en la figura 20. Al obtener el valor de la eficiencia, y por ende el número de platos reales requeridos para la separación, se calcula la altura real de la columna adicionando 4 ft por encima del plato superior para que el líquido arrastrado sea separado y, 10 ft por debajo del plato base del fondo para adecuar un espacio para el remansamiento del fluido de entrada del calderín. Es adecuado establecer un límite a la altura de la torre ya que no resulta convenientes alturas superiores a los 212 ft o mayores a 100 platos reales de espaciado de 24 pulgadas, por lo que en ciertos casos se prefiere el diseño de dos columnas simultánea. (Henley & Seader, 1990)

2.4.6. Análisis de costos para procesos de destilación

En procesos de diseño de equipos industriales, el costo de capital es el principal enfoque que se pretende satisfacer debido a que se busca minimizar, en lo posible, los costos de construcción y producción. Dichos procesos entran en una etapa de evaluación en la cual se establezca el consumo energético en la menor cantidad posible y tratando de aprovechar el máximo posible en etapas que requieran calentamiento. Esto puede ser posible al establecer heurísticas en cada etapa para llegar al establecimiento de todos los equipos en armonía y con normas de seguridad definidas. Para una operación unitaria específica, el costo de construcción del equipo depende de las dimensiones que se desea establecer para el mismo, por lo cual, definir adecuadamente al equipo generará menor costo de producción, así como de mantenimiento.

El proceso para la estimación de costo resulta complicado de establecer debido a que se debe especificar el tipo de material a emplear y los factores de riesgo que este debe poseer, los cuales dependen del proceso utilizado. Los costos de fabricación hasta la salida del puerto donde fue construido tienen en consideración el cuerpo del equipo y las facilidades para acceder al mismo. El costo de un equipo se encuentra corregido al año de fabricación debido a la inflación anual, y que, es estimado mediante fórmulas indexadas en revistas de procesos químicos, los cuales establecen los parámetros anuales para el cálculo de equipos. Esta relación de costo descrita por está dada a partir del costo base encontrado al año de evaluación y un índice establecido para el tipo de proceso, por lo que para corregir dicho valor se tiene que:

$$\text{Costo del equipo} = \text{Costo base} \left(\frac{\text{índice}}{\text{índice base}} \right) \quad (133)$$

Donde dicho índice es representado con la letra I, y es específico de la fuente de obtención de datos. El índice de The Chemical Engineering (CE) es un parámetro establecido para estimar el costo de una planta de procesos químicos, el índice de The Marshall & Swift (MS) es empleado para costos de equipos, el índice de The Nelson-Farrar (NF) para costos de construcción de refinerías y The Engineering News-Record (ENR) para el índice de costo de construcción. (Seider, Seader, Lewin, & Widagdo, 2009) La comparación anual de cada base de datos es presentada a continuación:

Tabla 5.
Comparación anual de índices de costos por revista química

	CE	MS	NF	ENR	CPI
	Chemical Engineering Plant Cost Index Years 1957–1959 = 100	Marshall-Swift Process Industry Index Year 1926 = 100	Nelson-Farrar Refinery Construction Index Year 1946 = 100	Engineering News- Record Construction Index Year 1967 = 100	U.S. Federal Government Consumer Price Index Year 1914 = 10
Year					
1980	261	675	823	303	82.4
1981	297	745	904	330	90.9
1982	314	774	977	357	96.5
1983	317	786	1,026	380	99.6
1984	323	806	1,061	387	103.9
1985	325	813	1,074	392	107.6
1986	318	817	1,090	401	109.6
1987	324	830	1,122	412	113.6
1988	343	870	1,165	422	118.3
1989	355	914	1,196	429	124.0
1990	358	935	1,226	441	130.7
1991	361	952	1,253	450	136.2
1992	358	960	1,277	464	140.3
1993	359	975	1,311	485	144.5
1994	368	1,000	1,350	503	148.2
1995	381	1,037	1,392	509	152.4
1996	382	1,051	1,419	524	156.9
1997	387	1,068	1,449	542	160.5
1998	390	1,075	1,478	551	163.0
1999	391	1,083	1,497	564	166.6
2000	394	1,110	1,543	579	172.2
2001	394	1,109	1,580	590	177.1
2002	396	1,121	1,642	609	179.9
2003	402	1,143	1,710	623	184.0
2004	444	1,202	1,834	662	188.9
2005	468	1,295	1,919	693	195.3
2006	500	1,365	2,008	722	201.6

Fuente: (Seider, Seader, Lewin, & Widagdo, 2009)

Los valores de cada índice pueden ser extrapolados para años consecutivos debido a que la inflación presenta un crecimiento lineal al pasar los años. Entonces, una proyección razonable para años posteriores al 2006 resulta de la regresión lineal de los valores hasta el año deseado y para la operación que se requiera. El costo de fabricación de un equipo estará sujeto a dicho cambio y la corrección del valor obtenido será establecido al año en el que se desee construir el componente.

El capital necesario de inversión para la fabricación de un equipo es el primer de varios procesos de costo, por lo que, el costo total de planta dependerá del costo de los equipos, maquinaria de proceso, maquinaria de construcción, tanques, software, sistemas de control, utilidades, reactivos, etc. Que generarán un flujo de dinero anual al cual se considerará para una producción dada.

a. Costo de compra para una columna de destilación

Una columna de destilación puede ser considerado como un cilindro vertical que posee platos a lo largo de la torre y que en sus periferias se encuentran equipos de acceso, como escaleras y soportes. Para establecer el costo de la columna es necesario conocer todos los aspectos químicos y físicos, ya que de estos dependerá el peso y espesor de la columna. Entonces, para establecer su valor es necesario conocer los factores de seguridad y riesgo del proceso, así como las condiciones de presión y temperatura a la cual se trabaja. El costo de fabricación para una columna de destilación según (Seider, Seader, Lewin, & Widagdo, 2009) está representado por:

$$C_p = F_M C_V + C_{PL} \quad (134)$$

Donde:

C_p = costo de compra del equipo

F_M = factor de material de construcción

C_V = costo del cuerpo de la columna vacía en función del peso

C_{PL} = costo de escaleras y plataformas en función del diámetro y la altura

Este método es de poca complejidad y el costo estimado mediante la ecuación (134) basa las estimaciones utilizando el peso del casco de la columna y dos cabezas elípticas, así como el dimensionamiento de los platos por corrección de presión. Siendo el acero al carbón el material de mayor empleo en la industria petrolera debido a su bajo costo, es una estimación válida para la construcción de una columna de separación de hidrocarburos ligeros, y que, para dicho caso resulta eficaz el uso del índice NF, debido a que se encuentra relacionado al costo de refinación. (Seider, Seader, Lewin, & Widagdo, 2009)

Para columnas de orientación vertical (usualmente columnas de destilación fraccionada) y con valor entre 9000 lb y 2500000 lb de peso, el valor de C_V se encuentra establecido por la siguiente ecuación:

$$C_V = \exp[7.2756 + 0.18255 \ln W + 0.02297 (\ln W)^2] \quad (135)$$

Donde:

W = peso de la torre vacía, [lb]

Para el C_{PL} , con valores entre 3 ft y 24 ft de diámetro interno y entre 27 ft a 170 ft de altura, la expresión se encuentra dada por:

$$C_{PL} = 300.9(D_i)^{0.63316}(L)^{0.80161} \quad (136)$$

Donde:

D_i = diámetro interno de la columna, [ft]

L = altura de la columna, [ft]

El peso de la columna, W es un valor dependiente del espesor de la pared del casco y de las dos cabezas en el domo y el fondo, y aunque el espesor de la cabeza de la columna debe ser mayor a altas presiones de los gases, se asume el mismo valor para todo el cuerpo debido a la complejidad de construcción. El peso de la columna en función de la densidad del material de construcción y el espesor de la pared está dada por la siguiente ecuación:

$$W = \pi(D_i + ts)(L + 0.8D_i)ts\rho_M \quad (137)$$

Donde:

ts = espesor total de la torre, [ft]

ρ_M = densidad del material de construcción, para acero al carbón igual a 490 lb/ft³

El valor representado por $0.8D_i$ representa el costo de las cabezas y el espesor de la columna debe ser calculado considerando factores de corrosión, terremoto y altas presiones. En ausencia de corrosión, viento, terremotos y presiones mayores a la externa, el espesor de la columna es:

$$t_p = \frac{Pd D_i}{2SE - 1.2 Pd} \quad (138)$$

Donde:

Pd = presión interna de la columna, [psig]

S = estrés máximo permitido del material, [lb/in²]

E = eficiencia de la soldadura

Para la presión interna de la columna se debe establecer una corrección, la cual está sujeta a valores entre 10 psig y 1000 psig, y para una presión de operación P , se tiene que:

$$Pd = \exp[0.60608 + 0.91615 \ln P + 0.0015655 (\ln P)^2] \quad (139)$$

El estrés máximo permitido en [psig] depende de la temperatura y el material de construcción, por lo que para ciertos valores de temperatura se tiene que:

- $S = 15000$ para temperaturas entre -20 y 750°F .
- $S = 14750$ para una temperatura de 800°F .
- $S = 14200$ para una temperatura de 850°F .
- $S = 13100$ para una temperatura de 13100°F .

La eficiencia de la soldadura para acero al carbón de hasta 1.24 pulgadas de espesor, el valor de la eficiencia de la soldadura viene dado por:

- Si $t_p < 1.25$ pulgadas, entonces $E = 0.85$.
- Si $t_p > 1.25$ pulgadas, entonces $E = 1$.

Para la estimación total del espesor de la columna se debe adicionar valores que dependen del diámetro y la altura de la torre. Como el valor de t_p no es favorable para torres verticales debido a que se encuentran de manera vertical y el viento o terremotos pueden causar daños graves a la estructura, al valor de t_p se adiciona un espesor de:

$$t_w = \frac{0.22(D_o+18)L^2}{S-D_o^2} \quad (140)$$

Donde:

D_o = diámetro externo de la torre, [ft]

Para determinar el espesor parcial de la columna se suma el valor de t_p y t_w , dando un valor de t_v , para el cual se adiciona la corrección del espesor de la columna para prevenir la corrosión, con lo que:

- Incremento de $t_c = 1/16$ in para valores entre $3/16$ in y $1/2$ in.
- Incremento de $t_c = 1/8$ in para valores entre $5/8$ in y 2 in.
- Incremento de $t_c = 1/4$ in para valores entre $9/4$ in y 3 in.

Y el valor total del espesor de la columna igual a:

$$t_s = t_p + t_w + t_c \quad (141)$$

El factor de material de construcción se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 6.
Factores de materiales de construcción

Material de construcción	Factor de materia F_M
Acero al carbón	1
Acero de baja aleación	1.2
Acero inoxidable 304	1.7
Acero inoxidable 316	2.1
Nickel-200	5.4
Titanio	7.7

Fuente: (Seider, Seader, Lewin, & Widagdo, 2009)

El costo de la columna C_p se le debe adicionar el valor de los platos, debido a que se consideró como un cilindro hueco. El costo total de los platos dependerá del tipo y número de platos reales, además del diámetro de la columna. La expresión para el cálculo de platos perforados viene dada por:

$$C_T = N_T F_{NT} F_{TT} F_{TM} C_{BT} \quad (142)$$

Donde:

C_T = costo total de los platos

N_T = número de platos reales

C_{BT} = costo de bandeja de platos perforados

F_{NT} , F_{TT} y F_{TM} = factores de plato

Para diámetros de 2 a 16 ft el valor de C_{BT} es igual a:

$$C_{BT} = 468 \exp(0.1739D_i) \quad (143)$$

Para el valor de F_{NT} se establece que:

- Si $N_T > 20$, entonces $F_{NT} = 1$.
- Si $N_T < 20$, entonces $F_{NT} = \frac{2.25}{1.0414N_T}$.

Para platos perforados tipo tamiz se tiene que F_{TT} es igual a 1, para platos de válvulas F_{TT} es igual 1.18 y para platos de caperuza F_{TT} es igual a 1.87. Mientras que el valor de F_{TM} para acero al carbono es igual a 1, para acero inoxidable 303 es igual a $1.189+0.0577D_i$ y para acero inoxidable 316 un valor igual a $1.401+0.0724D_i$.

El costo de varias columnas de separación, incluyendo destilación, absorción y stripping con empaques o platos dentro de las columnas, y con adición de múltiples entradas y acondicionamiento de la torre se encuentra representada en la figura 21, la cual representa el costo de compra con un índice de CE=500 para el año 2006. El precio de compra incrementa al aumentar el peso de la torre y, además, el costo de una columna se eleva según la forma, siendo una torre vertical la de mayor valor.

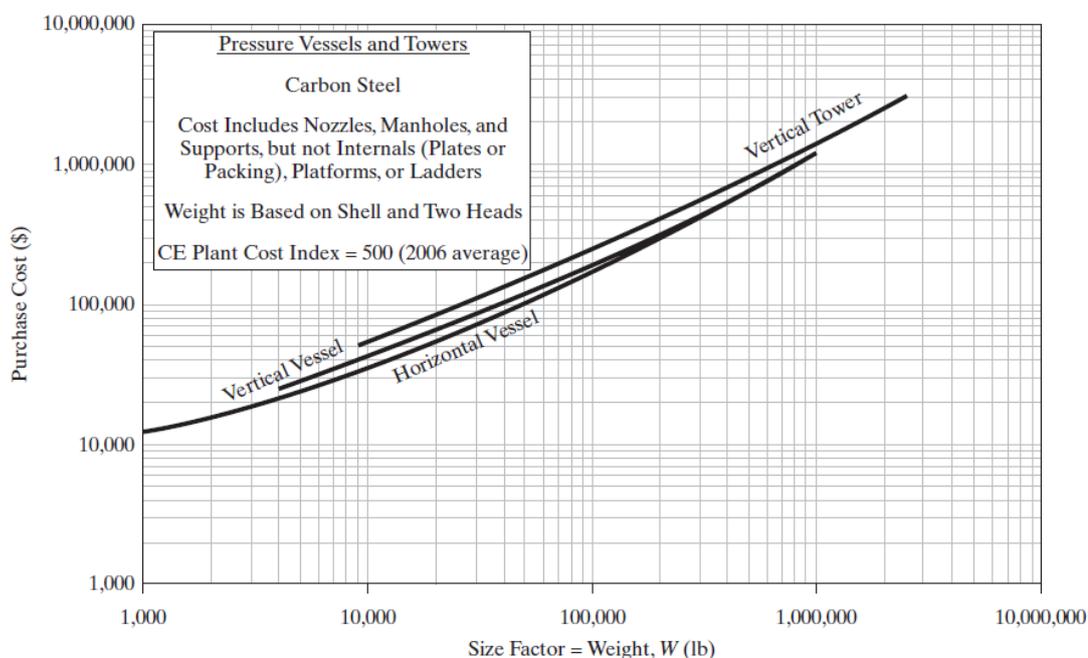


Figura 21. Costo de compra para torres y recipientes horizontales y verticales
Fuente: (Seider, Seader, Lewin, & Widagdo, 2009)

Los costos establecidos para una columna de separación representan una estimación válida para un proceso de destilación. Dichos costos representan una clara demostración del diseño de la torre y asemejan cada parámetro al establecer el valor de fabricación sin dejar detrás cada especificación y tratando de fijar un valor real al momento de ser construida.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA

3.1. Algoritmo computacional

En el presente trabajo se empleó la herramienta computacional Matlab la cual permite, mediante códigos de lenguaje tipo C, desarrollar múltiples sistemas de ecuaciones de manera rápida y precisa, brindando un entorno amigable para el usuario en la representación de datos y resultados. Además, al estudiar diferentes softwares destinados al ámbito de desarrollo científico y de producción industrial, Aspen Hysys es un programa que diseña operaciones de separación y reacciones químicas en condiciones de operación a pequeña y gran escala. El empleo de estos dos programas permitirá realizar y comparar un modelo de simulación industrial destinada a una separación de hidrocarburos ligeros y el desarrollo de un método riguroso de destilación con comandos de programación que limiten y resuelvan las ecuaciones que sean necesarias.

Debido a la gran cantidad de datos y de cálculos matemáticos, Matlab resulta una herramienta ideal para la programación de un entorno virtual de condiciones y restricciones necesarias para la simulación de una operación química. Este software utiliza un lenguaje de programación propio tipo M (basada en las sentencias del lenguaje C) que permite manipular matrices, estimar funciones, representar datos, desarrollar algoritmos y establecer la comunicación del usuario con base de datos. Su uso se ha vuelto necesario en el estudio de ingeniería debido a la complejidad de datos que se necesitan procesar para una operación industrial. Los procesos iterativos resultan de fácil desarrollo debido a que se pueden condicionar mediante una restricción al desarrollo consecutivo de ecuaciones, y limitar un valor a una condición para establecer y controlar de mejor manera el cálculo de las ecuaciones que sean requeridas. El empleo de este programa permitirá desarrollar las estructuras de programación de ecuaciones químicas para el equilibrio líquido-vapor y de separación en la columna de destilación. (MathWorks, 2018)

Para establecer una comparación y fortalecer los resultados, dos herramientas de programación fueron utilizadas: Aspen Hysys para simular la destilación fraccionada de una mezcla y ThermoSolver, un programa que estima los valores de equilibrio termodinámico a diferentes condiciones de composición, presión y temperatura. El programa Aspen Hysys permitirá contrastar los valores obtenidos con la simulación, permitiendo evidenciar el cambio de cada componente de la mezcla en el proceso de separación. Este software es un simulador de procesos químicos mediante el modelo matemático de ecuaciones que rigen a un sistema. Estas operaciones pueden ser conectadas con otras y establecer un proceso completo de una planta o refinería. Los cálculos establecidos son estimaciones próximas a la realidad y tratan de sugerir un comportamiento según el requerimiento del usuario. Dichos cálculos pueden ser simples operaciones de balance de masa y energía, así como más avanzados como equilibrios de mezcla, transferencia de masa y calor o cinética de una reacción. Este programa al ser comercializado mundialmente permitirá establecer un punto de comparación como base principal al proceso de destilación, puesto que este posee una certificación internacional que licencia el programa. (Aspentech, 2018)

3.2. Empleo de base de datos

Al estudiar un conjunto de mezclas de hidrocarburos se estableció que el corte corazón o nafta virgen obtenida de la destilación del crudo posee una composición rica en componentes orgánicos, otorgando estructuras lineales, ramificados y cíclicos que pueden representar un comportamiento favorable al momento de ser separados debido a que no poseen azeótropos, reactividad entre ellos y no son electrolíticos. Estas asunciones fueron el primer paso para seleccionar los compuestos debido a que la destilación simulada no debía presentar reacciones ni puntos de cortes azeotrópicos debido al equilibrio líquido-vapor de mezclas empleado.

Una composición común de la nafta fue representada en la tabla 1, la cual muestra un gran porcentaje de compuestos lineales y ramificados, así como pequeñas cantidades de compuestos cíclicos y nafténicos. Para definir una base de datos y establecer los compuestos a destilar, se eligieron 11 componentes de la mezcla de nafta ligera, los cuales fueron:

- Parafinas: n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano.
- Iso-Parafinas: 2-metilbutano, 2-metilpentano.
- Naftenos: metilciclopentano, ciclopentano, ciclohexano.
- Aromáticos: benceno, tolueno.

Estos compuestos constituyen el mayor porcentaje de la mezcla de nafta liviana y fueron ajustados de acuerdo a su porcentaje mol de la tabla 1 para el flujo de alimentación de la destilación. Estas composiciones fueron estimadas mediante la suma de los 11 compuestos seleccionados y divididas para cada componente hasta alcanzar el 100% de la mezcla, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 7.
Composición del flujo de entrada de nafta virgen para la simulación de la columna de la figura 53

#	Compuesto	Composición molar
1	n-butano	0,1473
2	n-pentano	0,2696
3	n-hexano	0,0906
4	n-heptano	0,0215
5	2-metilbutano	0,2466
6	2-metilpentano	0,0938
7	Metilciclopentano	0,0655
8	Ciclopentano	0,0291
9	Ciclohexano	0,0227
10	Benceno	0,0084
11	Tolueno	0,0049

El valor de la composición, temperatura y presión de entrada son valores variables que pueden ser introducidos por el usuario, pero que son fijados de forma específica para orientar la simulación a un ambiente real de trabajo. Es por ello que las composiciones y condiciones de operación se basan en estudios previos en refinerías del Ecuador que permitirán orientar el trabajo hacia un ámbito más práctico y comercial.

Para cumplir con los grados de libertad en la resolución de ecuaciones las especificaciones de entrada deben ser descritos, además de otros valores que serán establecidos posteriormente, donde la presión y temperatura son fijados de acuerdo a los procesos de separación de crudo en el complejo de Shushufindi, en la cual la salida de nafta virgen de la torre de separación de crudo brindará las condiciones de entrada para la simulación. Para la salida de nafta pesada de la torre de despojo en Shushufindi (Zavala Terán, 2015) determinó un valor de 160°C a una presión atmosférica para el flujo de nafta pesada, pero que posteriormente es enfriado hasta alcanzar un valor final de 46°C, por lo cual esta última será la temperatura tomada para la simulación en la separación.

Siendo establecidas las condiciones y composiciones de entrada de la mezcla de hidrocarburos se procede a recopilar los datos necesarios de cada compuesto en una base de datos. Esta base de datos contiene los principales valores termodinámicos de cada sustancia que interviene en la separación. Estos valores fueron recopilados de (Green & Perry, 2008), el cual ofrece una amplia cantidad de datos necesarios para las ecuaciones de simulación. Todos los datos de cada compuesto empleado son descritos en las siguientes tablas:

Tabla 8.
Propiedades de las sustancias puras

#	Compuesto	Peso molecular (Kg/Kmol)	Presión crítica (MPa)	Temperatura crítica (K)	Factor acéntrico
1	n-butano	58,122	3,796	425,12	0,2002
2	n-pentano	72,149	3,37	469,7	0,2515
3	n-hexano	86,175	3,025	507,6	0.3013
4	n-heptano	100,202	2,74	540,2	0.3495
5	2-metilbutano	72,149	3,38	460,4	0,2279
6	2-metilpentano	86,175	3,04	497,7	0,2791
7	Metilciclopentano	84,159	3,79	532,7	0,2288
8	Ciclopentano	70,133	4,51	511,7	0,1949
9	Ciclohexano	84,159	4,08	553,8	0,2081
10	Benceno	78,112	4,895	562,05	0,2103
11	Tolueno	92,138	4,108	591,75	0,2640

Fuente: (Green & Perry, 2008)

Tabla 9.
Constantes de presión de vapor [Pa] a distintas temperaturas en [K]

#	Compuesto	C1	C2	C3	C4	C5
1	n-butano	66,343	-4363,2	-7,046	9,4509E-06	2
2	n-pentano	78,741	-5420,3	-8,8253	9,6171E-06	2
3	n-hexano	104,65	-6995,5	-12,702	1,2381E-05	2
4	n-heptano	87,829	-6996,4	-9,8802	7,2099E-06	2
5	2-metilbutano	71,308	-4976	-7,7169	8,7271E-06	2
6	2-metilpentano	53,579	-5041,2	-4,6404	1,9443E-17	6
7	Metilciclopentano	55,368	-5149,8	-5,0136	3,222E-06	2
8	Ciclopentano	66,341	-5198,5	-6,8103	6,1930E-0,6	2
9	Ciclohexano	51,087	-5226,4	-4,2278	9,7554E-18	6
10	Benceno	83,107	-6486,2	-9,2194	6,9844E-06	2
11	Tolueno	76,945	-6729,8	-8,179	5,3017E-06	2

Fuente: (Green & Perry, 2008)

Tabla 10.
Constantes de capacidad de calor de gas ideal a presión constante [J/Kmol*K]

#	Compuesto	C1	C2	C3	C4	C5
1	n-butano	71340	243000	1630	150330	730.42
2	n-pentano	88050	301100	1650.2	189200	747.6
3	n-hexano	104400	352300	1694.6	236900	761.6
4	n-heptano	120150	400100	1676.6	274000	756.4
5	2-metilbutano	74600	326500	1545	192300	666.7
6	2-metilpentano	90300	380100	1602	245300	691.6
7	Metilciclopentano	66456	350700	1589.2	235260	727.13
8	Ciclopentano	41600	301400	1461.7	180950	668.8
9	Ciclohexano	43200	373500	1192	163500	530.1
10	Benceno	44767	230850	1479.2	168360	677.666
11	Tolueno	58140	286300	1440.6	189800	650.43

Fuente: (Green & Perry, 2008)

Tabla 11.
Constantes de viscosidad dinámica de líquidos [Pa*s]

#	Compuesto	C1	C2	C3	C4	C5
1	n-butano	-7.241	534.82	-0.57469	-4.6625E-27	10
2	n-pentano	-53.509	1836.6	7.1409	1.9627E-05	2
3	n-hexano	-6.3276	640	-0.694	5.6884E02	-10
4	n-heptano	-9.4622	877.07	-0.23445	1.4022E22	-10
5	2-metilbutano	-12.596	889.11	0.2049	0	0
6	2-metilpentano	-12.86	946.91	0.26191	0	0
7	Metilciclopentano	-1.8553	612.62	-1.3774	0	0
8	Ciclopentano	-3.2612	614.16	-1.156	0	0
9	Ciclohexano	-33.763	2497.2	3.2236	0	0
10	Benceno	7.5117	294.68	-2.794	0	0
11	Tolueno	-226.08	6805.7	37.542	-6.0853E-02	1

Fuente: (Green & Perry, 2008)

Los valores representados en las tablas 8 fueron empleados en las ecuaciones termodinámicas de equilibrio, los valores de la tabla 9 fueron utilizados para las estimaciones iniciales de presión de vapor y el cálculo de las primeras fracciones de vapor $\{y_i\}$, los valores de la tabla 10 fueron empleados para el cálculo de las entalpías en cada plato de la columna y la tabla 11 se empleó en la determinación de la altura de la columna debido a que la eficiencia de la misma depende de la viscosidad del líquido. Los términos correspondientes a cada sustancia pura compondrán una base de datos para el posterior cálculo del equilibrio y el desarrollo del algoritmo de destilación fraccionada.

