

**EVALUACIÓN DEL IMPACTO INTEGRADO DE LA DIETA DE CRUDO Y LAS  
VARIABLES DE OPERACIÓN EN EL PUNTO DE ROCÍO Y PUNTO DE SAL, EN  
EL CIRCUITO DE CIMA DE UNA UNIDAD DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA  
USANDO METAMODELOS**

**DAVID ERNESTO CASTELLANOS BARAJAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALURGICA  
POSTGRADO EN INGENIERÍA METALURGIA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2012**

**EVALUACIÓN DEL IMPACTO INTEGRADO DE LA DIETA DE CRUDO Y LAS  
VARIABLES DE OPERACIÓN EN EL PUNTO DE ROCÍO Y PUNTO DE SAL, EN  
EL CIRCUITO DE CIMA DE UNA UNIDAD DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA  
USANDO METAMODELOS**

**DAVID ERNESTO CASTELLANOS BARAJAS. Ingeniero Químico**

Proyecto de Grado realizado para optar al título de Magíster en Ingeniería de  
Materiales

Director:

**DARIO YESID PEÑA B.**

Ingeniero Metalúrgico. Ph.D.

Codirector:

**HAYDEE QUIROGA B.**

Ingeniera Química. Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALURGICA  
POSTGRADO EN INGENIERÍA METALURGIA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2012**

## **AGRADECIMIENTOS**

Siempre estaré agradecido con la vida (o el barbudo) y mi familia, con las maravillosas cosas que me presenta y me da día tras día y me alegran y le da sentido a mi vida y engrandecen a mi crecimiento.

Sobre este ciclo de mi vida agradezco a López, la ideóloga de este proyecto de cuya mente salió esta brillante idea, la que fue mi leal timonera compañero y amante en gran parte de vida y ahora mi amada amiga...

A todos los involucrados en este proyecto Haydecilla, el profe Dario, Charly, Eivar, y Jeffer, mi primo Alex y Yuly e.t.c. y en fin a todos quienes me dieron moral para terminar este ciclo que fue más largo de lo esperado...

**GRACIAS TOTALES!!!!**

## CONTENIDO.

Página

INTRODUCCIÓN.....	14
1. MARCO TEÓRICO.....	17
1.1. DESTILACIÓN DE CRUDO.....	17
1.2. MODELOS DE TORRES DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA (TDA). .....	18
1.3. MECANISMOS DE DAÑO Y SISTEMA DE CIMA. ....	19
1.3.1. Corrosión en la cima de las torres de destilación atmosférica (TDA). .....	21
1.4. MODELAMIENTO DEL SISTEMA DE CIMA DE UNA TDA.....	28
1.5. METAMODELOS.....	33
1.5.1. Diseño de experimentos (DoE).....	35
1.5.2. Tipo y forma del metamodelo. ....	36
1.5.3. Ajuste del Metamodelo: Determinación de Parámetros.....	37
1.5.4. Validez del metamodelo.....	37
2. PLANTEAMIENTO PROBLEMA. ....	38
3. METODOLOGÍA.....	40
3.1. CONSTRUCCIÓN DE LOS MODELOS RIGUROSOS.....	40
3.1.1. Construcción de modelo de cima.....	40
3.2. MODELO DE LA TORRE DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA TDA. ....	43
3.2.1. Sintonización de datos de planta. ....	44
3.3. ANÁLISIS JERÁRQUICO DE VARIABLES QUE IMPACTAN EN EL CÁLCULO DEL PUNTO DE ROCÍO Y PUNTO DE SAL. ....	49
3.3.1. Diseño de experimentos integrando la TDA con el sistema de cima. ....	49
3.4. CONSTRUCCIÓN DE METAMODELOS.....	54
3.4.1. Identificación del objetivo del metamodelo. ....	54
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	60
4.1. SINTONIZACIÓN DE DATOS DE PLANTA.....	60
4.2. ANÁLISIS JERÁRQUICO DE VARIABLES QUE IMPACTAN EN EL CÁLCULO DEL PUNTO DE ROCÍO Y PUNTO DE SAL. ....	65
4.3. METAMODELOS USANDO MBLHD. ....	74
5. CONCLUSIONES.....	78
RECOMENDACIONES.....	81

GLOSARIO .....	82
BIBLIOGRAFÍA.....	83
ANEXOS.....	88

## LISTA DE FIGURAS.

	Página
Figura 1. Mecanismos de daño presentes en las udc modificado por el autor.....	20
Figura 2. Mecanismos de corrosión en la cima de tda.....	23
Figura 3. Mecanismos de control para el control de la corrosión en el sistema de cima .....	24
Figura 4. Diagrama de fases de formación de sal de amina-hcl .....	30
Figura 5. Constante de formación como una función de la temperatura .....	30
Figura 6. Componentes cargados a wizard 3.1. Para la generación de los componentes de la cima.....	41
Figura 7. Diagrama del modelo de la cima de torre atmosférica.....	42
Figura 8. Diagrama de la torre atmosférica 1 (tda1). .....	44
Figura 9. Curvas tbp de la nafta de la línea de cima de la tda para el doe. ....	46
Figura 10. A) superficie trazada por las curva de destilación de la línea alimentada a la tda. B) selección de la carga para realizar la evaluación. ....	51
Figura 11. Correlación con los cálculos en planta y los arrojados por el modelo de cima. ....	61
Figura 12. Diagrama de efectos de las variables de cima para el cálculo del sp por el amónico. ....	62
Figura 13. Diagrama de efectos de las variables de cima para el cálculo del sp por la mea.....	63
Figura 14. Diagrama de efectos de las variables de cima para el cálculo del dp por el paquete termodinámico de ppr. ....	64
Figura 15. Diagrama de efectos de las variables de cima para el cálculo del dp por el paquete termodinámico de equilibrio de electrolitos.. ....	64
Figura 16. Diagrama de efectos de las variables de la torre sobre el cálculo del sp por el amoniaco. ....	67
Figura 17. Diagrama de efectos de las variables de la torre sobre el cálculo del sp por la mea.....	69

Figura 18. Diagrama de efectos de las variables de la torre sobre el cálculo del dp por ppr en la cima. ....	71
Figura 19. Diagrama de efectos de las variables de la torre sobre el cálculo del dp por electrolitos en la cima. ....	73
Figura 20. Metamodelos de tda. ....	76

## LISTA DE TABLAS.

	Página
Tabla 1. Constantes de equilibrio de sales de amonio .....	26
Tabla 2. Contantes de equilibrio de compuestos oxidados de azufre .....	27
Tabla 3. Variables de la simulación de la cima de la torre para el cálculo del (dp) y (sp).....	47
Tabla 4. Variables de entrada para el cálculo del dp y sp en la cima de una tda...52	
Tabla 5. Variables de entrada para el desarrollo de los metamodelos para el cálculo del dp y sp en la cima de una tda.....	58
Tabla 6. Análisis de varianza (anova) para el cálculo del punto de sal por el amónico.....	66
Tabla 7. Análisis de varianza (anova) para el cálculo del punto de sal por la mea.....	69
Tabla 8. Análisis de varianza análisis de varianza (anova) para el cálculo del punto de rocío de la mezcla de gases por ppr en la cima.....	70
Tabla 9. Análisis de varianza análisis de varianza (anova) para el cálculo del punto de rocío de la mezcla de gases por electrolitos en la cima.....	73
Tabla 10. Correlación de metamodelos para el cálculo del sp y dp.....	75
Tabla 11. Error y desviación estándar de metamodelos de para el cálculo del sp y dp.....	75

## LISTA DE ANEXOS

Página

Anexo A. Mecanismos de daño presentes en las udc modificado por el autor. ....88

## RESUMEN.

TITULO: **EVALUACIÓN DEL IMPACTO INTEGRADO DE LA DIETA DE CRUDO Y LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EN EL PUNTO DE ROCÍO Y PUNTO DE SAL, EN EL CIRCUITO DE CIMA DE UNA UNIDAD DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA USANDO METAMODELOS\***

**AUTORES:** CASTELLANOS BARAJAS, David Ernesto \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Modelos de Torres de Destilación Atmosférica, Mecanismos de Daño y sistema de Cima, Metamodelos.