3.3. Método de cálculo para el equilibrio líquido-vapor

Establecer un procedimiento de desarrollo de programación para el equilibrio L-V y para el fraccionamiento de la torre, deben ser separados las programaciones por etapas debido a que una dependerá de la otra. Al calcular las ecuaciones de balance de masa y energía en la columna de destilación, las fracciones líquidas deberán ser introducidas en el programa de equilibrio para generar la composición de vapor y

temperatura, por ende, cada paso de programación debe ser secuencial y continuo para establecer las órdenes de ejecución. Hay que destacar que el programa consta de tres partes principales, la primera que es la base de datos de cada sustancia pura, la segunda que genera el equilibrio, y la última que simula la columna de destilación.

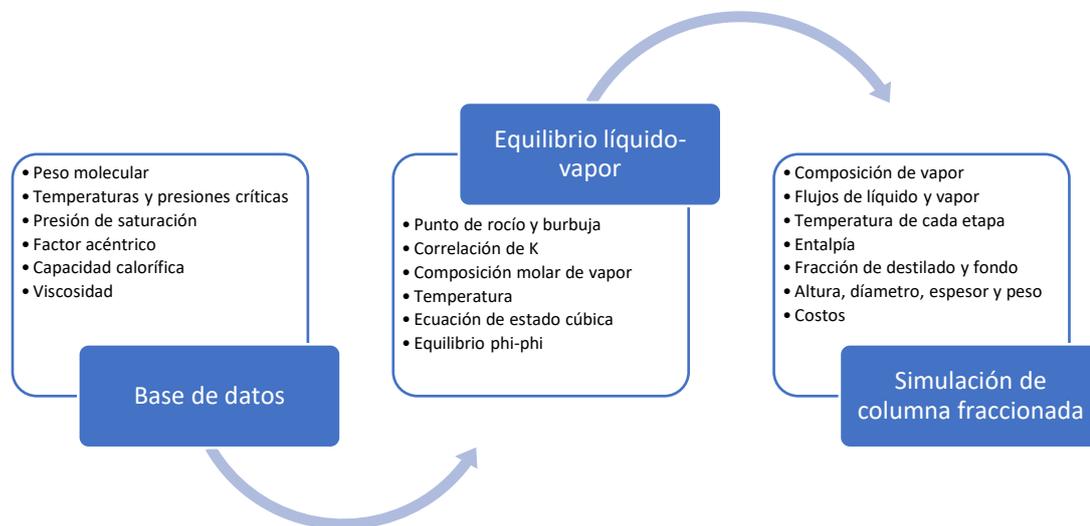


Figura 22. Cálculos realizados en cada etapa de proceso para la simulación de una columna de destilación fraccionada

Para desarrollar la simulación de una destilación fraccionada es necesario poseer una base de datos con todos los componentes puros y una representación del equilibrio L-V en cada etapa. A medida que el programa resuelve el sistema de ecuaciones de la columna, es necesario llamar a una función que posea los datos del equilibrio. En cada etapa se encuentran los valores de temperatura y composición de gas y una vez que se desarrolle el sistema el programa de equilibrio L-V es llamado para brindar los valores de presión y composición. Al poseer la base de datos el programa de equilibrio L-V es el primer paso para representar la fase de los compuestos y se ejecutará por separado cuantas veces sea necesario en el programa de destilación.

En el desarrollo del equilibrio líquido-vapor para la mezcla de hidrocarburos se empleó un algoritmo en base a la figura 11, alternando los valores de la composición de vapor por la del líquido. La lectura de valores de entrada serán 12, siendo el primero la presión del sistema de la columna y los 11 siguientes a la composición mol de cada uno de los 11 componentes de la mezcla. El algoritmo que representa el cálculo del equilibrio en base a la presión y composición de líquido (BUBL T) se muestra en la figura 23.

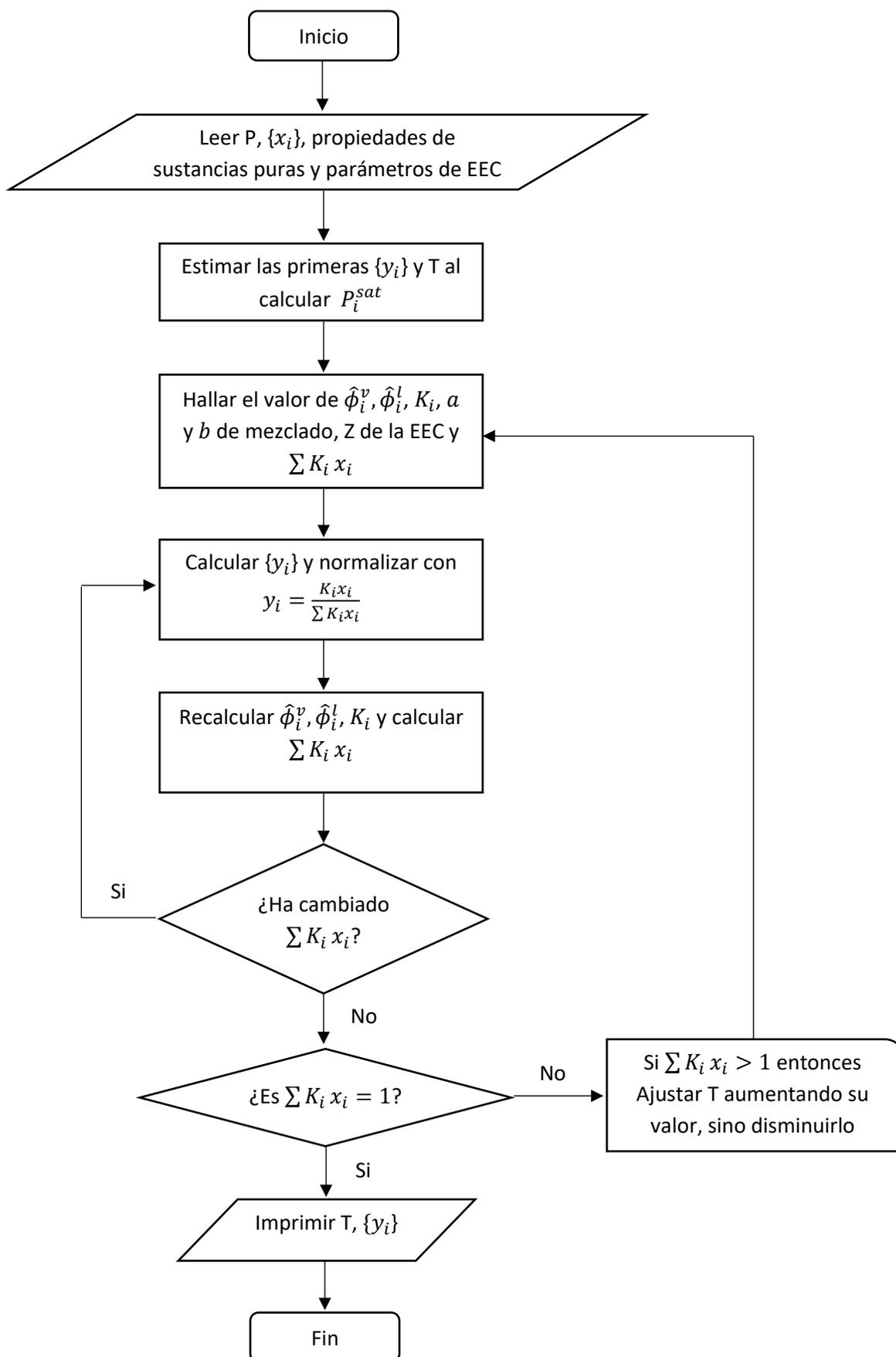


Figura 23. Algoritmo para cálculo de equilibrio L-V (BUBL T) a partir de una ecuación de estado cúbica

El programa de equilibrio L-V inicia leyendo los valores de presión y composición líquida $\{x_i\}$, posterior a ello obtiene los valores de la base de datos para el cálculo de presión de vapor con la ecuación (64) y se calculan los primeros valores de temperatura y $\{y_i\}$ con la ecuación (47). Posteriormente se calculan los parámetros a y b de mezclado con las ecuaciones (76), (77), (78) y con los datos de la tabla 2 y de la tabla 8 se resuelve la ecuación de estado (8) obteniendo las raíces que representan el valor del volumen molar (V). Obtenido el volumen, se despeja el valor de Z de la ecuación (36) y se calcula los coeficientes de fugacidad (ϕ) del líquido y vapor con la ecuación (79), para luego ser establecido el valor de K_i y calcular los nuevos valores de $\{y_i\}$ con la ecuación (36). Las ecuaciones mencionadas no corresponden a todo el sistema que conforma el algoritmo, pero son las principales expresiones a las cual se debe llegar, por lo que las demás ecuaciones forman subsistemas que pueden ser encontradas en la tabla 4.

Al obtener los primeros valores de composición de vapor y temperatura, comienza a ejecutarse un proceso iterativo en el cual debe ser corregido el valor de K, hasta alcanzar el valor de la ecuación (50), y la temperatura hasta permanecer estable con respecto al cálculo anterior. Es por ello que si el valor de K permanece estable puede continuar el programa y debe corregirse la temperatura, y el programa vuelve a ejecutarse desde el inicio hasta satisfacer la corrección de temperatura. Las condiciones para que el programa ejecute el resultado final son dadas al 0,1% de error para el valor de K y el 0,1% de error para la corrección de temperatura. Además, la descripción detallada del programa, así como las ecuaciones empleadas, se encuentran en el apéndice A, el cual presenta la programación del equilibrio líquido-vapor.

3.4. Método de cálculo para una columna de destilación fraccionada

El método de para la simulación de la columna de destilación fue desarrollado por Wang-Henke para estimar los valores de temperatura y composición en cada etapa de fraccionamiento. Este método es denominado punto de burbuja debido a que en cada iteración se calcula nuevos valores de temperaturas de cada etapa mediante el equilibrio. Estas ecuaciones son resueltas por separado y de forma secuencial en una matriz MESH.

Previo al desarrollo del algoritmo para la columna de destilación fraccionada se debe establecer lineamientos y suposiciones de diseño, puesto que resultaría de mayor complejidad y de mayor cantidad de datos para satisfacer el desarrollo detallado de una columna. Los datos necesarios para la ejecución del programa son: las composiciones de los 11 componentes del flujo de entrada, presión de cada etapa, temperatura y presión del flujo de entrada, cantidad de destilado, número de etapas, plato de alimentación y relación de reflujo. Al ser una programación en base a métodos rigurosos no se asume ningún flujo constante, y los balances de masa dependerán del equilibrio y del balance de energía como un conjunto. La primera suposición tratada es la presión del sistema constante, debido a que en operaciones de separación por destilación la caída de presión es mínima y en la industria suele ser controlada mediante válvulas de alivio. Además, la presión de trabajo de la mayoría de refinerías es a 1 atmósfera, siendo esta constante a lo largo del proceso. Las siguientes suposiciones ocurren dentro del programa, puesto que para comenzar el algoritmo y satisfacer los grados de libertad se debe suponer flujos de volumen de vapor y temperaturas para cada etapa, pero que posteriormente serán cambiadas y corregidas por iteraciones.

El programa que compone las ecuaciones de destilación se encuentra ligado con el programa de equilibrio L-V, puesto que cada valor calculado en los balances de masa y energía de la torre serán enviados al programa de equilibrio para devolver los parámetros termodinámicos, los cuales son: temperatura, composición de vapor, coeficientes de fugacidad (ϕ) de líquido y vapor, parámetros de mezclado (a y b) y el factor de compresibilidad Z , y con estos parámetros completar el sistema de ecuaciones MESH para el cálculo de los flujos de cada etapa.

Una vez establecidas las condiciones de entrada y el programa de equilibrio L-V almacenado, se ejecuta el programa de destilación pidiendo 18 datos de entrada como se puede observar en el Anexo I. Para comenzar el programa se restringen las condiciones de entrada para facilitar el cálculo de las ecuaciones y no exceder los valores de las presiones y temperaturas críticas de las sustancias a destilar, así como el número de platos máximo y mínimo. A continuación, se describen las restricciones de entradas de datos al programa de destilación:

- La suma de las composiciones de entrada debe ser igual a la unidad.
- La presión de trabajo debe ser entre 1 y 10 bares.
- La temperatura de entrada del fluido debe estar entre los 273 a 500 K.
- El número de etapas mínimas deben ser 5 y el máximo 50.
- El plato de alimentación debe estar entre las etapas establecidas por el usuario y no debe ser ni la primera ni la última.
- La razón de reflujo mínimas es de 0 y la máxima de 5.

Estas condiciones deben ser establecidas para controlar el programa y evitar que errores de cálculo por sobredimensionamiento de valores. Por ejemplo, si la presión se establece mayor a 30 bares o la temperatura mayor a 500 K, los componentes de la nafta comenzarán a degradarse o a comportarse como líquidos en estado vapor, siendo erróneas las estimaciones de la destilación. Además, establecer un número elevado de etapas podría resultar innecesario, debido a que la mayoría de compuestos destilados permanecerían constantes en los últimos platos afectando al diseño de la columna. Los valores de restricción fueron evaluados mediante el estudio de las sustancias que posee la nafta y por la capacidad del programa para ejecutar las ecuaciones, siendo el número de iteraciones las limitantes para la resolución del problema. Los valores máximos y mínimos aseguran que el programa pueda ejecutarse sin poseer ningún tipo de error.

Para el desarrollo del algoritmo de destilación se basó en la figura 16, la cual presenta el algoritmo de Wang-Henke. A este procedimiento se le han modificado algunos pasos para poder diseñar posteriormente la columna de destilación. Para el método riguroso de resolución se organizan las ecuaciones MESH de forma secuencial para su desarrollo. Los valores de estas ecuaciones tomarán lugar en una matriz de una fila y n columnas según el número de etapas. La tolerancia para la convergencia del programa fue estimada a partir de la temperatura como se menciona en la ecuación (116) y se estableció el valor a 1%. Esta tolerancia permitirá que el programa converja de manera rápida y exacta con respecto a las estimaciones de las ecuaciones. El modelo de desarrollo de este algoritmo para una etapa j y un componente i, es mostrado en la siguiente figura:

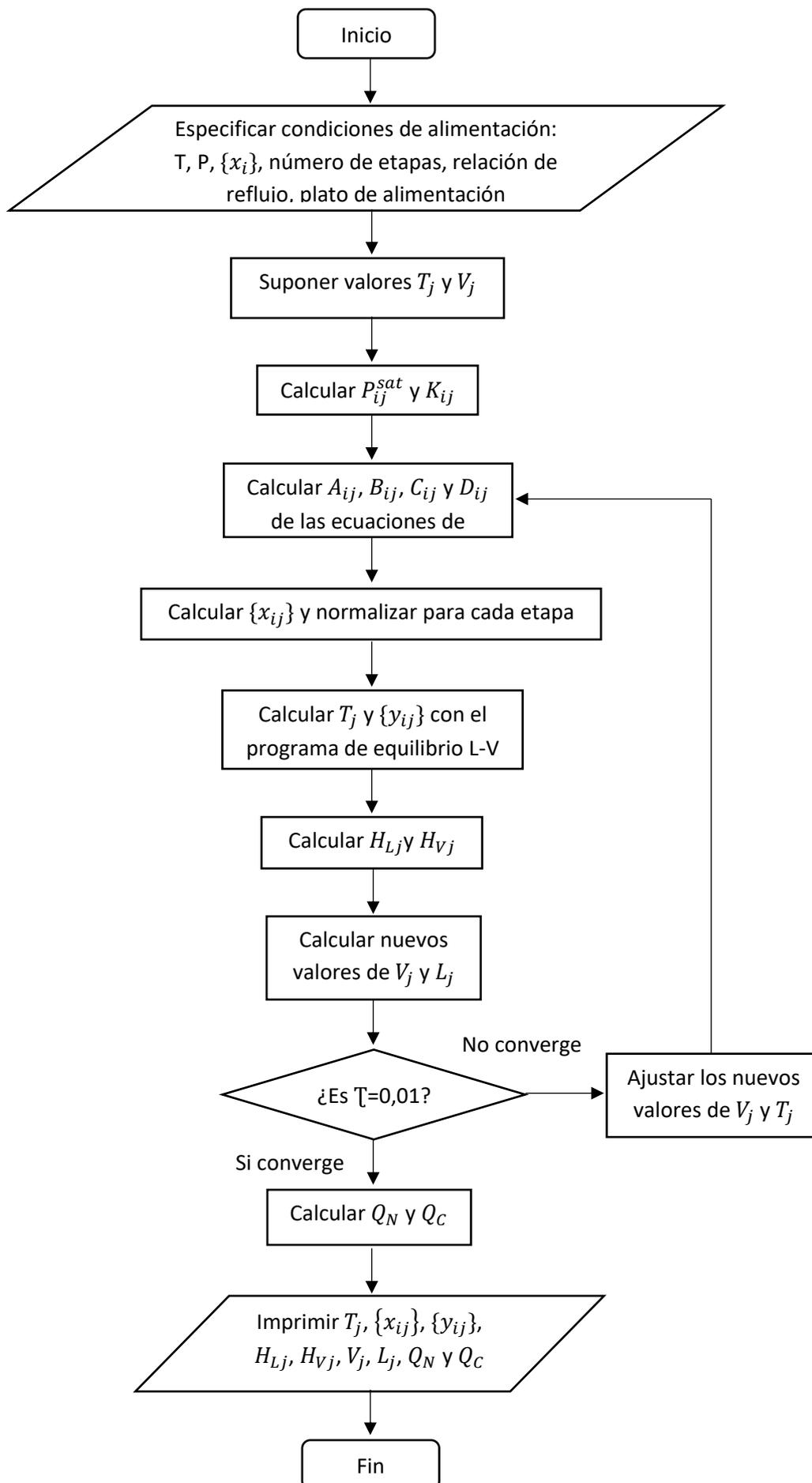


Figura 24. Algoritmo para destilación por método de Wang-Henke y BP

El programa inicia estimando valores de T_j iniciando en 300 K y adicionando 25 K por cada etapa, el valor V_j igual a la suma del flujo de destilado mas el reflujo debido a las propiedades de los compuestos a destilar. Se calculan las P_{ij}^{sat} y K_{ij} de cada compuesto en cada etapa con las ecuaciones (64) y (49) respectivamente. Posterior a ello, se calcula los parámetros de A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} y D_{ij} con las ecuaciones (103), (104), (105), (106) respectivamente y los parámetros de p_j de la ecuación (108) y q_j de la ecuación (109) para encontrar el valor de x_{ij} de la ecuación (107). Encontrando los valores de $\{x_i\}$ para cada etapa, se introducen al programa de equilibrio L-V de la figura 23 con la presión del sistema establecida para obtener los valores de T_j y $\{y_{ij}\}$. Además, del programa de equilibrio se toman los valores de K_{ij} y los parámetros de mezclado a y b para usarlos en las ecuaciones de entalpía, encontrando los valores de A y B con las ecuaciones (25) a la (30). Luego, los valores de entalpía H_{Lj} y H_{Vj} son calculados con las ecuaciones (20) y (24), obteniendo los valores de cada coeficiente de la tabla 10 y los valores de T , Z_v y Z_l del programa de equilibrio L-V. El flujo de vapor V_j de cada etapa es calculado con la ecuación (111) y el flujo de líquido L_j por simple despeje de balance de masa.

Una vez establecido los valores de las ecuaciones MESH, el programa corrige los supuestos del inicio del programa y establece nuevos valores para T_j y V_j mediante una condición de convergencia, el cual establece una tolerancia con respecto al cálculo anterior formando un bucle de iteraciones hasta alcanzar el porcentaje de error de la ecuación (116). Si el error satisface la condición de convergencia se calcula el calor del destilado y del fondo con las ecuaciones (91) y (110) respectivamente. Si el programa no converge se vuelven a realizar los cálculos mediante las ecuaciones MESH hasta alcanzar la convergencia.

Al finalizar el programa, se despliegan los resultados que muestran los valores de T_j , $\{x_{ij}\}$, $\{y_{ij}\}$, H_{Lj} , H_{Vj} de cada compuesto en cada etapa, los flujos V_j , L_j de cada etapa, y Q_N y Q_C del fondo y del destilado. La interfaz gráfica del programa fue desarrollada para que el usuario pueda introducir los datos de manera adecuada y con las restricciones antes mencionadas. El detalle visual del programa se menciona en la sección 3.6 de este capítulo.

3.5. Diseño y costos de una columna de destilación fraccionada

Al diseñar la columna de destilación se tomó en cuenta los factores materiales comúnmente empleado en las refinaciones de petróleo y el tipo de plato de mayor eficiencia con relación al costo. Se establecieron los platos perforados tipo tamiz como base de cálculo y acero al carbono como material de construcción. Además, para evitar corrosión en la columna y caídas por vientos fuertes y terremotos, el espesor de la columna fue corregida para estimar dichos parámetros de seguridad. A continuación, se menciona los pasos seguidos para el cálculo del diámetro y altura de la torre.