### DESCRIPCIÓN:

En la cima de las torres de destilación atmosférica (TDA), se presentan diferentes mecanismos de daño por corrosión controlados por dos variables físicas, el punto de rocío o Dew point (Dp) y el punto de formación de sal o salt point (Sp); Su comportamiento es simulado por programas que utilizan paquetes termodinámicos en función de los compuestos constituyentes, pero existe incompatibilidad termodinámica de los paquetes usados en la simulación de la cima y la TDA, impidiendo simular el sistema integrado lo que no permite evaluar la influencia de la carga y las variables de operación en el Sp y Dp.

Esta investigación integró el modelo de la TDA con el de la cima utilizado metamodelos, para lo cual se utilizó un modelo de un TDA de la refinería de Barrancabermeja y un modelo de cima construido y sintonizado usando cálculos de planta. Para la construcción de los metamodelos, primero se realizó el cribado de las variables de impacto; luego definidas las variables, se procedió a hacer corridas y realizar las correlaciones polinómicas que generan los metamodelos.

Los metamodelos resultantes, se usaron para aproximar los cálculos del Dp y Sp, la comparación de los resultados mostró un excelente desempeño, con un error promedio menor al 8% entre las predicciones de las simulaciones rigurosas y las realizadas por los metamodelos; Por lo cual se concluyó, que los metamodelos además de unificar las simulaciones, redujeron las no linealidades y el tiempo de cómputo, anularon los problemas de convergencia y proporcionando una adecuada predicción del fenómeno. Además los metamodelos permitieron incluir las variables de la carga, el proceso, y el sistema de control, representando la rigurosidad del fenómeno a través de funciones problemas de convergencia y de acoplamiento propios de los modelos de simulación rigurosos.

---

\*Proyecto de Grado en Maestría de Ingeniería de Materiales

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Grupo de investigación en Corrosión. Director PhD. Darío Y. Peña Ballesteros. Codirector: PhD. Haydee Quiroga B. ICP-ECOPETROL.

## ABSTRACT

**TITLE: EVALUATION OF ELECTROCHEMICAL BIOCORROSION ON STEELS AISI 420 AND ASTM F138 TERMALLY AND ANODICALLY TREATED IN RINGER \***

**AUTHORS: CASTELLANOS BARAJAS, David Ernesto \*\***

**KEYWORDS:** Models of Atmospheric Distillation Tower, Metamodels, Mechanisms of Corrosion Damage and overhead system.

### DESCRIPTION

At the overhead of the atmospheric distillation tower (ADT), there are different mechanisms of corrosion damage controlled by two physical variables, dew point (Dp) and the salt formation point or salt point (Sp); Their behavior is simulated by programs that use thermodynamic packages depending on the constituent compounds, but thermodynamic incompatibility of the packages used in the simulation in the overhead and the ADT, preventing simulate the integrated system which cannot assess the influence of feed and operating variables on the Sp and Dp.

This research integrated the model of ADT with the overhead used metamodels, for which used a model of an ADT of the Barrancabermeja refinery and an overhead model built with plant calculations. For built of metamodels, first did made the screening of impact variables, then defined the variables, we proceeded to run and correlation polynomial that generated the metamodels.

The resulting metamodels were used to approximate calculations of Dp and Sp, the comparison of the results showed an excellent performance, with an average error of less than 8% between the predictions of rigorous simulations and those carried out by the metamodels, for which it was concluded that the metamodels in addition to unify the, reduced non-linearities and the computation time, canceled the convergence issues and to provide an adequate prediction of the phenomenon. Moreover, the metamodels allowed variables to include the feed, process and control system variables, the stringency of the phenomenon represented by smooth functions of convergence and coupling own rigorous simulation models.

---

\* Master Degree Thesis

\*\* Faculty of Physical Chemistry Engineering. Metallurgical Engineering School. Corrosion Research Group. Director: PhD. Darío Y. Peña Ballesteros. Codirector: PhD. Haydee Quiroga B. ICP-ECOPETROL.

## INTRODUCCIÓN.

Este trabajo de investigación se centró en comprobar que modelos semi-rigurosos basados en el enfoque de Metamodelos permiten determinar el efecto integrado de la variabilidad de la carga y las condiciones de operación sobre el punto de rocío de la mezcla de vapores de la cima o Dew point (Dp) y punto de formación de sal ácida o salt point (Sp).

La importancia de estas dos variables radica en que ellas son las responsables del control de los mecanismos de daño presentes en la cima de las unidades de destilación atmosférica (TDA), los cuales son: la corrosión ácida, corrosión bajo depósito y/o ensuciamiento; y si se tiene como sistema de control con agua de lavado, se puede presentar erosión.

El modelado de estas dos variables físicas, Dp y Sp, a través de modelos rigurosos utilizan paquetes termodinámicos de equilibrio de fase dependiendo de los compuestos constituyentes, existiendo marcadas diferencias con los paquetes termodinámicos de la simulación de la cima y de la simulación de la TDA, que no permiten simular el sistema integrado en un solo modelo, lo cual aumenta la no linealidad del proceso de cálculo y por lo tanto la complejidad en la construcción, ocasionado que se ignore o desprecie el impacto de la carga y la operación en los cálculos del Dp y Sp.

La investigación utilizó un modelo riguroso de una TDA de la refinería de Barrancabermeja de ECOPETROL S.A. construida y sintonizada por Ecopetrol ICP. Para la cima se construyó el modelo y se sintonizó usando cálculos de planta y diseño de experimentos con el fin de visualizar el comportamiento del modelo a las variables del sistema de cima. Para la evaluación del impacto de la carga y la operación en el cálculo del Dp y Sp, se usó un diseño de experimentos de cribado tipo Plackett-Burman contemplando 15 variables del sistema constituidas por

flujos, caracterización la carga, temperaturas y presiones; por otra parte se construyeron metamodelos que permiten evaluar el  $D_p$  y  $S_p$  en función de todas las variables de la TDA para eliminar la complejidad de realizar el cálculo con dos simulaciones separadas y los problemas de convergencia de las simulaciones rigurosas.

La aplicación de los diseños de experimentos de cribado proporcionaron el conjunto de variables de entrada estadísticamente significantes sobre el cálculo del punto de sal por amónico, punto de sal por la amina neutralizante o MEA, punto de rocío calculado por Peng Robinson y punto de rocío calculado por equilibrio de electrolitos.

Los metamodelos de tipo polinómico de segundo grado usados para aproximar los cálculos del  $D_p$  y  $S_p$  de los modelos riguroso en las TDA mostrarón un excelente desempeño en la predicción de variables de salida con un error promedio menor al 8%.

Los metamodelos como modelo de predicción de las variables que controlan los mecanismos de daño en las TDA, permitieron unificar las simulaciones, reducir las no linealidades y el tiempo de cómputo, anulando los problemas de convergencia y proporcionando una adecuada predicción del fenómeno real en la cima del proceso de destilación. El uso de metamodelos para estos cálculos en los que se integró la carga, el proceso y el sistema de control, comprueba las cualidades de este modelado, ya que representan la rigurosidad del fenómeno a través de una función sencilla (polinomio de segundo grado) sin los problemas de convergencia y de acoplamiento propios de los modelos de simulación rigurosos de paquetes comerciales. Estos beneficios los sitúan como candidatos a ser las herramientas predictivas dentro de modelos más complejos en refinería que requieran representar la realidad de las plantas y contar con una herramienta para los

estudios de integridad operacional y toma de decisiones en la negociación y uso de recursos de oportunidad.

## **1. MARCO TEÓRICO.**

En la cima de las torres de destilación atmosférica (TDA), se presenta corrosión ácida, corrosión bajo depósito y/o ensuciamiento; estos mecanismos de daño se encuentran controlados por dos variables físicas, temperatura de rocío de la mezcla de gases de cima o punto de rocío ( $D_p$ ) y punto de formación de sal neutralizante del ácido ( $S_p$ ). Los modelos de cálculo de estas dos variables físicas de la cima basan sus cálculos a través de paquetes termodinámicos contenidos en programas comerciales de simulación, en el presente capítulo se hace un recuento de todo el marco teórico que rodea el problema tratado por este trabajo de investigación, por lo cual se inicia explicando el proceso de destilación a través de las TDA, en seguida se expone cómo se realiza el modelamiento de una TDA, y por último ver como son los mecanismos presentes en la cima, así como el modelamiento que para de las variables que controlan los mecanismos citando algunos trabajos enfocados a la solución de la problemática.

### **1.1. DESTILACIÓN DE CRUDO.**

Para la obtención de productos derivados del petróleo existe una gran variedad de procesos. El primer proceso al que se somete el crudo, es la destilación atmosférica cuyo principio es la separación de los componentes del petróleo a través del punto de ebullición de cada compuesto; en este proceso se separa diferentes fracciones del crudo como Nafta, Jet, Diesel, Gasóleos, productos que son materia prima de combustibles comerciales y corrientes intermedias a procesarse en unidades posteriores.