3.5.1. Diámetro de la columna

Para el cálculo del diámetro de la columna se debía establecer el porcentaje de inundación y los factores físicos que puedan afectar a la operación. Primero, se fijaron los datos del peso molecular de cada componente de la tabla 9 y se calculó la densidad del líquido y del vapor de la mezcla con las concentraciones del fondo y del destilado para resolver la ecuación (119) y encontrar la capacidad de inundación. Este valor debe ser fijado en la figura 19 para encontrar el valor de C_F . Para un espaciado de platos de 24 pulgadas, los valores de la figura 19 fueron separados para generar la ecuación que prediga la tendencia de la línea. Debido a que la programación es en base a ecuaciones, se realizó una regresión para obtener la ecuación que permita describir los parámetros a encontrar. Los datos de la figura 19 fueron representados en un gráfico con una ecuación logarítmica con un $R^2=0,9671$ para determinar los valores de C_F a cualquier capacidad de inundación. Esta ecuación resulta necesaria para incluir en el programa y fue determinada mediante la siguiente figura:

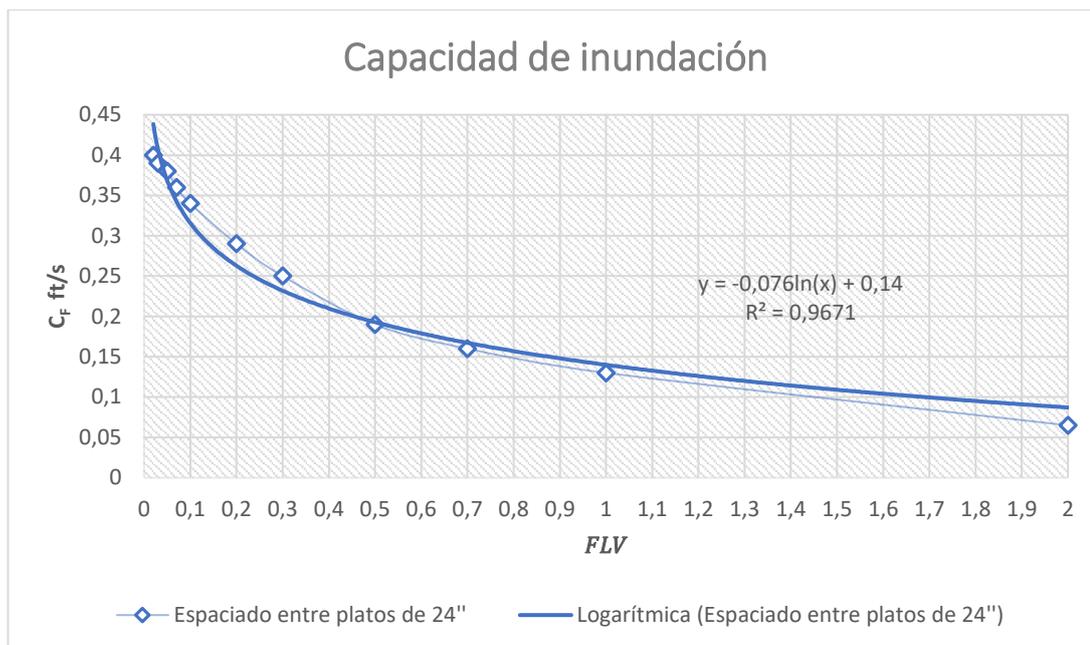


Figura 25. Capacidad de inundación de arrastre de platos de 24'' de separación

La ecuación logarítmica de la figura 25 fue introducida en el programa para determinar el valor del coeficiente de Souders y Brown (C) de la ecuación (118). Por lo que, con la ecuación (120) se calculó la tensión superficial de la mezcla del fondo para introducirla en la ecuación (121) y encontrar el factor de tensión superficial y el área activa del flujo descendente F_{HA} . Encontrado el valor de C se calcula la velocidad de inundación U_f de la ecuación (117) en el fondo y en el destilado con una capacidad de inundación de 85%. Encontrado el valor de U_f el diámetro de la columna puede ser establecido con la ecuación (124) con valores de A_d/A fijados en las ecuaciones (125), (126) y (127).

Debido a que el diámetro de la columna varía en cada etapa, se tomaron los valores del fondo y del destilado debido a que estos poseían el mayor y menor radio dependiendo de los parámetros de operación de la columna. El diámetro mayor fue tomado como el diámetro total interno de la columna para asegurar el fraccionamiento completo de la nafta.

3.5.2. Altura de la columna

Para el cálculo de la altura es necesario conocer la eficiencia de la columna, puesto que ésta aumentará en gran medida el número de platos reales y por ende la altura de la torre. El número de platos reales no sólo depende del espaciado entre platos ideales introducidos en la simulación, sino de la eficiencia global de los platos en cada etapa.

Aunque el número de etapas fue fijado al ejecutar el programa, estos no representan el valor real del número de platos en la práctica, debido a que la eficiencia de la torre puede afectar la concentración de destilado y del residuo. Para corregir este problema, el número de platos reales fue calculado con la ecuación (128), en donde la eficiencia global de los platos depende de la volatilidad relativa y de la viscosidad de la mezcla líquida del fondo y del destilado. Para calcular la volatilidad relativa del fondo y del destilado, se tomaron los valores del componente más liviano (n-butano) y se calcularon los valores de K_i (que representa la volatilidad relativa) de la ecuación (49) y promediando dichos valores con la ecuación (132). Posteriormente, se calculó la viscosidad dinámica líquida de la mezcla con la ecuación (131) en base a la ecuación (130) y los datos de la tabla 11, para encontrar la viscosidad media de mezcla con la ecuación (129). El producto de la viscosidad y la volatilidad es fijado en la figura 20 para encontrar la eficiencia de los platos, por lo que los valores de la figura fueron extraídos para formar una ecuación de grado n con una $R^2=0,961$.

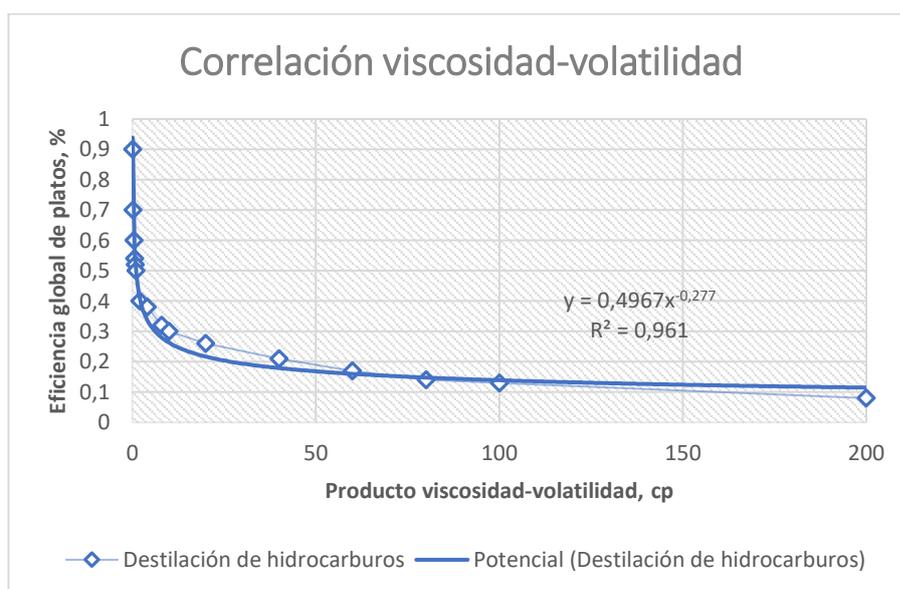


Figura 26. Correlación de viscosidad-volatilidad para la eficiencia global de platos por destilación de hidrocarburos

Al encontrar el valor de la eficiencia, el número de platos reales es corregido para cálculos posteriores de espesor, peso y costo de la columna. El diámetro y altura de la torre representan el detalle de diseño, pero no demuestran el conjunto de especificaciones para diseñar la torre ni los datos necesarios para estimar el costo, por lo que es necesario encontrar dichos valores.

3.5.3. Espesor de la columna

El espesor de una columna depende de factores externos como la carga de viento, presión y fenómenos naturales como terremoto, y otros factores internos como corrosión y presión de trabajo. Es por ello que es necesario realizar una corrección del espesor considerando dichos factores. Las consideraciones para dimensionar el espesor fueron:

- La columna trabaja con compuestos corrosivos por lo que se corrige el espesor.
- La columna tiene orientación vertical por lo que se agrega corrección de factores externos por vientos y terremotos.
- La columna trabaja con presiones moderadas mayores a la externa por lo que no se corrige el espesor para presiones al vacío.
- El estrés máximo de la torre dependerá de la temperatura de fondo por ser la mayor del sistema.
- La eficiencia de la soldadura para la torre de 85%.
- Acero al carbón como material de construcción.

El espesor de la columna es función del diámetro y de la presión, siendo esta última ajustada con la ecuación (139) debido a la diferencia de presión externa y la de trabajo. Para encontrar el espesor total de la torre se emplea la ecuación (141) la cual es calculada con las ecuaciones (140), (138) y el incremento parcial por factores de corrosión.

3.5.4. Peso de la columna

Para un diámetro interno D_i y un largo de la columna L , el método de Mulet, Corripio y Evans (1981) permite obtener el peso de la torre, así como el dimensionamiento de platos por corrección de la presión. Debido a que el peso de la columna es calculado como un cuerpo vacío en ausencia de platos, estos valores serán agregados posteriormente para la evaluación del costo total de la columna.

El peso de la columna es dependiente del diámetro interno, el espesor de la pared del casco, la altura y el material de construcción. Este peso fue encontrado con la ecuación (137) con una densidad de material igual a 490 lb/ft^3 . En este valor se encuentran presentes las dos cúpulas del fondo y del destilado, asumiendo que el espesor de las mismas son iguales.

3.5.5. Costos de la columna

La evaluación de costos de una columna se realiza mediante proyecciones en la inflación anual, la cual afecta a los índices de costos mostrados en la tabla 5. Debido a que los costos de equipo dependen del año de construcción, es necesario establecer el índice base al cual es calculado los costos y el índice de proyección al que se desea construir la columna. En la ecuación (133) muestra la corrección de costo, la cual será empleada para calcular el valor final de la torre con proyección al 2018. Estos índices muestran una tendencia lineal a medida que transcurren los años, por lo que para el índice de construcción de refinería NF, se linealizaron los valores de la tabla 5 en un gráfico, desde el año 2000 hasta el 2006, para introducir la ecuación en la programación y determinar el valor de proyección al año 2018. A continuación, se muestra la figura 27 que estima la ecuación de extrapolación a distintos años:

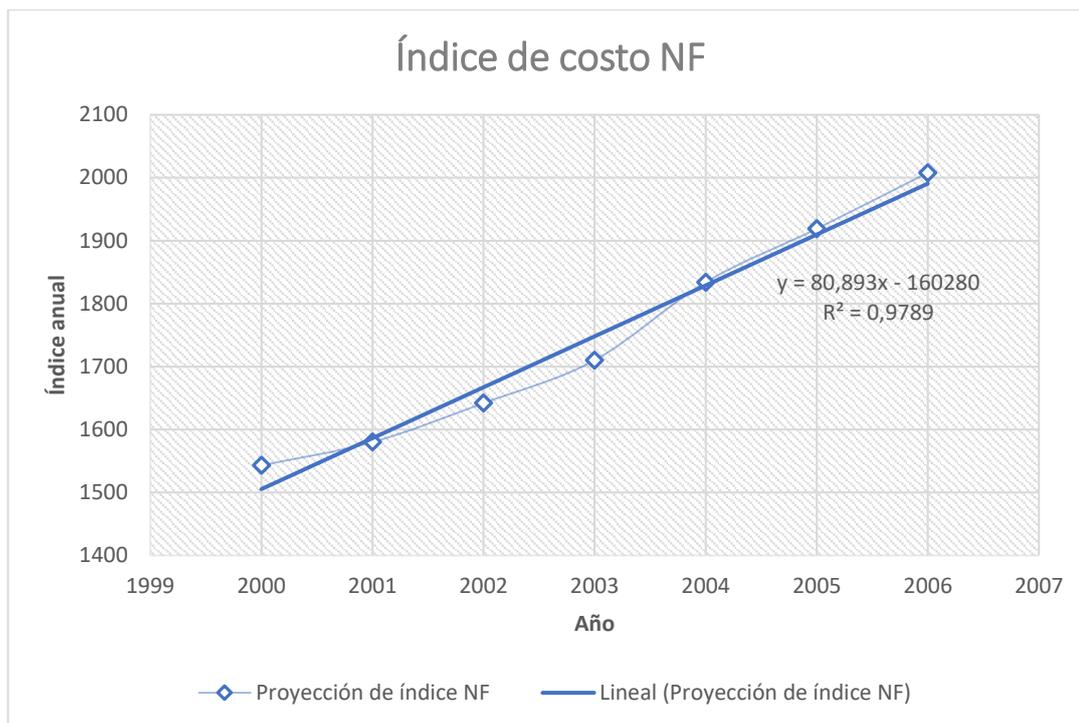


Figura 27. Proyección de índice NF desde el año 200 hasta el 2006

Para el cálculo del costo total de la columna es necesario conocer los valores de diseño de la columna, incluyendo el costo de los platos perforados y el costo de instalación de accesibilidad a la torre. Para calcular el costo de los platos perforados se utiliza la ecuación (142), la cual es encontrada con los valores de la ecuación (143) y los valores de la tabla 6, el número de platos reales y los factores de plato. Para el costo de la plataforma, escaleras y accesos a los platos de la torre, se estimó dicho valor con la ecuación (136), la cual es dependiente del diámetro y la altura de la columna.

Encontradas todas las variables de diseño como altura, diámetro, espesor y peso, y las variables termodinámicas de trabajo como la presión y temperatura, se estima el costo total de la columna con la ecuación (135), agregando un factor de material igual a 1 para acero al carbón y el costo de la columna vacía de la ecuación (135). Dicho valor es corregido con la ecuación (134) para el año 2018, siendo este el costo total para la construcción de una columna de destilación de platos perforados de acero al carbón.

3.5.6. Interfaz gráfica para toma de datos y salida de resultados

En ingreso de datos para el programa de simulación de la columna, se mostrarán cuadros de diálogo en los que especifican el parámetro a ingresar. Primero, el programa debe correr directamente el archivo con extensión “.m” para desplegar la información en la pantalla de comandos, posteriormente se mostrarán que valores deben ingresarse en la simulación y las unidades que se debe emplear. Si un valor ingresado no concuerda con los valores predefinidos en la sección 3.4, el programa desplegará un diálogo con el error cometido, haciendo que el usuario introduzca nuevamente los valores y continuar con el programa.

Una vez establecidos todos los parámetros de entrada a la simulación, el programa correrá hasta alcanzar la convergencia y mostrar los resultados de la destilación, así como el diseño y costos de la columna. Los valores mostrados dependerán del número de etapas y las fracciones molares a destilar, siendo mayor a medida que aumentan las etapas.

Se emplearon este tipo de interfaces para facilitar el ingreso de datos y mostrar los resultados en cuadros de textos, permitiendo evidenciar los flujos y composiciones de cada etapa. Resulta conveniente imprimir los resultados directamente en la pantalla de comandos, debido a que se pueden realizar otros cálculos con los datos de la simulación. Para evidenciar de mejor manera la interfaz de usuario, los gráficos del programa se colocaron en el Anexo I, el cual muestra el manejo del programa y la lectura de los resultados.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis y comparación del comportamiento termodinámico

La información disponible para orientar y realizar la discusión de resultados fue obtenida de proyectos acordes con la investigación realizada, la cual incluye una simulación por métodos rigurosos propuesto por (Díaz Manzo, 2015), algoritmos de programación termodinámica propuesto por (Pérez Ones, Días Rodríguez, Zumalacárregui, & Gozá León, 2010) y la base teórica de investigación por (Henley & Seader, 1990), (Treybal, 1988), (Seider, Seader, Lewin, & Widagdo, 2009) y (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007).

Al estudiar los resultados e información de dichos autores, se pudo establecer una base de programación y los algoritmos necesarios para desarrollar un programa que pueda estimar las concentraciones y temperatura de una columna de fraccionamiento de hidrocarburos con el fin de diseñar y estimar costos de fabricación. Los métodos termodinámicos empleados en el presente trabajo de titulación, permitirán establecer un conjunto de ecuaciones tal que los resultados sean similares a los obtenidos en la realidad, estableciendo un equilibrio de fases y propiedades de mezclado para varios compuestos de hidrocarburos. Al establecer una programación adecuada de las ecuaciones facultará obtener resultados favorables y acordes a los programas comerciales, logrando estudiar el comportamiento de la nafta y estimar las funciones de diseño industrial en una columna.

4.1.1. Valores de simulación para el equilibrio líquido-vapor

Para determinar los valores de equilibrio, se realizaron 5 programas con diferentes ecuaciones de estado, iniciando con las composiciones más sencillas hasta la utilización de ecuaciones más complejas que toman en cuenta parámetros que hacen

la descripción del sistema más cercano a los sistemas reales. Los resultados obtenidos en cada caso fueron comparados con los valores obtenidos del programa ThermoSolver, el cual utiliza ecuaciones que intentan estimar los valores de concentración, presión y temperatura a diferentes condiciones, mostrando el equilibrio de fase que existe en una mezcla de varios componentes químicos. La diferencia calculada entre los resultados obtenidos se usó para establecer una comparación fundamentada en la diferencia porcentual con respecto a un programa comercial maduro y de esta manera darles una validación a los resultados obtenidos en los programas desarrollados en el presente trabajo de titulación. De esta forma se fortalecieron los resultados obtenidos en los cálculos realizados en el presente trabajo. Las simulaciones se realizaron con el propósito de corroborar la programación y establecer una diferencia porcentual con respecto a un programa comercial. En primer lugar, se realizó una estimación ideal a partir de las ecuaciones de presión de saturación para un gas de comportamiento ideal, y luego se emplearon las ecuaciones de estado SRK y PR para compararlos y demostrar la validez de los resultados que serán utilizados como datos de entrada para realizar los cálculos en la columna de destilación. Los valores obtenidos de la simulación fueron comparados con las opciones de equilibrio que ofrece ThermoSolver, como la formulación ideal, phi-phi y gamma-phi a diferentes presiones. A continuación, se presentan los resultados:

Tabla 12.
Comparación del equilibrio L-V ideal simulado con el programa ThermoSolver

Parámetros de entrada			Parámetros de salida					
Compuesto	Presión [Bar]	Concentración de la fase líquida {x}	Thermosolver		Simulación		% de Error	
			Concentración {y}	Temperatura [K]	Concentración {y}	Temperatura [K]	Concentración	Temperatura
n-butano (C4H10)	1	0,1473	0,4170	303,20	0,4184	302,94	0,3357	0,0858
	2		0,3879	325,76	0,3903	325,30	0,6187	0,1412
	3		0,3713	340,74	0,3748	340,08	0,9426	0,1937
	4		0,3598	352,32	0,3642	351,45	1,2229	0,2469
	5		0,3509	361,90	0,3564	360,82	1,5674	0,2984
n-pentano (C5H12)	1	0,2696	0,2216	303,20	0,2211	302,94	0,2256	0,0858
	2		0,2328	325,76	0,2315	325,30	0,5584	0,1412
	3		0,2390	340,74	0,2369	340,08	0,8787	0,1937
	4		0,2432	352,32	0,2405	351,45	1,1102	0,2469
	5		0,2463	361,90	0,2430	360,82	1,3398	0,2984
n-hexano (C6H14)	1	0,0906	0,0226	303,20	0,0227	302,94	0,4425	0,0858
	2		0,0268	325,76	0,0268	325,30	0,0000	0,1412
	3		0,0295	340,74	0,0293	340,08	0,6780	0,1937
	4		0,0314	352,32	0,0310	351,45	1,2739	0,2469
	5		0,0330	361,90	0,0324	360,82	1,8182	0,2984
n-heptano (C7H16)	1	0,0215	0,0016	303,20	0,0017	302,94	6,2500	0,0858
	2		0,0022	325,76	0,0022	325,30	0,0000	0,1412
	3		0,0026	340,74	0,0026	340,08	0,0000	0,1937
	4		0,0029	352,32	0,0029	351,45	0,0000	0,2469
	5		0,0032	361,90	0,0032	360,82	0,0000	0,2984
2-metilbutano (C5H12)	1	0,2466	0,2694	303,20	0,2689	302,94	0,1856	0,0858
	2		0,2725	325,76	0,2720	325,30	0,1835	0,1412
	3		0,2736	340,74	0,2732	340,08	0,1462	0,1937
	4		0,2741	352,32	0,2738	351,45	0,1094	0,2469
	5		0,2743	361,90	0,2740	360,82	0,1094	0,2984
2-metilpentano (C6H14)	1	0,0938	0,0324	303,20	0,0323	302,94	0,3086	0,0858
	2		0,0369	325,76	0,0368	325,30	0,2710	0,1412
	3		0,0397	340,74	0,0395	340,08	0,5038	0,1937
	4		0,0417	352,32	0,0414	351,45	0,7194	0,2469
	5		0,0432	361,90	0,0429	360,82	0,6944	0,2984
metilciclopentano (C6H12)	1	0,0655	0,0148	303,20	0,0148	302,94	0,0000	0,0858
	2		0,0176	325,76	0,0175	325,30	0,5682	0,1412
	3		0,0193	340,74	0,0192	340,08	0,5181	0,1937
	4		0,0206	352,32	0,0205	351,45	0,4854	0,2469
	5		0,0217	361,90	0,0215	360,82	0,9217	0,2984
ciclopentano (C5H10)	1	0,0291	0,0149	303,20	0,0149	302,94	0,0000	0,0858
	2		0,0164	325,76	0,0163	325,30	0,6098	0,1412
	3		0,0173	340,74	0,0172	340,08	0,5780	0,1937
	4		0,0179	352,32	0,0178	351,45	0,5587	0,2469
	5		0,0183	361,90	0,0182	360,82	0,5464	0,2984
ciclohexano (C6H12)	1	0,0227	0,0037	303,20	0,0037	302,94	0,2710	0,0858
	2		0,0045	325,76	0,0045	325,30	0,0000	0,1412
	3		0,0050	340,74	0,0050	340,08	0,0000	0,1937
	4		0,0054	352,32	0,0054	351,45	0,0000	0,2469
	5		0,0058	361,90	0,0057	360,82	1,7241	0,2984
benceno (C6H6)	1	0,0084	0,00130	303,20	0,0013	302,94	0,0000	0,0858
	2		0,00167	325,76	0,0017	325,30	1,7964	0,1412
	3		0,00189	340,74	0,0019	340,08	0,5291	0,1937
	4		0,00200	352,32	0,0020	351,45	0,0000	0,2469
	5		0,00220	361,90	0,0022	360,82	0,0000	0,2984
tolueno (C7H8)	1	0,0049	0,0002	303,20	0,0002	302,94	0,0000	0,0858
	2		0,0003	325,76	0,0003	325,30	0,0000	0,1412
	3		0,0004	340,74	0,00039	340,08	2,5000	0,1937
	4		0,0004	352,32	0,0004	351,45	0,0000	0,2469
	5		0,0005	361,90	0,00048	360,82	4,0000	0,2984

Establecer la diferencia porcentual (% de error), de aquí en adelante y debido a que en el inicio del presente trabajo de titulación se utilizó, posiblemente de forma errónea, “% de error” para definir la diferencia entre los resultados obtenidos entre los programas de referencia, ThermoSolver y Hysys, con los resultados obtenidos

mediante el desarrollo y aplicación de los programas especializados para elaborar el presente trabajo. Por lo tanto, en las tablas cuando se expresa “% de error” en realidad se está refiriendo a la diferencia entre los resultados previamente explicados. Dicho esto, se utiliza la diferencia entre los resultados de los diferentes programas como una medida de la validez de los modelos y los programas desarrollados en el presente Trabajo de Grado. Entonces las diferencias obtenidas de cada compuesto con respecto a su concentración y temperatura, se consideró el valor de los datos de ThermoSolver como “real”, mientras que el simulado se lo tomó como el experimental. Posteriormente, se sumaron todos los errores y se estableció un promedio de global entre el programa simulado y ThermoSolver manteniendo un formato de 4 cifras decimales para el error y composición, mientras que se establecieron 2 cifras decimales para la temperatura, debido al poco empleo de más decimales en los estudios termodinámicos o diseños industriales de equipos, trabajando con temperaturas de valores enteros.

Los resultados obtenidos para una suposición de comportamiento ideal, muestran una gran cercanía con los cálculos de ThermoSolver, con una diferencia porcentual promedio de 0,692% con respecto a la concentración y 0,193% con respecto a la temperatura. Esta diferencia puede deberse a los datos utilizados en las propiedades termodinámicas de los compuestos, debido que para la simulación se utilizaron datos actuales, mientras que ThermoSolver utiliza una base de datos de 2001. Además, estos resultados sugieren que se realizó una correcta programación por la poca diferencia que existe entre la concentración y temperatura, dando una aproximación favorable para el desarrollo del equilibrio con ecuaciones de estado.

Estimar la idealidad de la mezcla permite establecer un punto de partida para la programación de ecuaciones de estado de comportamiento real. Conocer el valor ideal permitirá estimar valores iniciales e incluir los parámetros del equilibrio phi-phi con ecuaciones de estado, y si este valor presenta una reducida diferencia, entonces la programación con EEC permitirá obtener buenas estimaciones con respecto al programa ThermoSolver. Para tener un mayor rango de comparación y validar la programación, se simularon varios equilibrios con la misma codificación, esperando que la progresión del algoritmo se cumpla de manera satisfactoria y brinde valores cercanos a los de ThermoSolver. Los resultados obtenidos de la simulación se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 13.

Comparación del equilibrio L-V simulado con el programa ThermoSolver utilizando el equilibrio phi de vapor y la ecuación de estado de SRK

Parámetros de entrada			Parámetros de salida					
Compuesto	Presión [Bar]	Concentración de la fase líquida {x}	Thermosolver $y_i \hat{\phi}_i P = x_i P_i^{sat}$		Simulación $y_i \hat{\phi}_i P = x_i P_i^{sat}$		% de Error	
			Concentración {y}	Temperatura [K]	Concentración {y}	Temperatura [K]	Concentración	Temperatura
n-butano (C4H10)	1	0,1473	0,4150	302,17	0,4161	302,12	0,2651	0,0165
	2		0,3844	323,72	0,3863	323,59	0,4943	0,0402
	3		0,3664	337,69	0,3693	337,48	0,7915	0,0622
	4		0,3536	348,25	0,3573	347,93	1,0464	0,0919
	5		0,3436	356,81	0,3480	356,38	1,2806	0,1205
n-pentano (C5H12)	1	0,2696	0,2222	302,17	0,2219	302,12	0,1350	0,0165
	2		0,2339	323,72	0,2329	323,59	0,4275	0,0402
	3		0,2404	337,69	0,2388	337,48	0,6656	0,0622
	4		0,2450	348,25	0,2427	347,94	0,9388	0,0890
	5		0,2484	356,81	0,2457	356,38	1,0870	0,1205
n-hexano (C6H14)	1	0,0906	0,0229	302,17	0,0230	302,12	0,4367	0,0165
	2		0,0274	323,72	0,0274	323,59	0,0000	0,0402
	3		0,0303	337,69	0,0301	337,48	0,6601	0,0622
	4		0,0325	348,25	0,0322	347,94	0,9231	0,0890
	5		0,0344	356,81	0,0339	356,38	1,4535	0,1205
n-heptano (C7H16)	1	0,0215	0,0017	302,17	0,0017	302,12	0,0000	0,0165
	2		0,0023	323,72	0,0023	323,59	0,0000	0,0402
	3		0,0027	337,69	0,0028	337,48	3,7037	0,0622
	4		0,0031	348,25	0,0031	347,94	0,0000	0,0890
	5		0,0034	356,81	0,0034	356,38	0,0000	0,1205
2-metilbutano (C5H12)	1	0,2466	0,2700	302,17	0,2696	302,12	0,1481	0,0165
	2		0,2735	323,72	0,2731	323,59	0,1463	0,0402
	3		0,2749	337,69	0,2745	337,48	0,1455	0,0622
	4		0,2756	348,25	0,2753	347,94	0,1089	0,0890
	5		0,2760	356,81	0,2758	356,38	0,0725	0,1205
2-metilpentano (C6H14)	1	0,0938	0,0328	302,17	0,0327	302,12	0,3049	0,0165
	2		0,0376	323,72	0,0375	323,59	0,2660	0,0402
	3		0,0407	337,69	0,0406	337,48	0,2457	0,0622
	4		0,0430	348,25	0,0428	347,94	0,4651	0,0890
	5		0,0448	356,81	0,0446	356,38	0,4464	0,1205
metilciclopentano (C6H12)	1	0,0655	0,0149	302,17	0,0149	302,12	0,0000	0,0165
	2		0,0178	323,72	0,0177	323,59	0,5618	0,0402
	3		0,0193	337,69	0,0195	337,48	1,0363	0,0622
	4		0,0210	348,25	0,0209	347,94	0,4762	0,0890
	5		0,0221	356,81	0,0220	356,38	0,4525	0,1205
ciclopentano (C5H10)	1	0,0291	0,0149	302,17	0,0149	302,12	0,0000	0,0165
	2		0,0163	323,72	0,0163	323,59	0,0000	0,0402
	3		0,0171	337,69	0,0171	337,48	0,0000	0,0622
	4		0,0177	348,25	0,0177	347,94	0,0000	0,0890
	5		0,0182	356,81	0,0181	356,38	0,5495	0,1205
ciclohexano (C6H12)	1	0,0227	0,0037	302,17	0,0037	302,12	0,0000	0,0165
	2		0,0045	323,72	0,0045	323,59	0,0000	0,0402
	3		0,0051	337,69	0,0051	337,48	0,0000	0,0622
	4		0,0055	348,25	0,0055	347,94	0,0000	0,0890
	5		0,0059	356,81	0,0059	356,38	0,0000	0,1205
benceno (C6H6)	1	0,0084	0,00130	302,17	0,0013	302,12	0,0000	0,0165
	2		0,00167	323,72	0,0017	323,59	1,7964	0,0402
	3		0,00189	337,69	0,0019	337,48	0,5291	0,0622
	4		0,00200	348,25	0,0020	347,94	0,0000	0,0890
	5		0,00220	356,81	0,0022	356,38	0,0000	0,1205
tolueno (C7H8)	1	0,0049	0,0002	302,17	0,0002	302,12	0,0000	0,0165
	2		0,0003	323,72	0,0003	323,59	0,0000	0,0402
	3		0,0004	337,69	0,0004	337,48	0,0000	0,0622
	4		0,0004	348,25	0,0004	347,94	0,0000	0,0890
	5		0,0005	356,81	0,0005	356,38	0,0000	0,1205

Tabla 14.
Comparación del equilibrio L-V simulado con el programa ThermoSolver
utilizando el equilibrio phi-phi y la ecuación de estado de SRK

Parámetros de entrada			Parámetros de salida					
Compuesto	Presión [Bar]	Concentración de la fase líquida {x}	Thermosolver $y_i \hat{\phi}_i^L P = x_i \gamma_i f_i^L$		Simulación $y_i \hat{\phi}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^L$		% de Error	
			Concentración {y}	Temperatura [K]	Concentración {y}	Temperatura [K]	Concentración	Temperatura
n-butano (C4H10)	1	0,1473	0,4001	303,83	0,4042	303,60	1,0247	0,0757
	2		0,3628	326,78	0,3687	326,17	1,6262	0,1867
	3		0,3399	342,11	0,3472	341,15	2,1477	0,2806
	4		0,3232	353,99	0,3315	352,72	2,5681	0,3588
	5		0,3099	363,87	0,3191	362,28	2,9687	0,4370
n-pentano (C5H12)	1	0,2696	0,2283	303,83	0,2245	303,60	1,6645	0,0757
	2		0,2422	326,78	0,2375	326,17	1,9405	0,1867
	3		0,2501	342,11	0,2448	341,15	2,1192	0,2806
	4		0,2556	353,99	0,2498	352,72	2,2692	0,3588
	5		0,2598	363,87	0,2535	362,28	2,4249	0,4370
n-hexano (C6H14)	1	0,0906	0,0239	303,83	0,0235	303,60	1,6736	0,0757
	2		0,0294	326,78	0,0288	326,17	2,0408	0,1867
	3		0,0333	342,11	0,0324	341,15	2,7027	0,2806
	4		0,0364	353,99	0,0353	352,72	3,0220	0,3588
	5		0,0390	363,87	0,0377	362,28	3,3333	0,4370
n-heptano (C7H16)	1	0,0215	0,0018	303,83	0,0018	303,60	0,0000	0,0757
	2		0,0025	326,78	0,0025	326,17	0,0000	0,1867
	3		0,0031	342,11	0,0031	341,15	0,0000	0,2806
	4		0,0037	353,99	0,0036	352,72	2,7027	0,3588
	5		0,0041	363,87	0,0040	362,28	2,4390	0,4370
2-metilbutano (C5H12)	1	0,2466	0,2735	303,83	0,2715	303,60	0,7313	0,0757
	2		0,2775	326,78	0,2755	326,17	0,7207	0,1867
	3		0,2790	342,11	0,2771	341,15	0,6810	0,2806
	4		0,2796	353,99	0,2778	352,72	0,6438	0,3588
	5		0,2797	363,87	0,2781	362,28	0,5720	0,4370
2-metilpentano (C6H14)	1	0,0938	0,0345	303,83	0,0339	303,60	1,7391	0,0757
	2		0,0405	326,78	0,0395	326,17	2,4691	0,1867
	3		0,0445	342,11	0,0433	341,15	2,6966	0,2806
	4		0,0476	353,99	0,0462	352,72	2,9412	0,3588
	5		0,0502	363,87	0,0486	362,28	3,1873	0,4370
metilciclopentano (C6H12)	1	0,0655	0,0158	303,83	0,0168	303,60	6,3291	0,0757
	2		0,0194	326,78	0,0203	326,17	4,6392	0,1867
	3		0,0219	342,11	0,0227	341,15	3,6530	0,2806
	4		0,0239	353,99	0,0246	352,72	2,9289	0,3588
	5		0,0257	363,87	0,0263	362,28	2,3346	0,4370
ciclopentano (C5H10)	1	0,0291	0,0156	303,83	0,0171	303,60	9,6154	0,0757
	2		0,0175	326,78	0,0187	326,17	6,8571	0,1867
	3		0,0186	342,11	0,0198	341,15	6,4516	0,2806
	4		0,0195	353,99	0,0205	352,72	5,1282	0,3588
	5		0,0202	363,87	0,0212	362,28	4,9505	0,4370
ciclohexano (C6H12)	1	0,0227	0,00395	303,83	0,0045	303,60	13,9241	0,0757
	2		0,00500	326,78	0,0056	326,17	12,0000	0,1867
	3		0,00580	342,11	0,0064	341,15	10,3448	0,2806
	4		0,00640	353,99	0,0070	352,72	9,3750	0,3588
	5		0,00700	363,87	0,0076	362,28	8,5714	0,4370
benceno (C6H6)	1	0,0084	0,00190	303,83	0,00200	303,60	5,2632	0,0757
	2		0,00240	326,78	0,00240	326,17	0,0000	0,1867
	3		0,00270	342,11	0,00270	341,15	0,0000	0,2806
	4		0,00300	353,99	0,00300	352,72	0,0000	0,3588
	5		0,00330	363,87	0,00320	362,28	3,0303	0,4370
tolueno (C7H8)	1	0,0049	0,00027	303,83	0,00028	303,60	3,7037	0,0757
	2		0,00040	326,78	0,00040	326,17	0,0000	0,1867
	3		0,00050	342,11	0,00050	341,15	0,0000	0,2806
	4		0,00059	353,99	0,00060	352,72	1,6949	0,3588
	5		0,00068	363,87	0,00070	362,28	2,9412	0,4370

Tabla 15.
Comparación del equilibrio L-V simulado con el programa ThermoSolver
utilizando el equilibrio phi-phi y la ecuación de estado de SRK

Parámetros de entrada			Parámetros de salida					
Compuesto	Presión [Bar]	Concentración de la fase líquida {x}	Thermosolver $y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \gamma_i f_i^l$		Simulación $y_i \hat{\phi}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^l$		% de Error	
			Concentración {y}	Temperatura [K]	Concentración {y}	Temperatura [K]	Concentración	Temperatura
n-butano (C4H10)	1	0,1473	0,4001	303,83	0,3967	325,77	0,8498	7,2211
	2		0,3628	326,78	0,3614	349,80	0,3859	7,0445
	3		0,3399	342,11	0,3400	365,70	0,0294	6,8954
	4		0,3232	353,99	0,3243	377,94	0,3403	6,7657
	5		0,3099	363,87	0,3118	388,03	0,6131	6,6397
n-pentano (C5H12)	1	0,2696	0,2283	303,83	0,2279	325,77	0,1752	7,2211
	2		0,2422	326,78	0,2406	349,80	0,6606	7,0445
	3		0,2501	342,11	0,2476	365,70	0,9996	6,8954
	4		0,2556	353,99	0,2525	377,94	1,2128	6,7657
	5		0,2598	363,87	0,2561	388,03	1,4242	6,6397
n-hexano (C6H14)	1	0,0906	0,0239	303,83	0,0249	325,77	4,1841	7,2211
	2		0,0294	326,78	0,0303	349,80	3,0612	7,0445
	3		0,0333	342,11	0,0340	365,70	2,1021	6,8954
	4		0,0364	353,99	0,0370	377,94	1,6484	6,7657
	5		0,0390	363,87	0,0395	388,03	1,2821	6,6397
n-heptano (C7H16)	1	0,0215	0,0018	303,83	0,0020	325,77	11,1111	7,2211
	2		0,0025	326,78	0,0028	349,80	12,0000	7,0445
	3		0,0031	342,11	0,0034	365,70	9,6774	6,8954
	4		0,0037	353,99	0,0039	377,94	5,4054	6,7657
	5		0,0041	363,87	0,0044	388,03	7,3171	6,6397
2-metilbutano (C5H12)	1	0,2466	0,2735	303,83	0,2718	325,77	0,6216	7,2211
	2		0,2775	326,78	0,2755	349,80	0,7207	7,0445
	3		0,2790	342,11	0,2768	365,70	0,7885	6,8954
	4		0,2796	353,99	0,2772	377,94	0,8584	6,7657
	5		0,2797	363,87	0,2773	388,03	0,8581	6,6397
2-metilpentano (C6H14)	1	0,0938	0,0345	303,83	0,0352	325,77	2,0290	7,2211
	2		0,0405	326,78	0,0410	349,80	1,2346	7,0445
	3		0,0445	342,11	0,0448	365,70	0,6742	6,8954
	4		0,0476	353,99	0,0477	377,94	0,2101	6,7657
	5		0,0502	363,87	0,0502	388,03	0,0000	6,6397
metilciclopentano (C6H12)	1	0,0655	0,0158	303,83	0,0172	325,77	8,8608	7,2211
	2		0,0194	326,78	0,0208	349,80	7,2165	7,0445
	3		0,0219	342,11	0,0234	365,70	6,8493	6,8954
	4		0,0239	353,99	0,0254	377,94	6,2762	6,7657
	5		0,0257	363,87	0,0272	388,03	5,8366	6,6397
ciclopentano (C5H10)	1	0,0291	0,0156	303,83	0,0172	325,77	10,2564	7,2211
	2		0,0175	326,78	0,0189	349,80	8,0000	7,0445
	3		0,0186	342,11	0,0200	365,70	7,5269	6,8954
	4		0,0195	353,99	0,0208	377,94	6,6667	6,7657
	5		0,0202	363,87	0,0215	388,03	6,4356	6,6397
ciclohexano (C6H12)	1	0,0227	0,00395	303,83	0,0046	325,77	16,4557	7,2211
	2		0,00500	326,78	0,0058	349,80	16,0000	7,0445
	3		0,00580	342,11	0,0066	365,70	13,7931	6,8954
	4		0,00640	353,99	0,0072	377,94	12,5000	6,7657
	5		0,00700	363,87	0,0078	388,03	11,4286	6,6397
benceno (C6H6)	1	0,0084	0,00190	303,83	0,00200	325,77	5,2632	7,2211
	2		0,00240	326,78	0,00250	349,80	4,1667	7,0445
	3		0,00270	342,11	0,00280	365,70	3,7037	6,8954
	4		0,00300	353,99	0,00310	377,94	3,3333	6,7657
	5		0,00330	363,87	0,00340	388,03	3,0303	6,6397
tolueno (C7H8)	1	0,0049	0,00027	303,83	0,00030	325,77	11,1111	7,2211
	2		0,00040	326,78	0,00050	349,80	25,0000	7,0445
	3		0,00050	342,11	0,00060	365,70	20,0000	6,8954
	4		0,00059	353,99	0,00070	377,94	18,6441	6,7657
	5		0,00068	363,87	0,00080	388,03	17,6471	6,6397

Los resultados de la tabla 13 para la simulación del equilibrio L-V utilizando una ecuación de estado de SRK, muestran una diferencia porcentual promedio de 0,401% para la concentración, mientras que un 0.065% de diferencia porcentual para la temperatura. Estos resultados muestran una diferencia inferior que los valores ideales simulados en la tabla 12, siendo la aproximación más cercana a los de ThermoSolver. Esta disminución de diferencia porcentual se puede deber a las iteraciones que realiza el programa para establecer un valor final, corrigiendo los datos progresivamente hasta alcanzar un valor de corrección óptimo.

Los resultados de la tabla 14, utilizando el equilibrio phi-phi y la ecuación de estado SRK, se la comparó con la ecuación gamma-phi del programa ThermoSolver debido a que este carece de la formulación phi-phi. Los valores calculados en la simulación no presentan gran variación a pesar de poseer distintas ecuaciones de estado, brindando una diferencia porcentual del 3,250% para la concentración y un 0,267% para la temperatura. Se puede evidenciar un aumento significativo de la diferencia porcentual con respecto a los valores anteriores, debido al cambio de formulación de equilibrio. Además, la diferencia porcentual aumenta conforme aumenta la presión debido a los cálculos computacionales que necesita realizar, siendo estos más complejos y de mayor variación.

En la tabla 15, se muestran los valores obtenidos del equilibrio phi-phi utilizando la ecuación de estado de PR. Estos valores presentan una diferencia porcentual de concentración de 5,972% y de temperatura de 6,913%, los cuales aumentan significante en comparación a la ecuación de estado de SRK. Este aumento en la diferencia porcentual se debe a las constantes de la ecuación de estado de PR, debido a que aumentan los valores de los parámetros de mezclado y el factor Z de la ecuación cúbica, siendo de mayor significancia en la fase líquida. Este incremento hace que la corrección de la temperatura sea mayor en cada iteración, haciendo que las concentraciones se corrijan y se alejen de los valores de ThermoSolver.

Para cada caso de equilibrio, y para establecer una mejor comparación, se graficaron los resultados de la simulación de cada ecuación de estado con los valores de ThermoSolver. Para estas gráficas, las siglas empleadas fueron: IT e IP, que representan la comparación de los resultados de la tabla 12 en la simulación ideal y de ThermoSolver, respectivamente; PT y PP, representan la comparación de los resultados de la tabla 13 para los datos simulación y de ThermoSolver,

respectivamente; CT y SRK representan la comparación de los resultados de la tabla 13 para los datos simulación con la ecuación de estado Soave-Redlinch-Kwong y de ThermoSolver, respectivamente; y al final se muestran los resultados de la tabla 14 con la siglas PR para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

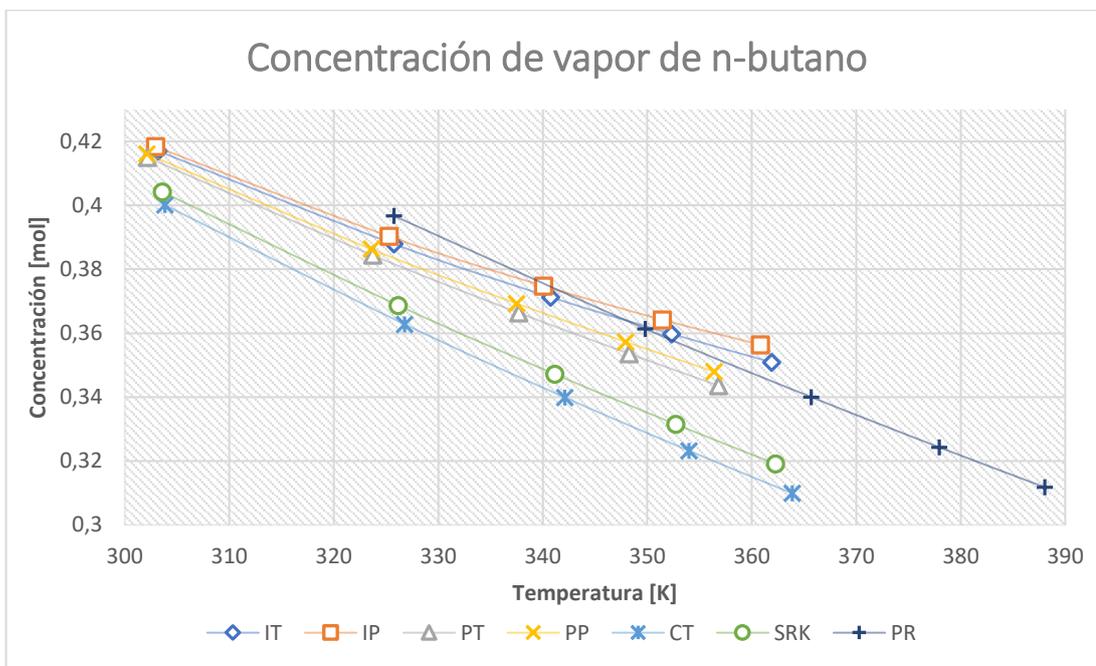


Figura 28. Comparación de los resultados de la concentración de n-butano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas

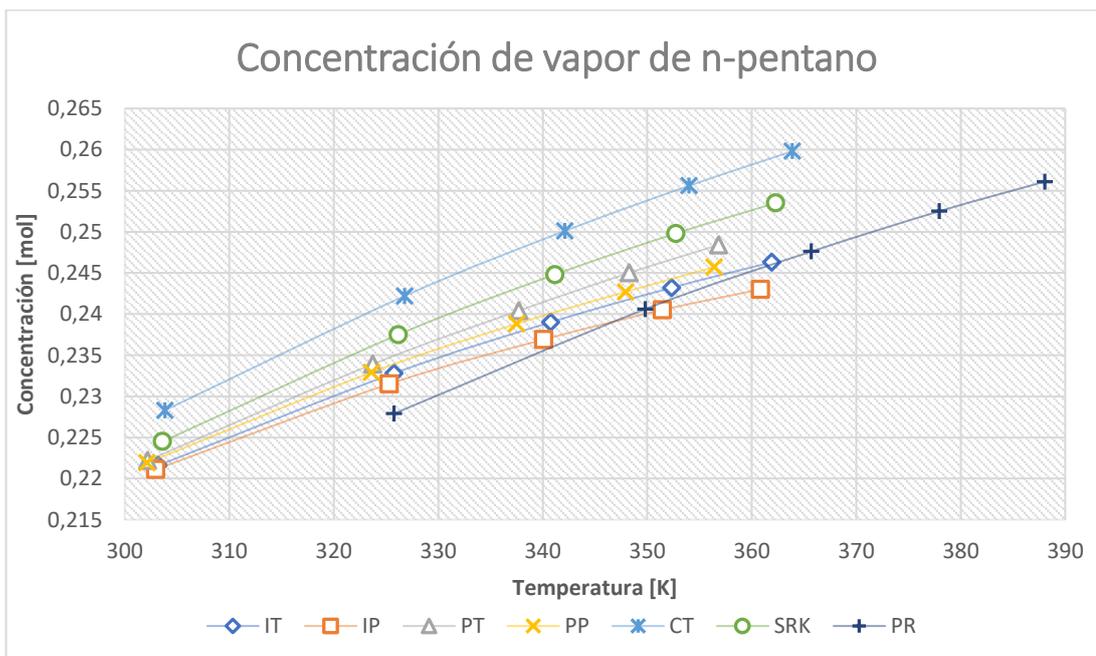


Figura 29. Comparación de los resultados de la concentración de n-pentano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas

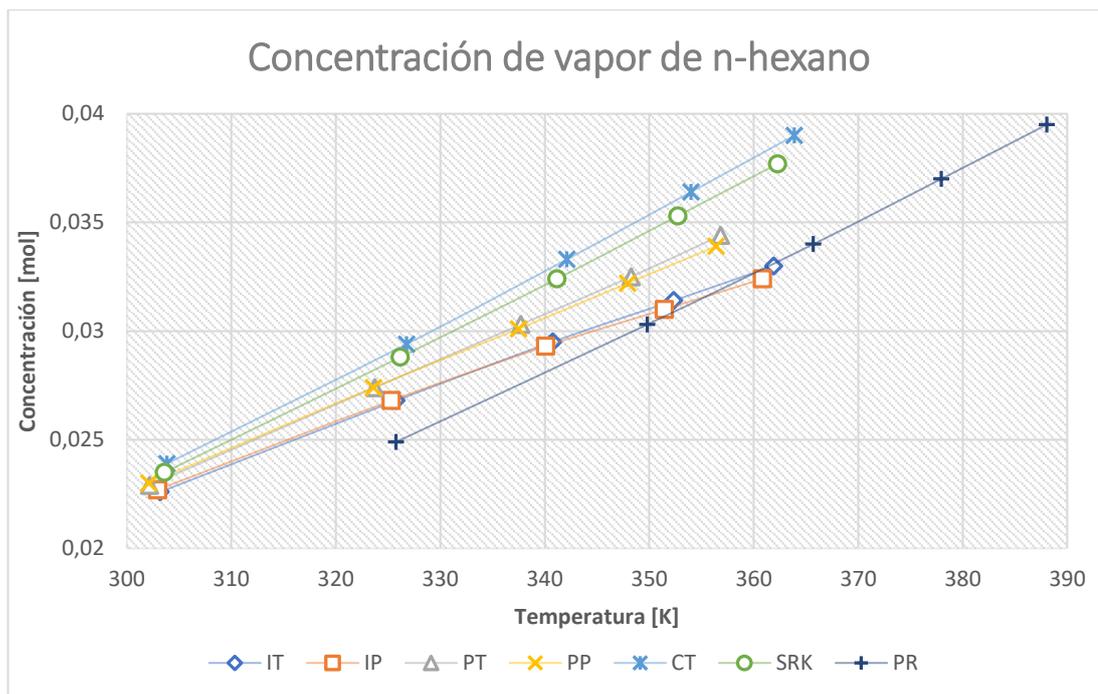


Figura 30. Comparación de los resultados de la concentración de n-hexano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas

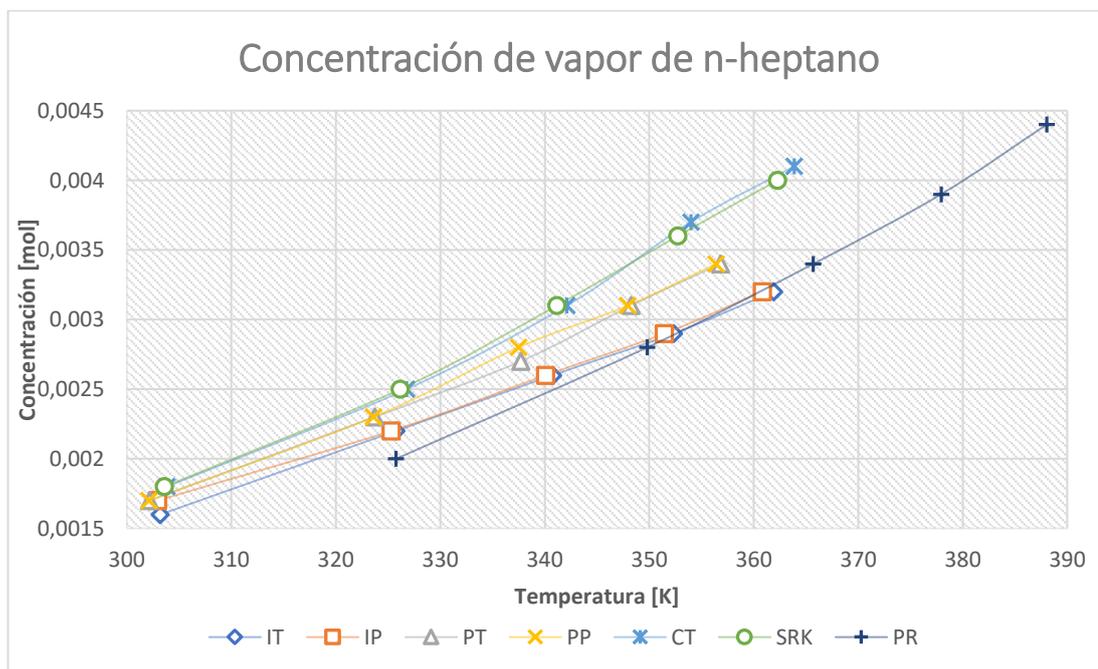


Figura 31. Comparación de los resultados de la concentración de n-heptano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas

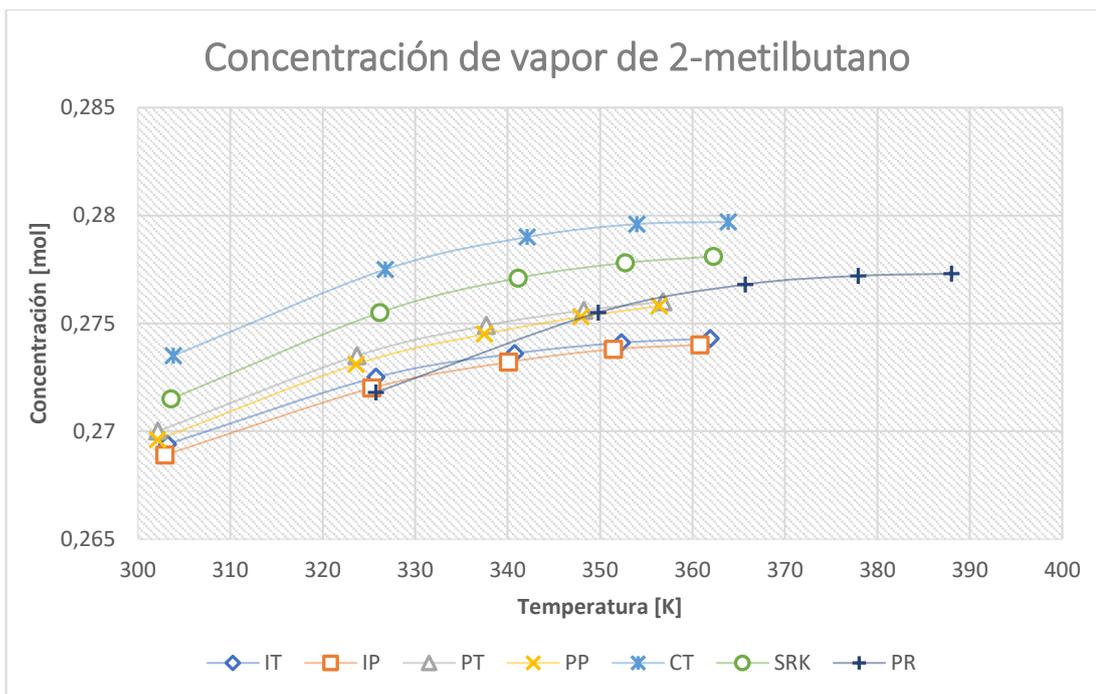


Figura 32. Comparación de los resultados de la concentración de 2-metilbutano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas

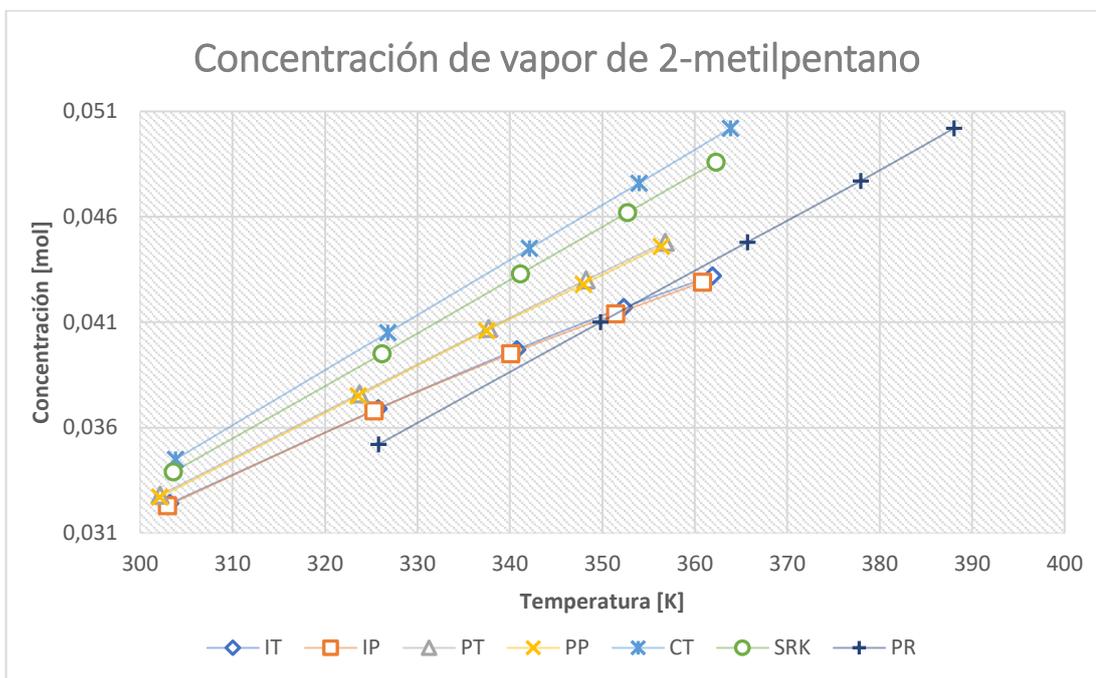


Figura 33. Comparación de los resultados de la concentración de 2-metilpentano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas

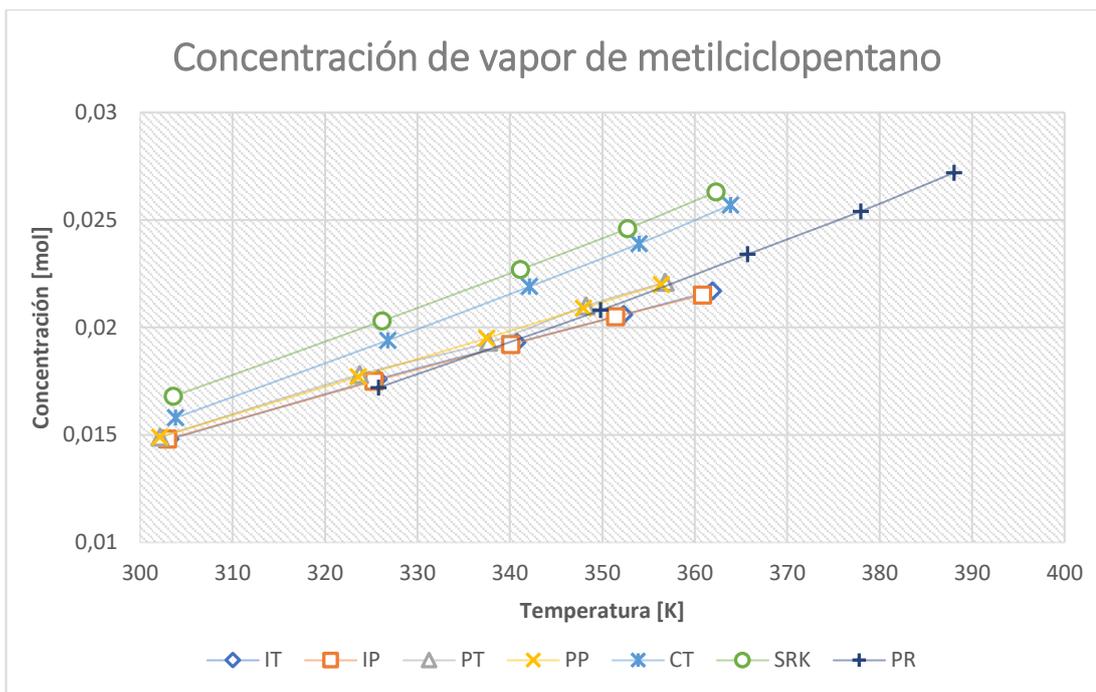


Figura 34. Comparación de los resultados de la concentración de metilciclopentano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas

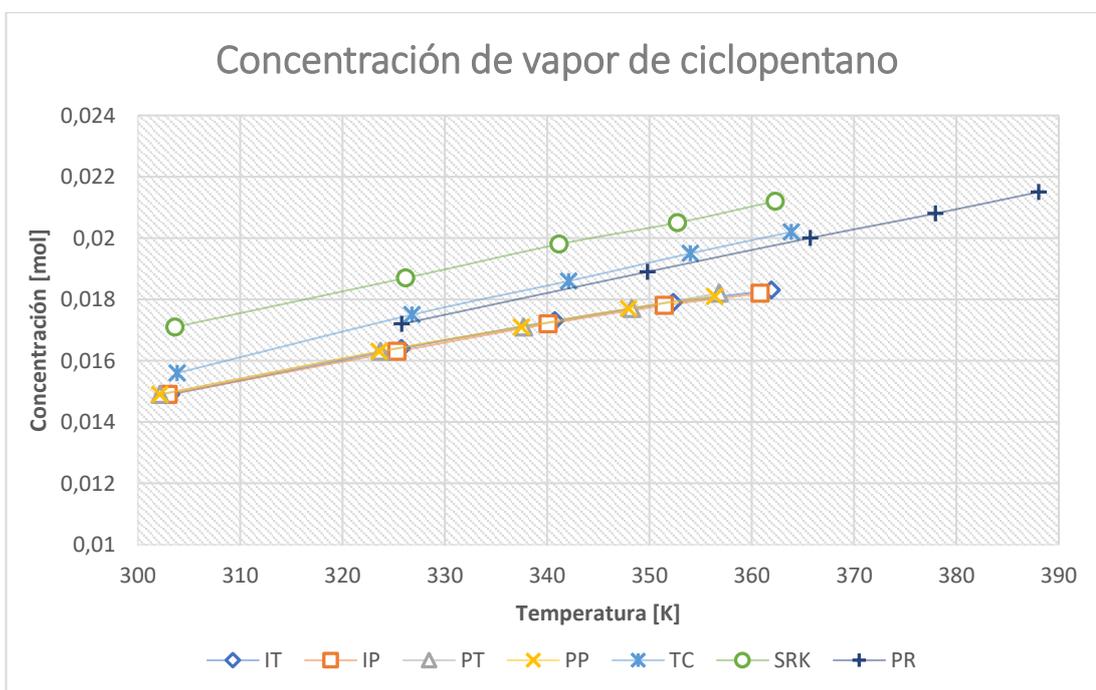


Figura 35. Comparación de los resultados de la concentración de ciclopentano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas

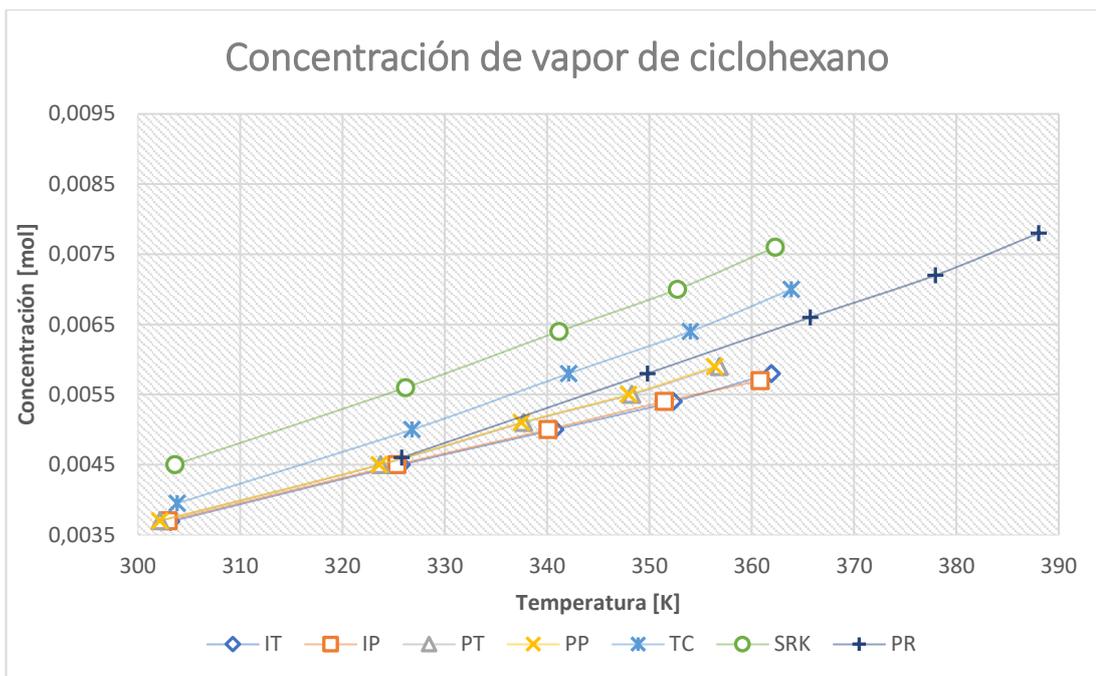


Figura 36. Comparación de los resultados de la concentración de ciclohexano simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas

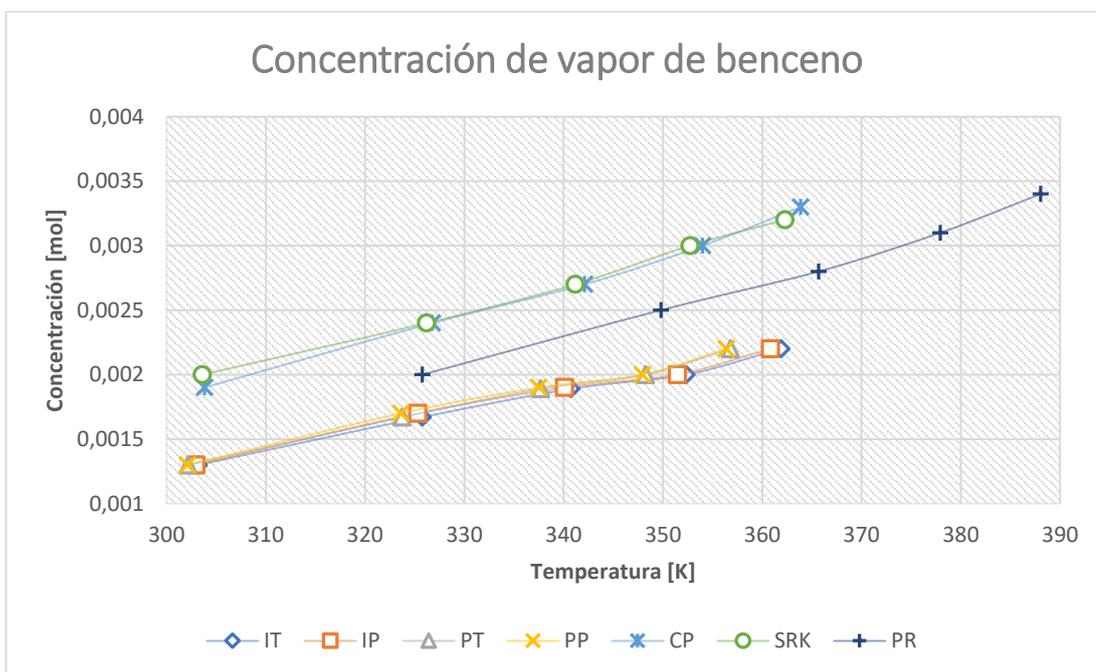


Figura 37. Comparación de los resultados de la concentración de benceno simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas

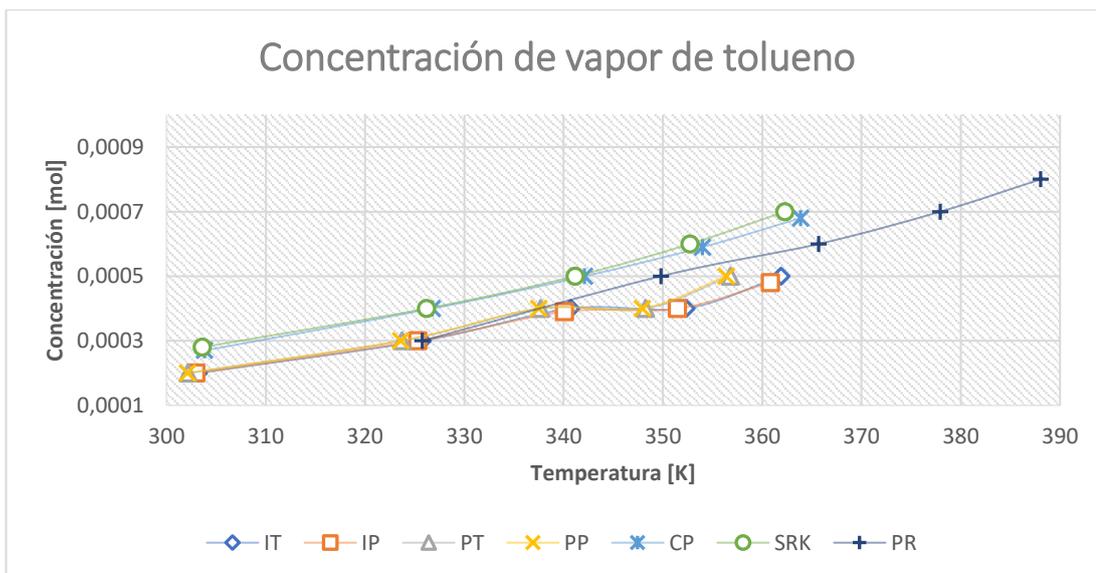


Figura 38. Comparación de los resultados de la concentración de tolueno simulado con los valores de ThermoSolver a diferentes temperaturas

La variación de temperatura de equilibrio con la presión presenta una diferencia significativa en la ecuación de estado de PR con respecto a los resultados obtenidos con las otras ecuaciones, siendo esta la que presenta la mayor diferencia porcentual mientras que las otras formulaciones se encuentran en un mismo rango de valores relativamente cercanos unos de otros. Esta relación se muestra en la siguiente figura:

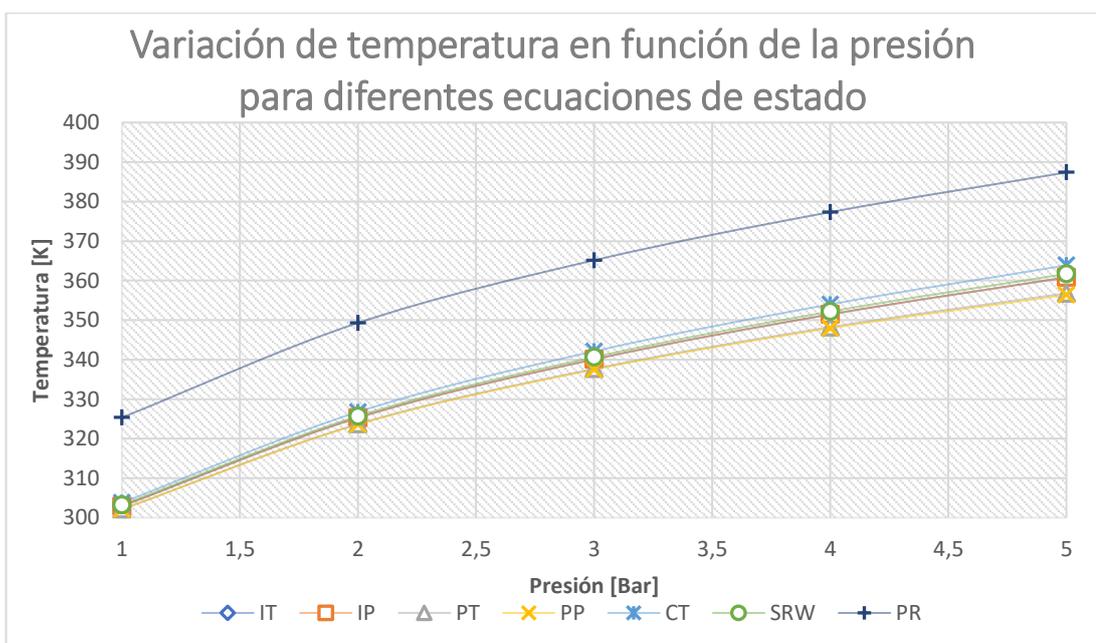


Figura 39. Variación de la temperatura de equilibrio con respecto a la presión del sistema para diferentes ecuaciones de estado

Además, se seleccionó una especie por cada grupo químico para establecer la comparación de la diferencia porcentual con respecto a la presión, siendo el n-butano el representante de los compuestos lineales, el 2-metilbutano el representante para los compuestos ramificados, el ciclopentano el representante de los compuestos cíclicos, y el benceno el representante de los compuestos aromáticos.