Fundamentalmente, los compuestos más volátiles, es decir los que tienen menor punto de ebullición, ascienden por la torre a través de platos instalados en forma tangencial al flujo de vapores. En estos platos, se encuentran instalados varios dispositivos conocidos como copas de burbujeo. Estas copas tienen perforaciones

o espacios laterales cuyo fin es la de condensar los hidrocarburos y compuestos condensables a las condiciones fisicoquímicas del plato, haciendo que estos hidrocarburos llenen el espacio entre las copas inundando el plato. La parte incondensable, los compuestos volátiles, escapan de las copa por los espacios libres o perforaciones con dirección hacia el plato inmediatamente superior, en el que volverá a atravesarlo para entrar nuevamente en las copas instaladas en dicho plato, de manera que el proceso se repite cada vez que los vapores incondensables atraviesen un plato. Al final, en el último plato, se obtendrá un hidrocarburo "relativamente" más ligero junto con los vapores que no son retenidos en las etapas anteriores, y extraídos mediante corrientes laterales <sup>(1)</sup>.

## **1.2. MODELOS DE TORRES DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA (TDA).**

La TDA es una de las unidades más complejas en el campo de las operaciones unitarias de separación, ya que el impacto en las propiedades de los productos finales, es función de las propiedades del alimento (Curva de puntos de ebullición verdaderos de los productos "TBP" y gravedad específica) y los parámetros de operación de la columna, los cuales, son las variables más importantes en su modelado <sup>(1)</sup>.

El modelo de una TDA es una herramienta esencial para la planeación y programación de la producción, optimización económica, control on-line en tiempo real, diseño y evaluación de las unidades de partes específicas de la unidad <sup>(2)</sup>. Para modelar la TDA se usan comúnmente dos tipos de modelos: rigurosos y empíricos <sup>(3)</sup>. Los modelos rigurosos simulan la TDA como una columna general de destilación usando las ecuaciones de equilibrio de fase y los balances de calor y masa en cada etapa. Algunos paquetes comerciales como PRO/II (SimSci-Esscor) ®, Aspen Plus® (Aspentech) y DESING II TM (ChemShare), contienen modelos rigurosos de la destilación. Los modelos empíricos usan correlaciones empíricas para establecer los balances de masa y energía para la TDA; debido a

su simplicidad, relativa facilidad de aplicación y adecuada precisión para reflejar las condiciones reales de la TDA, los modelos empíricos son confiables evaluaciones particulares del proceso de refinería <sup>(3)</sup>.

Los modelos generados para representa las TDA, no están integrados a los modelos que simulan los parámetros que controlan los mecanismos de daño. Estos modelos no han considerado el modelado simultáneo de la torre con el sistema de cima, ya que para el sistema de cima se han desarrollado paquetes termodinámicos que se reconstruyen con las condiciones del alimento (corriente de cima), sin integrarse a las simulaciones de la torre, ya que fueron concebidos para ser utilizados como una herramienta de análisis de los datos arrojados por el muestreo aguas abajo y no como una herramienta de soporte predictivo y preventivo en el manejo de la integridad operacional.