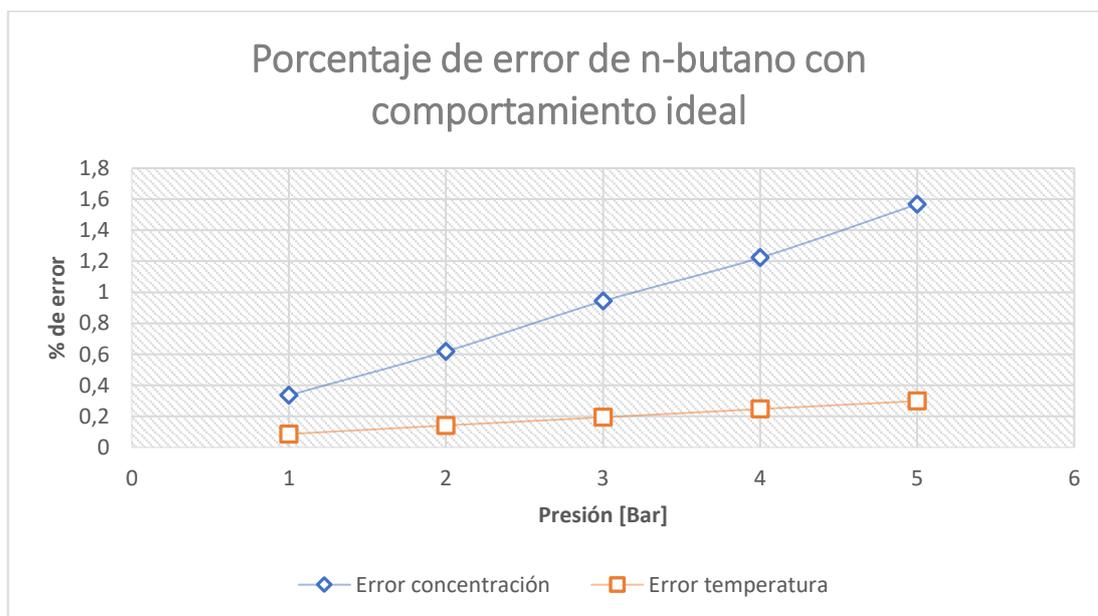


Figura 40. Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del n-butano para una ecuación de gas ideal

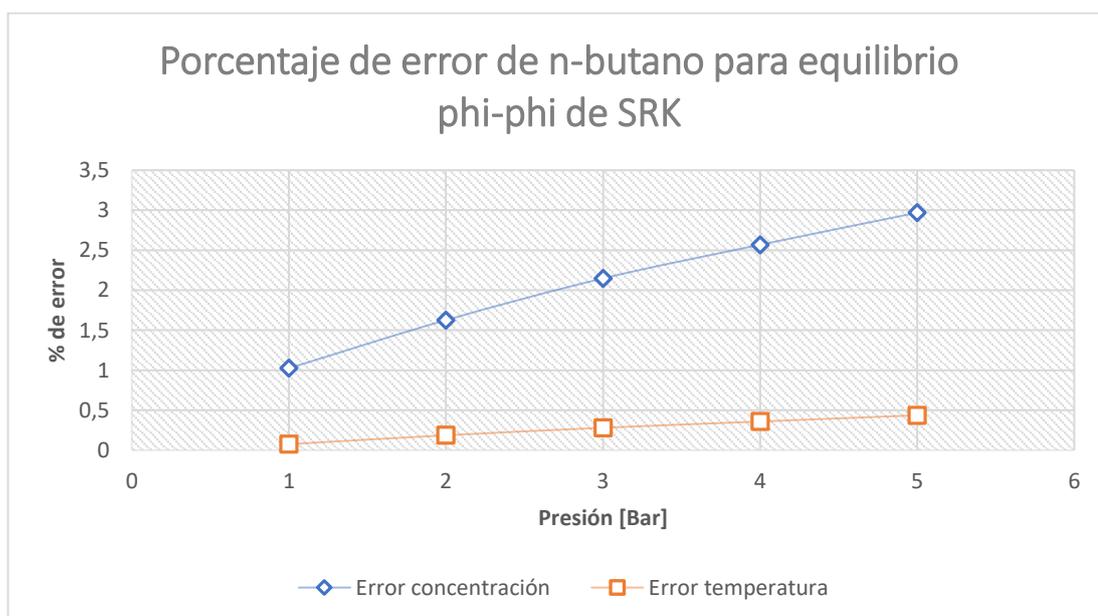


Figura 41. Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del n-butano con la ecuación de estado de SRK

La diferencia porcentual de la temperatura del n-butano posee una variación poco significativa a medida que aumenta la presión, pero la diferencia en concentración aumenta de manera gradual a medida que aumenta la temperatura. Estos datos muestran que para los componentes lineales la diferencia porcentual posee una tendencia casi lineal, aumentando a medida que aumenta la presión del sistema.

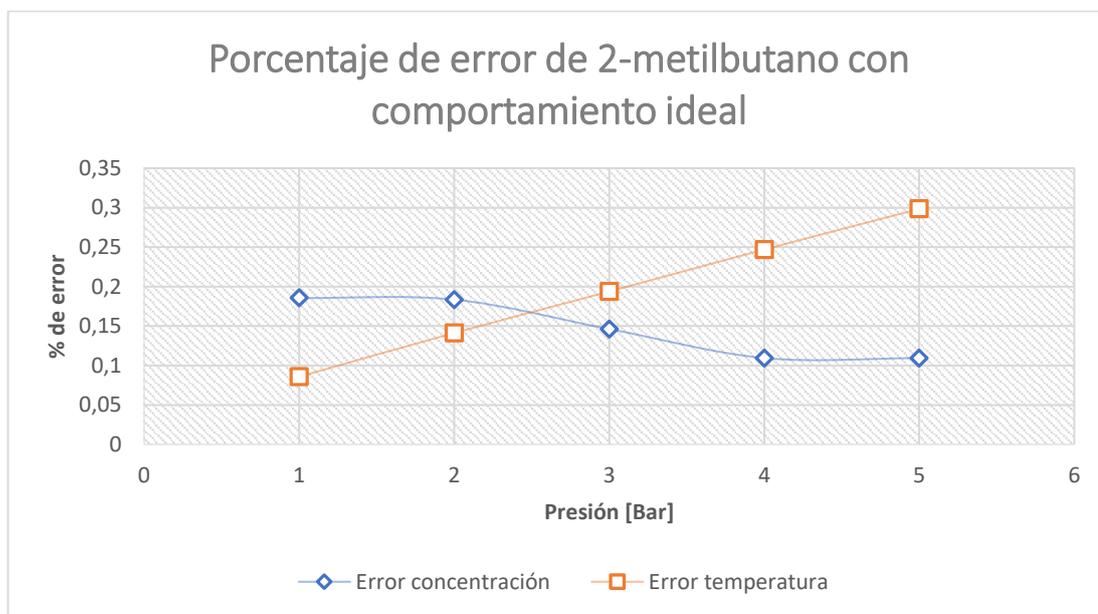


Figura 42. Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del 2-metilbutano para una ecuación de gas ideal

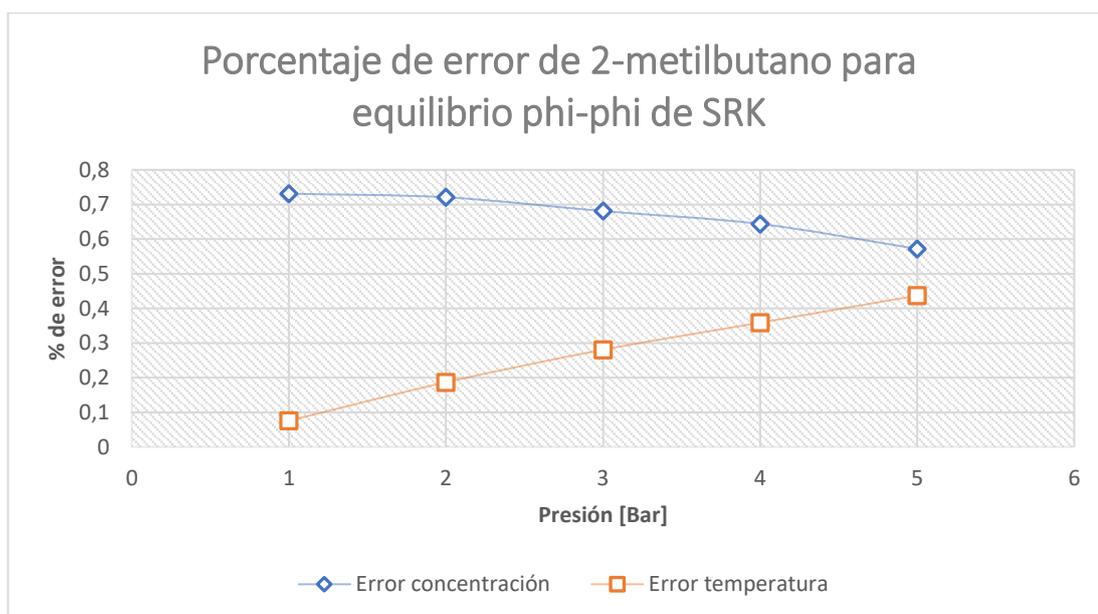


Figura 43. Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del 2-metilbutano con la ecuación de estado de SRK

Para los componentes ramificados de la mezcla, la diferencia porcentual de la concentración disminuye al aumentar la presión, mientras que la temperatura aumenta conforme aumenta la presión. Para el comportamiento ideal, la diferencia porcentual de la concentración disminuye levemente para luego permanecer constante, mientras que para la ecuación de estado de SRK la diferencia porcentual disminuye gradualmente.

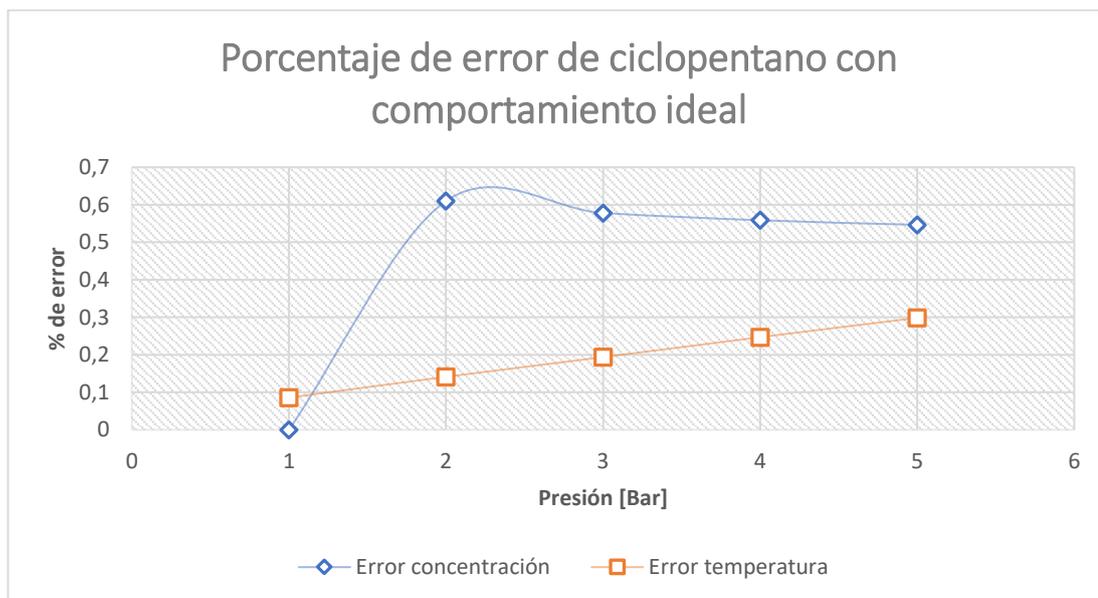


Figura 44. Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del ciclopentano para una ecuación de gas ideal

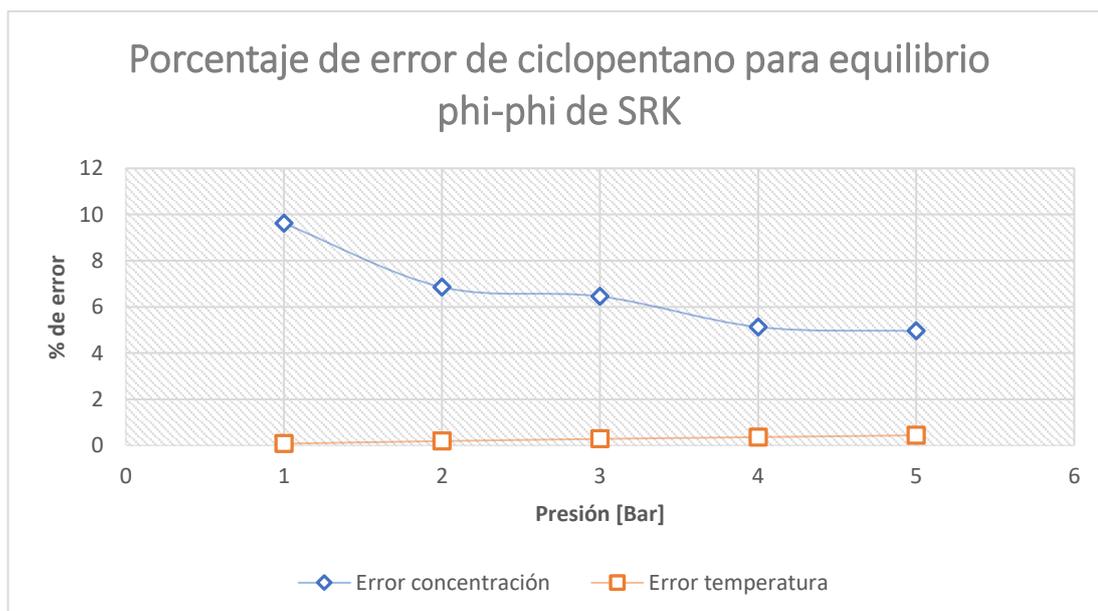


Figura 45. Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del ciclopentano con la ecuación de estado de SRK

Los compuestos cíclicos presentan un comportamiento similar a los ramificados, puesto que la diferencia porcentual de la concentración disminuye al aumentar la presión, mientras que la temperatura posee una variación poco significativa. La diferencia porcentual de la concentración posee un gran aumento debido a la pequeña cantidad de concentración, haciendo una diferencia en la quinta cifra decimal de los valores obtenidos.

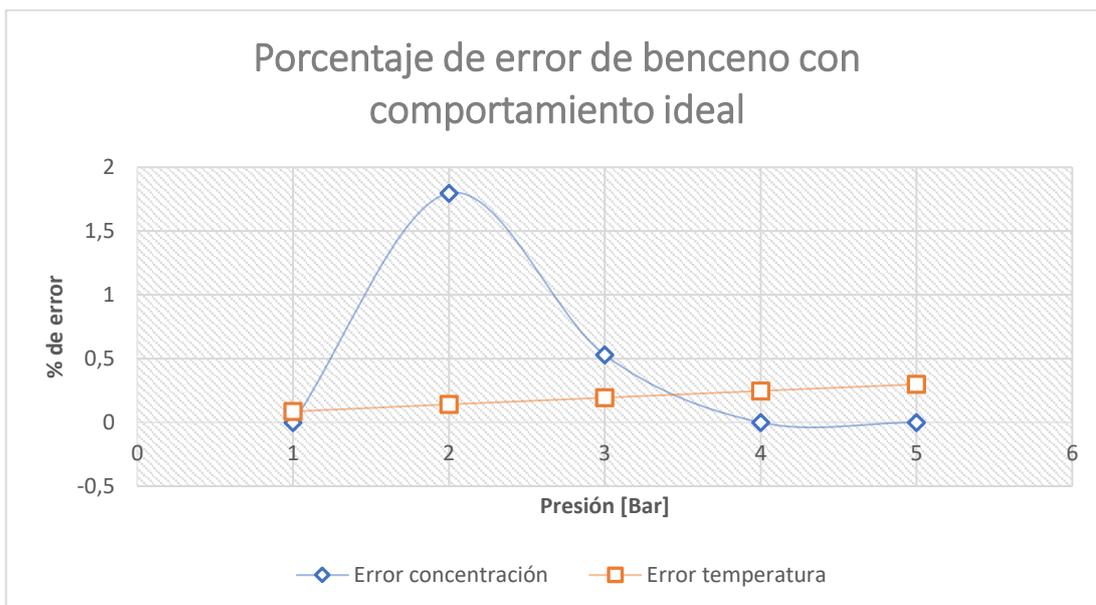


Figura 46. Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del benceno para una ecuación de gas ideal

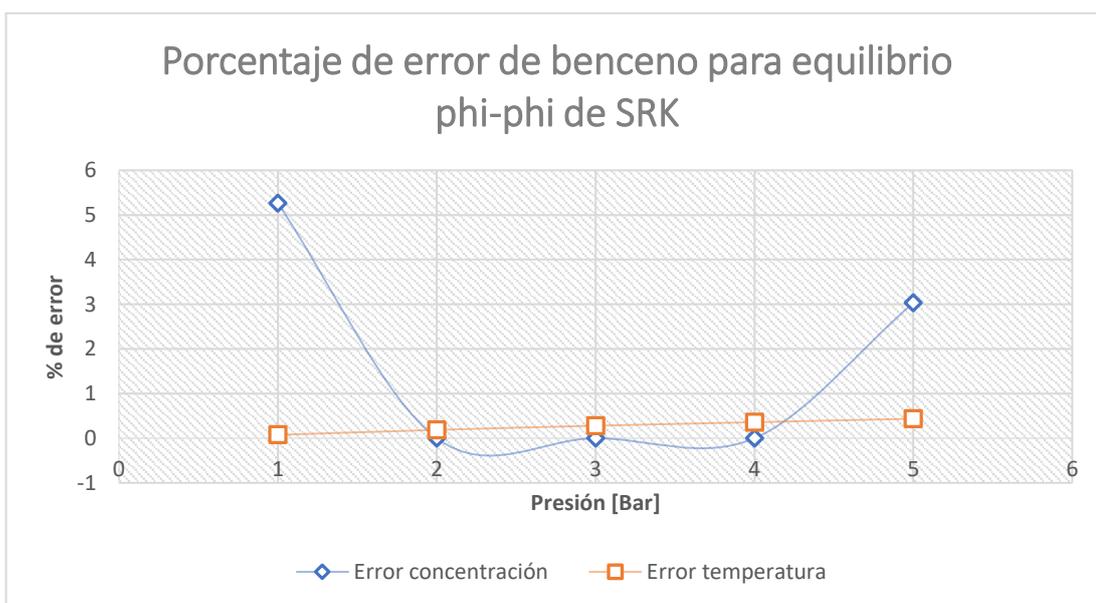


Figura 47. Diferencia porcentual de la concentración y temperatura con respecto a la presión del benceno con la ecuación de estado de SRK

Al final, la diferencia porcentual de la concentración para la representación de aromáticos presenta una variación ondulante, en la que la diferencia disminuye a bajas presiones y aumenta al aumentar la presión. Además, la diferencia porcentual de la temperatura casi permanece de manera constante al aumentar la presión y siendo este menor a la diferencia de la concentración.

Estos resultados evidencian similitud entre los valores simulados y los de ThermoSolver, y demuestran una correcta programación debido a la baja diferencia porcentual de los datos de salida. Es por ello que en la simulación de la destilación se puede esperar una diferencia porcentual baja ya que dependerá directamente del programa de equilibrio L-V.

Al comparar la diferencia porcentual de la temperatura y concentración se observa que la diferencia porcentual es siempre mayor para la concentración que para la temperatura, esto puede ser debido a la baja concentración de los componentes menos volátiles y las relaciones de estimación en cada etapa del programa, el cual estructura las concentraciones en base a los compuestos presentes en la mezcla normalizando los datos de equilibrio hasta alcanzar el punto de convergencia en base al error establecido.

4.1.2. Valores de simulación para la columna de destilación fraccionada

Para la validar los datos y demostrar el correcto funcionamiento del algoritmo de cálculo de Wang-Henke, se simuló una columna de destilación de 10 etapas para el fraccionamiento de n-butano, 2-metilbutano y ciclopentano. Esta simulación pretende brindar todos los datos que despliega el programa y compararlo con Aspen Hysys, determinando la diferencia porcentual entre ambos resultados y mostrando el comportamiento termodinámico de la mezcla en cada etapa. A continuación, se muestran los datos de entrada para la simulación del programa en Matlab y Aspen Hysys:

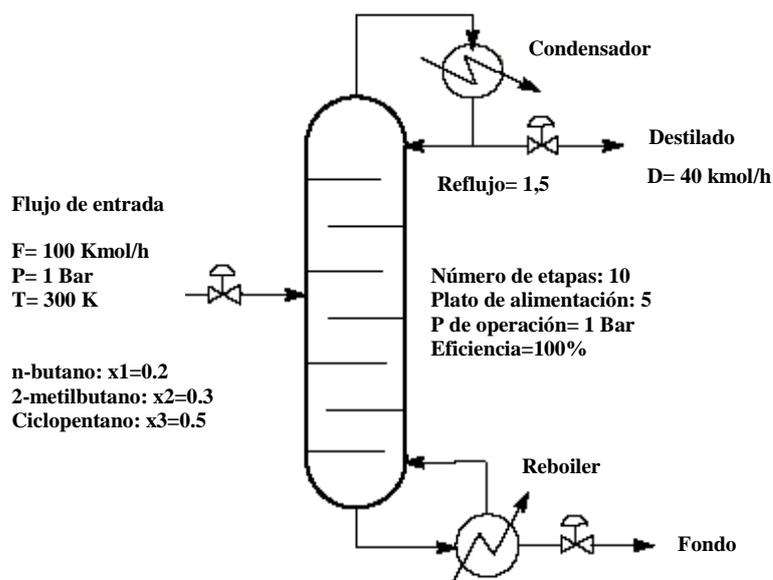


Figura 48. Condiciones de entrada para la simulación

Los resultados de la simulación se presentan en la tabla 16, mostrando las concentraciones y temperaturas del fondo y destilado. Para alcanzar estos resultados, el programa realizó un total de 7 iteraciones en un tiempo menor a los 30 segundos. La convergencia para estos parámetros de entrada se facilitó debido a las suposiciones cercanas de la temperatura y el flujo de vapor.

Tabla 16.
Comparación de fracciones líquidas simuladas para la figura 48

Flujo	Componente	Fracción molar del líquido		
		Wang-Henke	Aspen Hysys	% de Diferencia
Destilado	n-butano	0,4948	0,4974	0,52
	2-metilbutano	0,4296	0,4095	4,90
	Ciclopentano	0,0754	0,0931	19,01
Fondo	n-butano	0,0016	0,0017	5,88
	2-metilbutano	0,2127	0,2270	6,29
	Ciclopentano	0,7855	0,7712	1,85

Los resultados de la simulación muestran estimaciones cercanas entre el valor simulado con el programa comercial, sin embargo, la diferencia porcentual para el caso del ciclopentano en el destilado presenta una gran variación debido a la pequeña concentración de este compuesto en dicha etapa. El calor simulado del condensador y

del reboiler se muestran en la tabla 17, en ella se puede observar que los valores obtenidos difieren con Aspen Hysys debido a la introducción de una ecuación de estado en el cálculo de las entalpías de cada etapa. Estas entalpías fueron corregidas para condiciones cercanas a las críticas y producen una desviación considerable a presiones moderadas.

Tabla 17.
Calor del condensador y reboiler de la columna simulados para la figura 48

Equipo	Modelo	Wang-Henke	Aspen Hysys
Condensador	Q_c ($\times 10^5$ KJ/h)	50,44	25,52
Reboiler	Q_b ($\times 10^5$ KJ/h)	51,65	23,74

Para evidenciar los valores de simulación a lo largo de la columna, se muestran los perfiles de composición, flujo y temperatura en cada etapa, con el propósito de brindar los datos necesarios para establecer una mejor comparación. En el gráfico 48, se describe el comportamiento de la fracción líquida a lo largo de la columna, mostrando una pequeña variación en los datos del 2-metilbutano y ciclopentano en las etapas intermedias de la columna, mientras que el n-butano brinda resultados similares a los de Aspen Hysys.

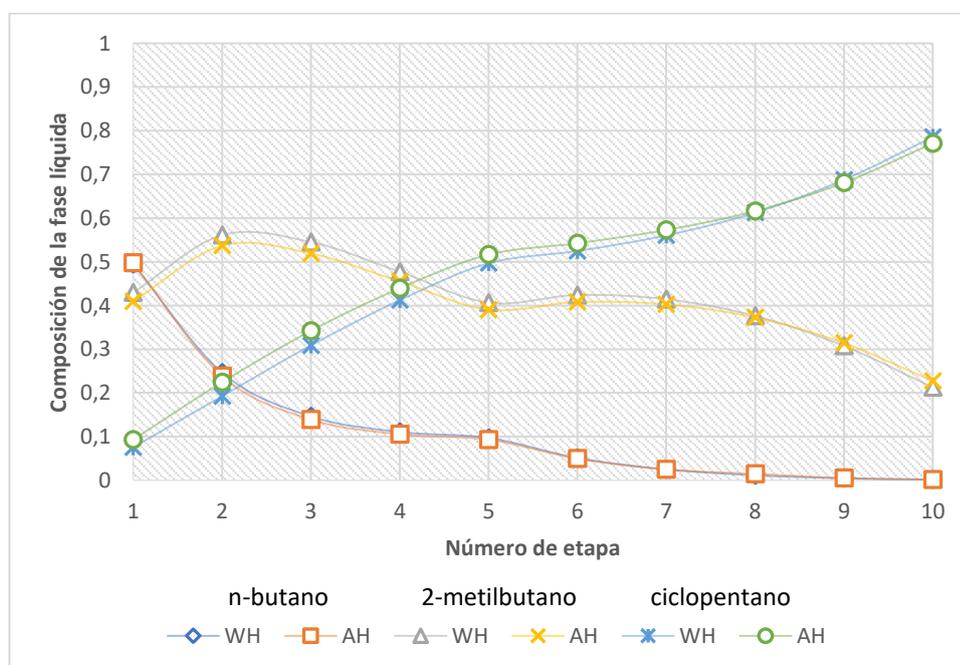


Figura 49. Composiciones del flujo líquido para cada etapa de separación por el método de Wang-Henke (WH) y simulación de Aspen Hysys (AH)

El incremento en la composición del componente más pesado (ciclopentano) es evidente a partir de la etapa del flujo de entrada, mientras que el componente más liviano (n-butano) se enriquece de igual manera en la alimentación, mostrando una clara separación a lo largo de la columna y en las zonas respectivas. Dichos valores de composición de líquido obtenida por el programa desarrollado y Hysys presentan similitud a lo largo de la columna, mientras que para los valores obtenidos del equilibrio (fracción del flujo de vapor y temperatura) son presentados en la figura 50 y 51, mostrando un comportamiento parecido a la de fracción de líquido, pero enriqueciendo en mayor escala al componente liviano y mostrando una temperatura estable decreciente para las primeras etapas de destilado. Los valores de fracción de vapor y temperatura son obtenidos simultáneamente del programa de equilibrio L-V, demostrando que las composiciones de líquido concuerdan con los valores de vapor debido al bajo error cometido en la simulación de la tabla 15.

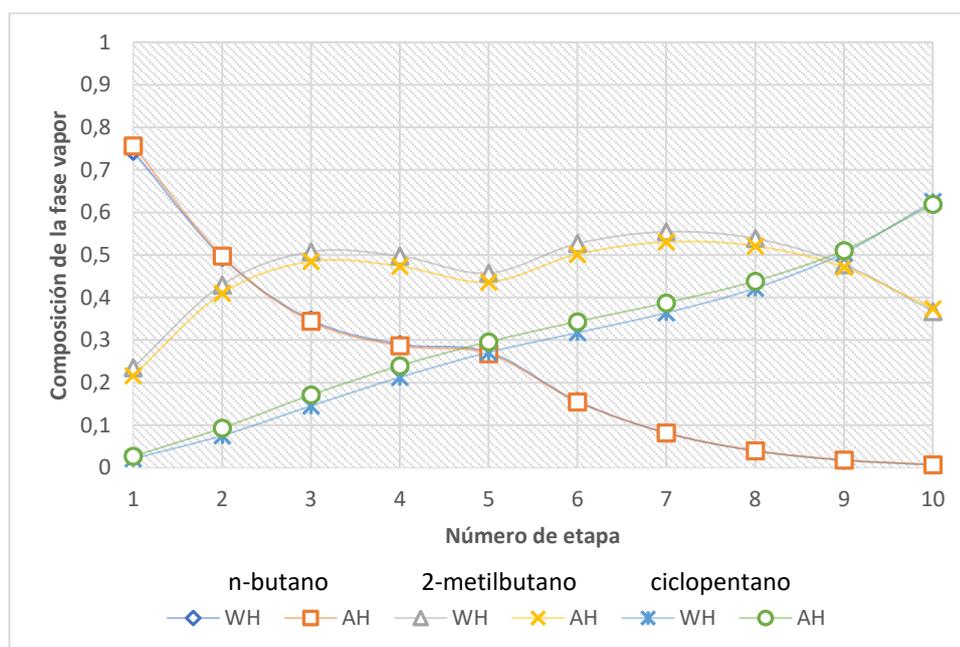


Figura 50. Composiciones del flujo de vapor para cada etapa de separación por el método de Wang-Henke (WH) y simulación de Aspen Hysys (AH)

Los perfiles de temperatura mostrados en la figura 51, presentan una desviación a lo largo de la columna, pero son muy cercanos a los de Aspen Hysys en las etapas iniciales y finales, dando una diferencia porcentual menor al 1% en el fondo y en el destilado. La variación de temperatura en cada etapa corrobora una sólida valoración del fraccionamiento al presentar la misma tendencia y poca diferencia, además esta

temperatura fue corregida 7 veces demostrando el cambio en la suposición inicial con saltos de 25 °C por cada etapa.

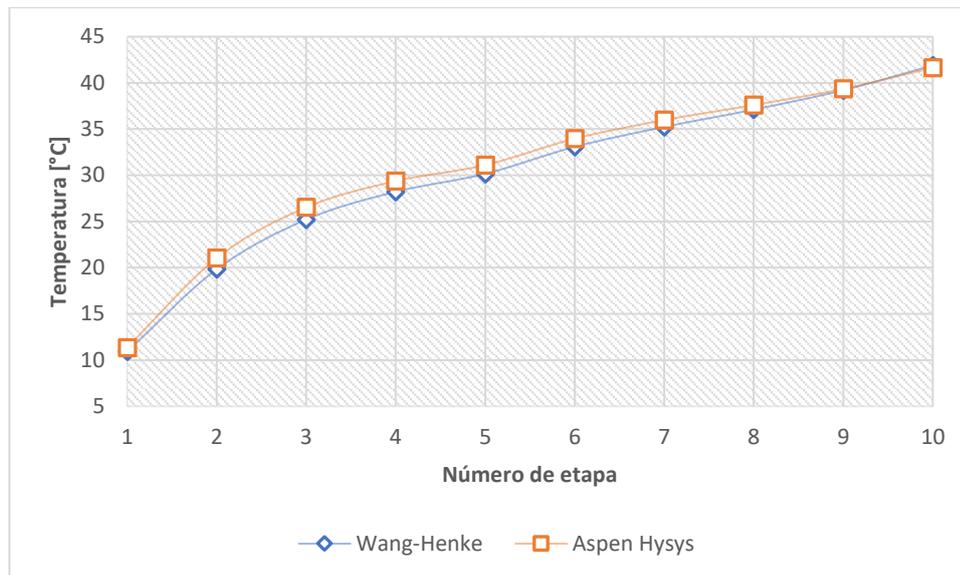


Figura 51. Comparación de la temperatura de cada etapa de separación por el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys

Tabla 18.

Comparación de temperaturas por el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys en cada etapa

Etapa	Temperatura (°C)		
	Wang-Henke	Aspen Hysys	% de Diferencia
Condensador	10,93	11,36	3,78521127
2	19,829	21,04	5,75570342
3	25,212	26,53	4,9679608
4	28,216	29,37	3,92917943
5	30,153	31,1	3,04501608
6	33,077	33,96	2,60011779
7	35,231	35,97	2,05448985
8	37,104	37,6	1,31914894
9	39,206	39,35	0,36594663
Reboiler	41,887	41,63	0,61734326

Los flujos de vapor y líquido que pasan a través de los platos de cada etapa, son mostrados en la figura 52 y 53. Estas corrientes muestran valores cercanos a los simulados por el método de Wang-Henke y de Aspen Hysys, variando a partir de la

etapa de alimentación. La corriente de vapor fue corregida a partir de los valores supuestos iniciales debido a que este no posee una condición de convergencia, por lo que dependerá de los resultados de las fracciones de cada componente y las estimaciones de la temperatura.

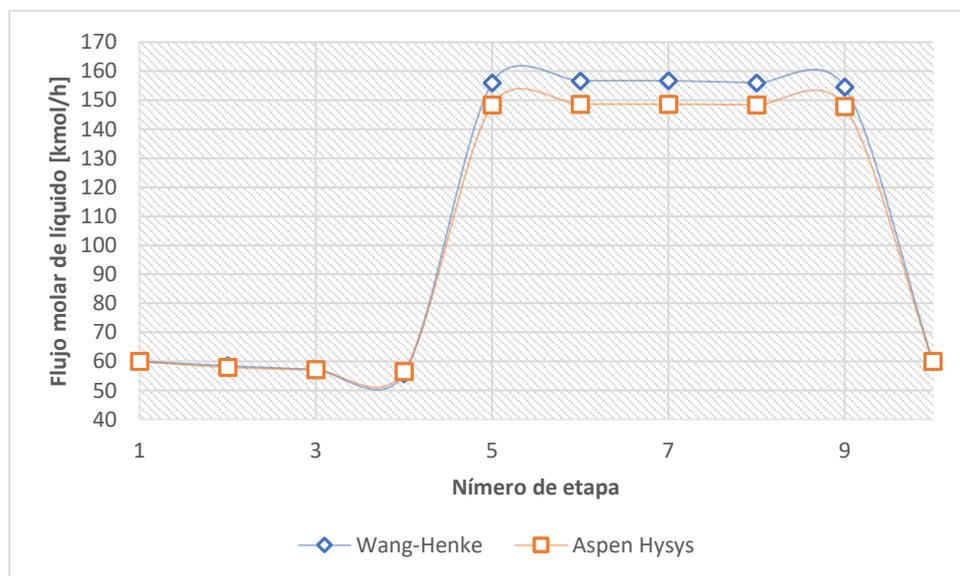


Figura 52. Flujos molares de líquido por cada etapa, empleando el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys

La variación de flujo a partir de la alimentación es esperada ya que, como se muestra en el estudio realizado por (Díaz Manzo, 2015), los datos recolectados de los flujos de las etapas superiores dependen de los algoritmos propios de cada método, de los balances de masa y energía, la condición de convergencia y la corrección de entalpías. Estas correcciones no se logran en el método de Wang-Henke debido a que, en varias etapas, la energía del vapor no es cedida a la del líquido, provocando aumento de calor en las zonas de empobrecimiento.

En la misma forma, los valores de las corrientes de vapor se ven afectadas por la variación de entalpía y el cambio que sufre el proceso a partir de la entrada del flujo de alimentación. Es evidente que cada flujo aumenta significativamente en las etapas inferiores de la columna debido a las estimaciones de energía, y esto afecta directamente al calor del reboiler y del condensador.

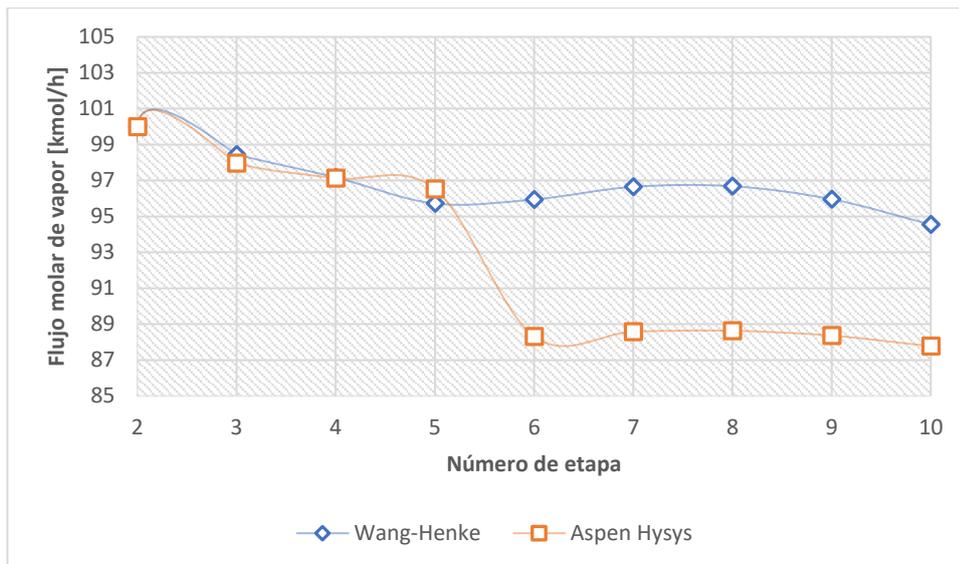


Figura 53. Flujos molares de vapor por cada etapa, empleando el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys

Estudiar los valores de cada composición y flujo de la columna permite corroborar y analizar los resultados obtenidos de la simulación, obteniendo buenos resultados para la mezcla de 3 componentes de la figura 48. Es por ello que, al tener una comparación de resultados favorable, se procede a simular la columna de destilación con todos los componentes mostrados de la tabla 7 que conforman la nafta virgen. Para estos resultados se tomarán únicamente los valores del fondo y del destilado debido a la gran cantidad de datos que sugiere estudiar.

Para las fracciones molares de líquido enumeradas en la tabla 7, los valores de entrada a la simulación por el método de Wang-Henke son:

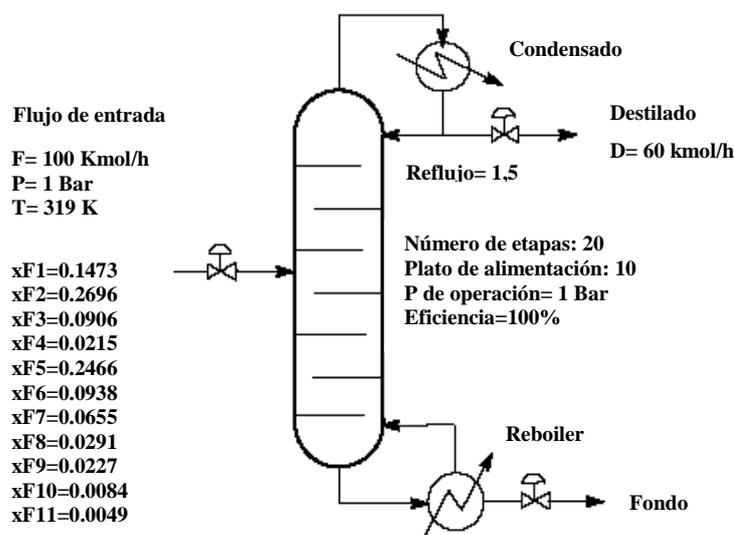


Figura 54. Condiciones de entrada para la simulación

Los resultados obtenidos para los valores de la figura 54, con un total de 19 iteraciones, fueron:

Tabla 19.
Comparación de fracciones líquidas simuladas para la figura 54

Flujo	Componente	Fracción molar del líquido		
		Wang-Henke	Aspen Hysys	% de Diferencia
Destilado	n-butano	0,245871	0,245500	0,15
	n-pentano	0,342796	0,349300	1,86
	n-hexano	0,000019	0,000115	83,42
	n-heptano	0,000000	0,000000	0,00
	2-metilbutano	0,404226	0,386400	4,61
	2-metilpentano	0,000368	0,001929	80,92
	Metilciclopentano	0,000014	0,000056	75,00
	Ciclopentano	0,006705	0,016680	59,80
	Ciclohexano	0,000001	0,000003	62,59
	Benceno	0,000001	0,000013	92,19
Tolueno	0,000000	0,000000	0,00	
Fondo	n-butano	0,000000	0,000000	0,00
	n-pentano	0,160220	0,150000	6,81
	n-hexano	0,225960	0,226300	0,15
	n-heptano	0,053629	0,053740	0,21
	2-metilbutano	0,011052	0,037000	70,13
	2-metilpentano	0,233421	0,231600	0,79
	Metilciclopentano	0,163359	0,163600	0,15
	Ciclopentano	0,062565	0,047720	31,11
	Ciclohexano	0,056621	0,056740	0,21
	Benceno	0,020951	0,020980	0,14
Tolueno	0,012222	0,012250	0,23	

En la tabla 19 se puede observar que los valores obtenidos en la destilación son satisfactorios hacia los compuestos livianos, y que para los compuestos que poseen baja concentración muestran un alejamiento a los del programa Aspen Hysys debido a

su baja concentración de los mismos. La diferencia porcentual en estas especies es esperada que se alta debido a la baja concentración de los mismos en la alimentación, puesto que los valores de cada especie pueden ser cedidas a otra al momento de programar los resultados y fijar la suma de las fracciones a 1. Las interacciones entre especies dentro de la columna, y el número de etapas elevado, promueve a que las ecuaciones para el equilibrio tiendan a desviarse debido a los parámetros termodinámicos de la ecuación de estado. Estos valores convergen cuando encuentre un equilibrio, desplazando los valores de compuestos de baja concentración a otros, haciendo que los datos varíen.

Tabla 20.
Comparación de temperaturas simuladas para la figura 54

Etapa	Temperatura (°C)		
	Wang-Henke	Aspen Hysys	% de Diferencia
Condensador	19,94	20,54	2,92
2	26,74	27,68	3,39
3	29,13	30,15	3,37
4	30,00	31,14	3,67
5	30,43	31,84	4,43
6	30,79	32,66	5,73
7	31,25	33,86	7,72
8	31,98	35,65	10,29
9	33,29	38,20	12,86
10	35,69	41,67	14,36
11	37,67	43,30	13,00
12	38,73	44,14	12,25
13	39,43	44,62	11,62
14	40,07	45,01	10,99
15	40,82	45,43	10,14
16	41,98	46,06	8,86
17	43,89	47,11	6,83
18	47,04	48,98	3,97
Reboiler	51,88	52,25	0,72

Para la temperatura se puede observar que los valores del fondo y destilado no presentan una diferencia porcentual significativa, pero en las etapas cercanas a la alimentación, comienza a elevarse debido a la variación de entalpía que surge al igualar los datos de equilibrio del flujo de entrada con los flujos de la destilación en esta sección. Como fue mencionado, la corrección de energía en las etapas no es considerado en este método, por lo que es más sensible al error en la etapa de alimentación, pero que puede estabilizarse en el fondo y el destilado, dando resultados satisfactorios.

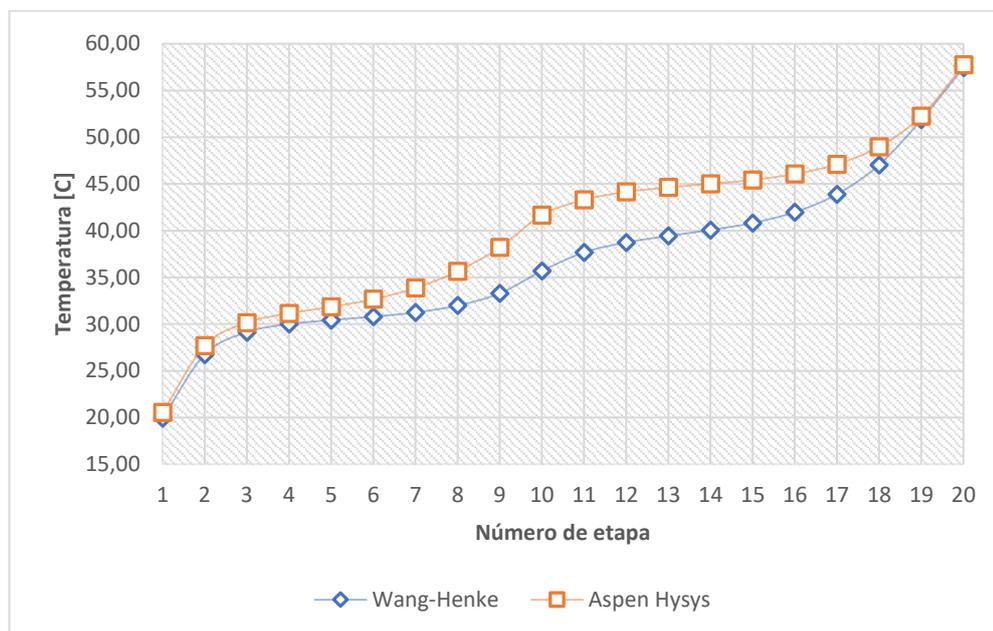


Figura 55. Comparación de la temperatura de cada etapa de separación de la figura 54 por el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys

Los flujos de líquido y vapor en la columna muestran los mismos resultados que del ejemplo de la figura 48, debido a que los valores empiezan a aumentar en la etapa de alimentación al no ser corregidos los valores de las entalpías. Estos resultados muestran resultados similares en Hysys en las etapas de enriquecimiento, y una variación significativa en las etapas de empobrecimiento.