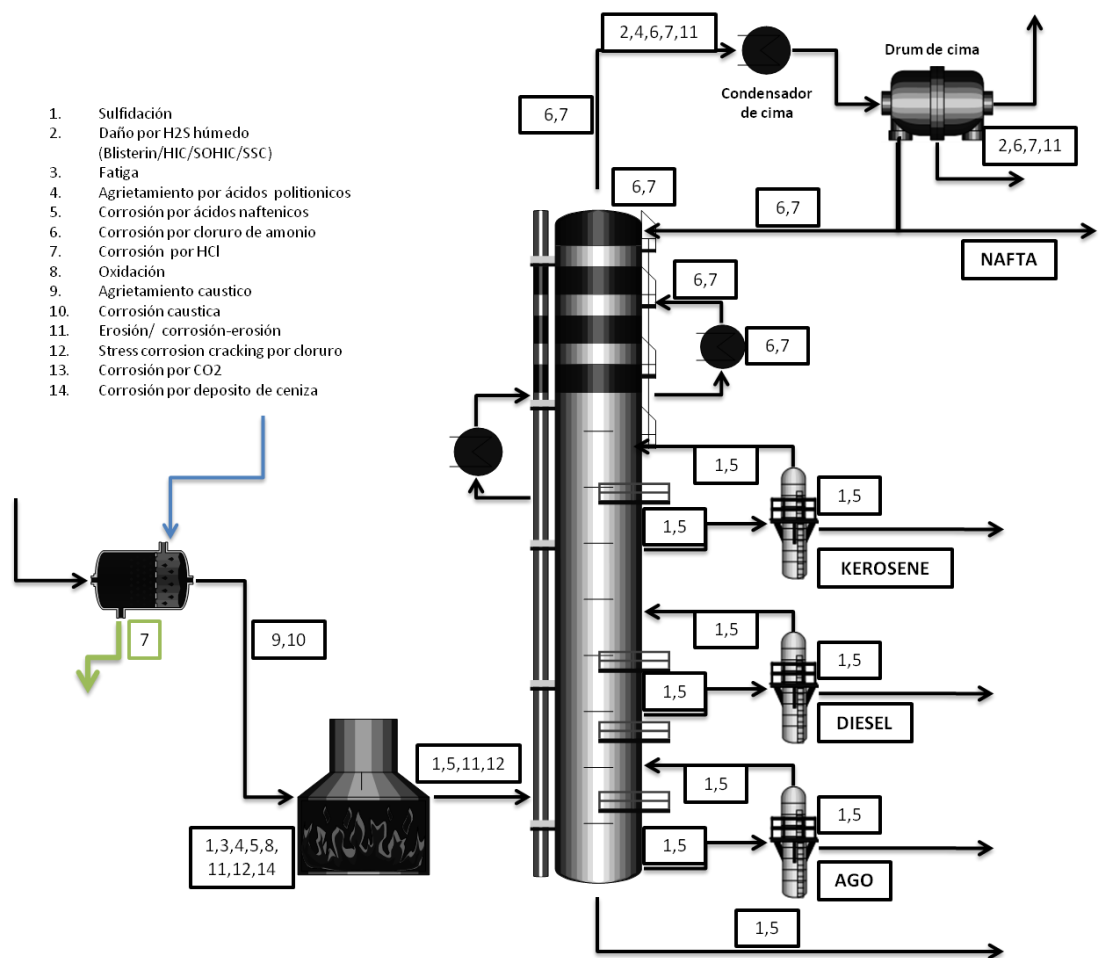
### **1.3. MECANISMOS DE DAÑO Y SISTEMA DE CIMA.**

Los mecanismos de daño presentes en las TDA son diversos y se presentan en diferentes partes del sistema, la sinopsis completa de los mecanismos de daño se encuentra en la norma API 571 <sup>(7)</sup>, en la figura 1 se presenta de forma simplificada los diferentes mecanismos de daño presentes en una TDA, dentro de los cuales están incluida:

- Sulfidación
- Daño por H<sub>2</sub>S húmedo (Blisterin/HIC/SOHIC/SSC)
- Fatiga
- Agrietamiento por ácidos politionicos
- Corrosión por ácidos nafténicos
- Corrosión por cloruro de amonio
- Corrosión por HCl
- Oxidación
- Agrietamiento caustico

- Corrosión caustica
- Erosión/ corrosión-erosión
- Stress corrosión cracking por cloruro
- Corrosión por CO<sub>2</sub>
- Corrosión por depósito de ceniza

**Figura 1.** Mecanismos de daño presentes en las UDC <sup>(7)</sup> modificado por el autor.



### 1.3.1. Corrosión en la cima de las torres de destilación atmosférica (TDA).

La corrosión en los sistemas de cima de las TDAs se presenta principalmente por dos amenazas, la corrosión ácida y la corrosión bajo depósitos, ambas relacionadas. La corrosión ácida se origina por la presencia del ácido clorhídrico <sup>(8)</sup> <sup>(9)</sup>, para el control de la corrosión ácida se utiliza la neutralización con aminas, lo que origina sales que precipitan propiciando la corrosión bajo depósitos y el ensuciamiento

La corrosión ácida y bajo depósitos es un problema complejo que tiene su causa raíz en las impurezas contenidas en los diferentes crudos que ingresan a proceso.