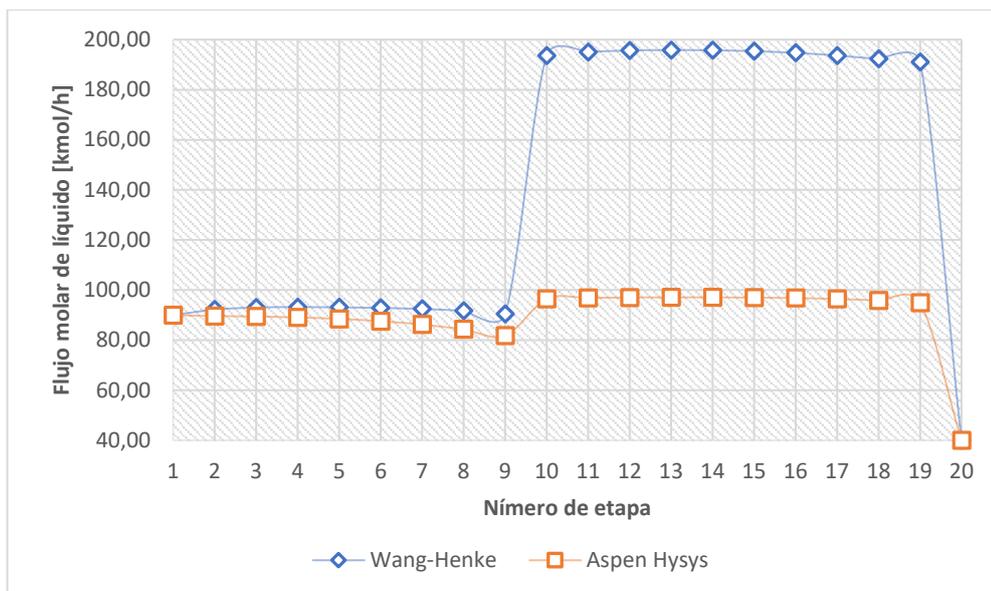


Figura 56. Flujos molares de líquido de la figura 54 por cada etapa, empleando el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys

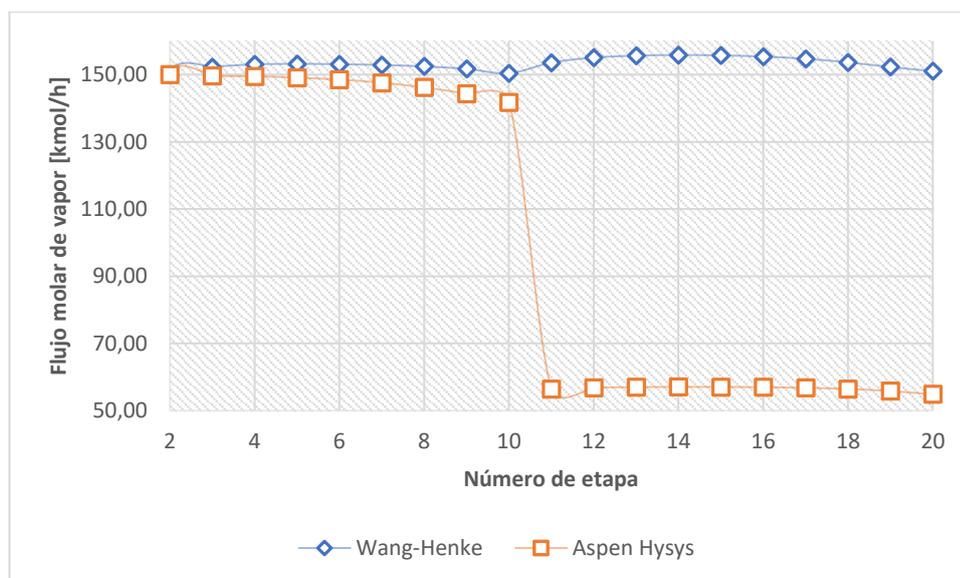


Figura 57. Flujos molares de vapor de la figura 54 por cada etapa, empleando el método de Wang-Henke y simulación de Aspen Hysys

Al final, se muestran los valores de calor del condensador y reboiler, que se encuentran alejados de la simulación de Aspen Hysys debido a que las entalpías de líquido y vapor del fondo de la columna son distintos, afectando a los flujos de líquido y vapor y el calor necesario de la primera y última etapa. Este error ocurrido por la entalpía afecta directamente a los cálculos de las ecuaciones MESH de balances de masa y energía, mas no a los de equilibrio como se pudo comprobar en los resultados

del programa del equilibrio L-V, por lo que estas correcciones no son consideradas en el algoritmo de programación.

Tabla 21.
Calor del condensador y reboiler simulados de la columna de la figura 54

Equipo	Modelo	Wang-Henke	Aspen Hysys
Condensador	Qc ($\times 10^6$ KJ/h)	75,89	39,21
Reboiler	Qb ($\times 10^6$ KJ/h)	78,60	16,12

Los resultados obtenidos en la simulación muestran valores variables para cada caso, pero los datos obtenidos en cada etapa presentan una tendencia similar a la de una separación real. Es necesario aclarar que los valores obtenidos son estimaciones que tratan de simular la realidad en cada proceso, y es necesario conocer el comportamiento de un compuesto en la separación para establecer nuevas variables de diseño que cumplan con el requerimiento del usuario.

4.2. Análisis de variables de diseño

4.2.1. Diseño de la columna

Para el diseño de la columna, los valores de fondo y destilado se emplearon para estimar el diámetro y la altura. En el caso del ejemplo de la figura 48, se logró obtener una eficiencia global de platos del 54%, alcanzando una altura de 14,63 metros con 17 platos reales y un diámetro de 1,64 metros. Estos valores se encuentran a partir de los resultados de la simulación de la columna, y son corregidos con las eficiencias que presenta cada etapa, así como la composición de la mezcla en cada etapa.

Para una columna de compuestos formado de C_1 a C_5 , estudiado por (Henley & Seader, 1990), resulta una estimación favorable la eficiencia de la columna, siendo esta baja para compuestos de hidrocarburos y rodeando valores de 50% a 80%. Esta eficiencia influye directamente en la altura de la torre y a los costos que posee, debido al aumento en el número de platos teóricos establecidos al inicio de la simulación.

El diámetro de la columna se ve afectado directamente por la composición del destilado, siendo mayor cuando el reflujo aumenta debido a que la cantidad de destilado es enriquecido a bajas temperaturas. Para la destilación de hidrocarburos ligeros, el diámetro calculado correspondería a una estimación aceptable debido a los componentes que se desea destilar.

Por otro lado, se obtuvo un espesor de 5,4 milímetros con las correcciones de factores externos y de corrosión, y un peso total de la columna de 3518,19 kilogramos, discriminando el peso de los platos de la columna. La variación de estos resultados, se ven afectados cuando aumenta la presión del sistema o cuando la tasa de reflujo o destilado aumentan, siendo estos valores mayores a condiciones de operación elevadas.

Para establecer una comparación en cambios de composición y condiciones de operación, para el ejemplo de la figura 54, se logró obtener una eficiencia global de 51,43%, alcanzando una altura de 26,82 metros con 37 platos reales y un diámetro de 2,07 metros. Es evidente que, la cantidad de platos ideales aumenta significativamente debido a que la composición de destilado, ya que esta favorecida por la mezcla de varios hidrocarburos ligeros lineales. Además, el diámetro de la columna no presenta un gran aumento en comparación a la altura ya que la relación de reflujo se mantuvo estable a 1,5.

El espesor de la columna se estimó de 9,5 milímetros, mientras que para el peso de la columna el resultado obtenido fue de 13977,38 kilogramos. Por factores mecánicos y químicos, a medida que las dimensiones de la columna aumentan la eficiencia de la columna disminuye. Estas estimaciones poseen una validez teórica debido a que, para escalar de forma correcta a una columna, se realizan pruebas de laboratorio y se estiman valores prácticos para el desarrollo real en la industria.

4.2.2. Costos

Uno de los factores más importantes que influyen en la fabricación de una columna de destilación son los costos. Estos costos pueden ser estimados por ecuaciones establecidas por revistas químicas indexadas, las cuales establecen valores

internacionales de fabricación en base al material de construcción. De la misma manera en que los resultados de diseño son desplegados, el costo de fabricación de la columna es mostrado, brindando los valores parciales y totales de costo en base a la simulación.

Para el ejemplo de la figura 54, se determinó un costo del cuerpo de la torre para el año 2018 de 164911,25 dólares, y mientras que para los platos perforados empleados en la columna fue de 76982,66 dólares, dando un valor total de fabricación de la columna de 241893,92 dólares. Estos resultados pueden ser comparados con la figura 21, que muestra el valor estimado de una columna para el año 2006 en función del peso. En base al peso calculado, y en sistema inglés de 30814 libras, el costo de construcción de la columna para el año 2006 mostrado en la figura 21 es de 110000 dólares aproximadamente, mientras que, para los valores obtenidos de la simulación y eliminando la corrección del factor NF para el año 2018, muestra un valor de 111796 dólares para el año 2006.

En el ejemplo de la figura 48, se obtuvo un valor total de la columna de 141166,53 dólares, con un costo del cuerpo de la columna de 69713,88 dólares y de 71452,64 dólares para el relleno de platos. Estos valores fueron comparados con la figura 21, y para un peso de cuerpo de la columna de 7756 libras, el valor estimado de la columna fue de 48000 dólares al año 2006 aproximadamente, mientras que el valor simulado fue de 47260 dólares siendo estos, nuevamente, resultados muy próximos entre sí.

Se puede observar que los valores obtenidos de los costos concuerdan con los mostrados por (Seider, Seader, Lewin, & Widagdo, 2009) en la figura 21, demostrando que las ecuaciones empleadas y los algoritmos utilizados son correctos, ya que el valor del costo final depende directamente de los valores de la simulación y del correcto diseño de la columna.

Los resultados finales de la simulación presentan valores variables en ciertos aspectos de operación, afectando de manera mínima al diseño final y costo de la columna. Además, demuestran que la simulación de una columna de destilación fraccionada por el método de Wang-Henke puede acercarse significativamente a la realidad y brindar valores certeros al momento de diseñar una columna de nafta virgen.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- La composición de la nafta virgen presenta una mezcla de hidrocarburos ligeros de grupos parafínicos, iso-parafínicos, nafténicos y aromáticos, otorgando estimaciones razonables en los cálculos termodinámicos del equilibrio y de separación, debido a la ausencia de azeótropos, compuestos electrolíticos y elementos reactivos.
- Se diseñaron cuatro modelos termodinámicos para la simulación del equilibrio líquido-vapor de una mezcla de 11 hidrocarburos livianos presentes en la nafta virgen. Los modelos idealizados presentaron una diferencia porcentual menor al 1% con respecto a la concentración y la temperatura, mientras que, para los diseños basados en ecuaciones de estado cúbica, demostraron que la ecuación de Soave-Redlinch-Kwong presenta una diferencia porcentual menor a la de Peng-Robinson, siendo esta del 3,25% para la concentración de vapor y de 0,267% para la temperatura.
- La ecuación de estado cúbica seleccionada para la separación de la nafta virgen fue la de Soave-Redlinch-Kwong, debido a que representa de mejor manera el comportamiento de la fase líquida de la mezcla e incluye parámetros que simulan un comportamiento real, incluso para valores cercanos a las condiciones de presión y temperatura críticas.
- Se programó un modelo matemático en base a ecuaciones MESH que simulan el comportamiento termodinámico de una mezcla de hidrocarburos en una operación de separación, demostrando en detalle el fraccionamiento de los compuestos en cada etapa y brindando la información necesaria para la estimación de diseño y costos de una columna de destilación.

- Se diseñó una interfaz gráfica de usuario que permita facilitar el empleo del programa, permitiendo variar los porcentajes de concentración, cantidad de flujo, presión y temperatura de entrada, así como el número de etapas, alimentación, cantidad de destilado y relación de reflujo.
- Los resultados obtenidos en la comparación de la simulación por el método de Wang-Henke y el programa comercial Aspen Hysys demostró que, a presiones moderadas y número de etapas inferiores a 30, estima de buena manera los valores de concentración y temperatura, con una diferencia porcentual menor al 20% para fracciones molares de baja concentración y menor al 5% para fracciones molares de alta concentración, y que para la temperatura la diferencia porcentual máxima establecida en el fondo y el destilado fue del 5%, por lo que para el método de Wang-Henke la diferencia porcentual de temperatura es menor a la de la concentración.
- Las corrientes de líquido y vapor que circulan a lo largo de la columna mostraron un incremento considerable a partir de la etapa de alimentación, debido a la cantidad energía cedida entre los flujos y la capacidad para absorber el líquido. Además, la temperatura presentó la misma tendencia de aumento en la etapa de alimentación, pero siendo corregida en cada iteración del programa hasta alcanzar un valor estable en el fondo y destilado, similar a la simulada en Aspen Hysys.
- Se estimaron valores de diseño para una columna de destilación fraccionada de comportamiento real, brindando parámetros límites de operación necesarios para evitar caídas de presión e inundación del sistema. La corrección de las variables de diseño demostró un aumento en el número de etapas debido a eficiencia global de platos, que para la simulación de los 11 compuestos de hidrocarburos fue del 52% y oscilando entre 50% y 60% de eficiencia al variar la cantidad de reflujo y de destilado.
- En la estimación de costos para la fabricación de la columna se determinó que los valores de construcción se asemejan a los propuestos por (Seider, Seader, Lewin, & Widagdo, 2009), evidenciando una diferencia menor al 2% para año de 2006, y que, para los valores del 2018 se consideró los índices de proyección anual para la construcción de equipos de refinería, dando un valor aproximado de 242000 dólares para la construcción de una columna de separación de nafta virgen.

5.2. Recomendaciones

- El método de simulación de Wang-Henke presenta un algoritmo que puede ser mejorado con la inclusión de corrección de balances de energía, puesto que los valores obtenidos relacionados a los flujos entálpicos presentan gran variación y no estiman de manera correcta los resultados. A pesar de que este método presenta amplia complejidad, se aleja de los valores de otros métodos rigurosos como los de Aspen Hysys de Inside-Out o los de Newton Raphson, por lo que es necesario considerar otros aspectos termodinámicos de convergencia y corregir los valores de simulación.
- En referencia al algoritmo de simulación del equilibrio líquido-vapor, se debe considerar que para ciertas ecuaciones de estado no cumple de manera adecuada las estimaciones, ya que para el cálculo de equilibrio con la ecuación de estado de Peng Robinson se utilizó la misma programación, alterando únicamente los parámetros propios de la ecuación, demostrando una variación considerable en la corrección de la temperatura y no en la composición. Se debe considerar otros algoritmos para el empleo de ecuaciones de estado más complejas, que permitan estimar de mejor manera las composiciones y temperatura de una mezcla.
- Para las variables de diseño de una columna, se debe considerar un sin número de factores que puedan afectar al modelo final, puesto que, para algunos requerimientos, el tipo de plato o el material de construcción puede variar según la capacidad de inversión y la necesidad de la operación.
- De igual manera, la estimación de costos está sujeta a la inflación de cada país y de impuestos propios de cada región, siendo el valor simulado una aproximación valedera en el mercado internacional y un punto de partida para una estimación inicial de costo de construcción según revistas químicas indexadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arnau, J. B. (2002). *Modelado y simulación de un proceso de destilación usando Matlab y Simulink, aplicación a un sistema con doble columna splitter de propileno/propano*. Reus: Universitat Rovira I Virgili.
- Aspentech. *Aspen Hysys*. Recuperado el 19 de Febrero de 2018. Obtenido de <http://home.aspentech.com/products/engineering/aspen-hysys>
- Bandaru, K., Amiya k., J., & Nath Samanta, A. (2012). A novel intensified heat integration in multicomponent distillation. *ELSEVIER*, 443-453.
- Barceló-Rico, F., Gozávez-Zafrilla, J. M., Díez, J. L., & Santafé-Moros, A. (2011). Modelling and control of a continuous distillation tower through fuzzy techniques. *ELSEVIER*, 107-115.
- Bonamy, D. (2000). *Technical English*. London: Pearson. Obtenido de Technical English.
- Cabrera Arriaga, J. (2014). *Caracterización de una gasolina (nafta ligera) mediante cromatografía de gases*. Poza Rica de Hidalgo: Universidad Veracruzana.
- Caiza, L., Sandoval, M. F., & Quintero Montoya, O. L. (2009). Modelo de Simulación de una columna de destilación binaria basado en métodos numéricos. *USFQ*, 8.
- Calderón, I. A. (2012). *Análisis de los gases combustibles de las plantas Parsons y Universal que actualmente se queman en la tea de RLL, mediante pruebas de laboratorio para identificar su utilidad y reemplazar el diesel que utilizan los generadores eléctricos*. Quito: Universidad Tecnológica Equinoccial.
- Castellano, D. S. (2010). *Simulación de una columna de destilación simple para una mezcla binaria de compuestos utilizados como biodiesel. Comparación entre un nuevo modelo*
- Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2012). *Termodinámica* (Séptima ed.). México, D.F.: McGrawHill.

- Chero, P. A. (2014). *Diseño de plantas industriales, tablas y gráficos: destilación*. Lima.
- Chuquín Vazco, D. A. (2013). *Diseño y simulación de una columna de destilación binaria de etanol - agua para la Empresa Hetween*. Riobamba: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.
- Cruz Fierro, C. F. *Métodos de estimación de viscosidad*. Recuperado el 12 de Febrero de 2018. Obtenido de <http://tecno.cruzfierro.com/formularios/viscosidad>
- Díaz Manzo, L. J. (2015). *Módulo de simulación de una torre de destilación multicomponente por métodos rigurosos*. Sartenejas: Universidad Simón Bolívar.
- Dones, I., & Heinz A., P. (2009). Graph theory and model simplification. Case study: distillation column. *ELSEVIER*, 767-772.
- García García, C., & González Ponce, M. d. (2014). Desarrollo de un algoritmo en matlab para el diseño de columnas de destilación por el método de Fenske-Underwood-Gilliland. *Jóvenes en la Ciencia*, 1(1), 327-332.
- Green, D. W., & Perry, R. H. (2008). *Perry's Chemical Engineers*. Kansas: McGraw-Hill.
- Henley, E. J., & Seader, J. D. (1990). *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química* (Primera ed.). (F. M. Vázquez, & R. B. Mato Chain, Edits.) México, D.F.: Reverté S.A.
- Kiran, B., Jana, A. K., & Samanta, A. N. (2012). A novel intensified heat integration in multicomponent distillation. *ELSEVIER*, 443-453.
- Li, C., Zhang, X. y Zhang, S. (2006). *Simulation of multi-component multi-stage separation process. An improved algorithm and applications*. The Chinese Journal of Process Engineering, 6 (2), 247-254.
- Lita, I., Bilde, S., & Kiss, A. A. (2012). Modeling, desing and control of cyclic distillation systems. *ScienceDirect*, 1202-1213.

- Martínes de la Cuesta, P. J., & Rus Martínez, E. (2004). *Operaciones de separación en ingeniería química, métodos de cálculo* (Primera ed.). Madrid: Pearson.
- MathWorks. *Matlab*. . Recuperado el 19 de Febrero de 2018. Obtenido de <https://la.mathworks.com/products/matlab.html>
- Montesdeoca Espín, D. E. (2015). *Simulación del uso del gas residual como medio de despojamiento en el complejo industrial shushufindi*. Quito: Univercidad Central del Ecuador.
- Moreno G., F. E., Cárdenas G., A. O., Sandoval R., O. R., & Barrera V., J. A. (2014). Modelamiento y simulación de un sistema de control para una torre de destilación en la producción de kerosene. *Scientia et Technica Año XIX, 19*(1), 29-34.
- Ochoa-Estopier, L. M., Jobson, M., & Smith, R. (2013). Operational optimization of crude oil distillation systems using artificial neural networks. *ELSEVIER*, 178-185.
- Olujic, Z., Jodecke, M., Schuch, G., & Kaibel, B. (2009). Equipment improvement trends in distillation. *ELSEVIER*, 1089-1104.
- Pérez Ones, O., Días Rodríguez, J., Zumalacárregui, L., & Gozá León, O. (2010). Evaluación de propiedades termodinámicas de mezclas etanol-agua. *Universidad Antioquia*, 47-61.
- Puga Cadena, P. R. (1991). *Simulación dinámica de una columna de destilación*. Quito: Escuela Politécnica Nacional del Ecuador.
- Reyes Labarta, J. A. (1998). *Diseño de columnas de rectificación y extracción multicomponente. Cálculo del reflujo mínimo*. Alicante: Universidad de Alicante.
- RODAS. *Repositorio de objetos de aprendizaje de la Universidad de Sevilla*. Recuperado el 31 de Enero de 2018. Obtenido de <https://rodas5.us.es/home.do>
- Samaniego Méndez, J. E., & Vizcaíno Pazmiño, N. D. (2016). *Diseño e implementación de un sistema de control automático para la columna de destilación atmosférica del laboratorio de procesos unitarios de la facultad de*

química de la Escuela Politécnica Nacional. Quito: Escuela Politécnica Nacional del Ecuador.

- Santafé-Moros, A., Díez, J. L., Rico-Barceló, F., & Gozávez-Zafrilla, J. M. (2011). Modelling and control of a continuous distillation tower through fuzzy techniques. *ELSEVIER*, 107-115.
- Seider, W. D., Seader, J. D., Lewin, D. R., & Widagdo, S. (2009). *Product and Process Desing Principles* (Tercera ed.). Massachusetts: John Wiley & Sons, Inc.
- Sinche Arias, D. F. (2012). *Caracterización fisico-química de naftas producidas en la Refinería Estatal de Esmeraldas, mediante cromatografía de gases*. Quito: Universidad Central del Ecuador.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química* (Séptima ed.). (M. F. Rojas, Ed.) México, D.F.: McGraw-Hill.
- Tabango Villegas, T. J. (2014). *Diseño y estimación de costos de una torre de destilación para alcohol isopropilico y metil-etil cetona existentes en las bodegas del Consejo Nacional De Control De Substancias Estupefacientes Y Psicotrópicas (CONSEP)*. Quito: Escuela Politécnica Nacional del Ecuador.
- Taqvi, S. A., Tufa, L. D., & Muhadizir, S. (2016). Optimization and Dynamics of Distillation Column using Aspen Plus. *ScienceDirect*, 978-984.
- Treybal, R. E. (1988). *Operaciones de transferencia de masa*. (A. G. Rodríguez, Trad.) México, D.F.: McGraw-Hill.
- Wade Jr., L. G. (2011). *Química Orgánica* (Séptima ed.). México, D.F.: PEARSON.
- Wark Jr., K., & Richards, D. E. (2001). *Termodinámica* (Sexta ed.). (C. F. Madrid, Ed.) Madrid, España: McGraw-Hill.
- Yamal, E., & Martínez, O. (2009). Simulacion dinámica de una torre de destilación de platos perforados. *Ingeniería UC*, 16(1), 67-70.

Zavala Terán, J. E. (2015). *Simulación del uso del gas residual como medio de despojamiento en el complejo industrial Shushufindi*. Quito: Universidad Central del Ecuador.

ANEXOS



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: **Rodrigo Alejandro Cevallos Herrera.**

En la ciudad de Latacunga a los 13 días del mes de marzo de 2018.

Aprobado por:

Ph.D. Hebert Molero Morán
DIRECTOR DEL PROYECTO

Dr. Roman Rodríguez
DIRECTOR DE CARRERA

Certificado por:

Dr. Freddy Jaramillo
SECRETARIO ACADÉMICO