Las impurezas contenidas en el crudo pueden ser solubles o insolubles:

Impurezas Solubles:

- Azufre y sus compuestos
- Ácidos orgánicos
- Cloruros orgánicos
- Gases como oxígeno nitrógeno y dióxido de carbono
- Metales pesados como Vanadio, níquel, etc.
- Asfáltenos, resinas y parafinas.

Impurezas insolubles:

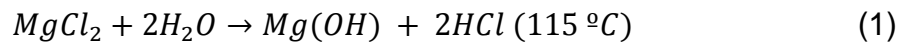
- Salmuera (Agua y sales orgánicas)
- Sedimentos de arcillas, arenas etc.
- Sólidos filtrables como sulfuros metálicos y óxidos

Estas impurezas en su mayoría corrosivas, ocasionan problemas a los equipos de refinación de crudo <sup>(10)</sup> <sup>(25)</sup> <sup>(26)</sup>.

La corrosión ácida en los sistemas de cima es función de variables químicas como el contenido de ácido clorhídrico y ácido sulfhídrico <sup>(7)</sup> <sup>(27)</sup> <sup>(10)</sup> <sup>(25; 28)</sup> <sup>(26)</sup>. <sup>(29)</sup> <sup>(30)</sup> <sup>(13)</sup>.

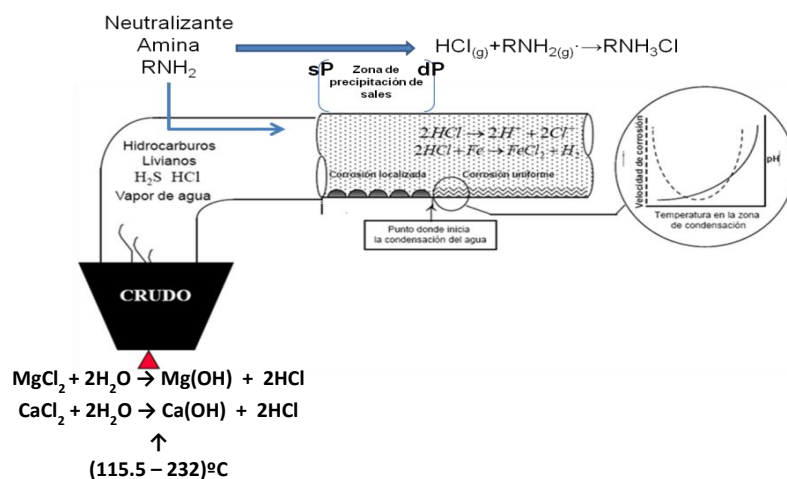
El ácido clorhídrico en fase vapor no es corrosivo para el acero al carbono, pero llega a serlo en forma extrema cuando condensa en compañía del agua; en las torres de destilación el origen del ácido clorhídrico se debe a la hidrólisis de las sales inorgánicas de cloruros que ocurre bajo las condiciones que se presentan en el horno a la entrada de las Unidades de destilación atmosférica (TDA) (ecuaciones 1 a 3).

Estos cloruros están contenidos en la salmuera que viene con el crudo y no son removidas 100% en el proceso de desalado y neutralización <sup>(10) (11)</sup>.

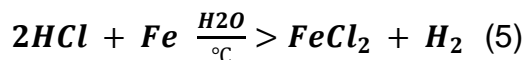
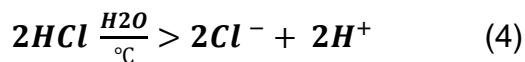


La fuente más común del ácido clorhídrico es la hidrólisis a temperaturas superiores a 121°C (250°F) del cloruro de calcio y sales de cloruro de magnesio <sup>(14) (15)</sup>, aunque este ácido también puede provenir de la descomposición orgánica de especies que contienen cloruros <sup>(14) (16) (17)</sup>. El ácido clorhídrico es un gas muy volátil que condensa en la cima de las unidades de crudo y es absorbido rápidamente en el agua condensada (ver figura 1).

**Figura 2.** Mecanismos de corrosión en la cima de TDA.



El mecanismo de corrosión generado por el ácido clorhídrico cerca del punto de rocío se representa por las siguientes ecuaciones <sup>(8)</sup>:



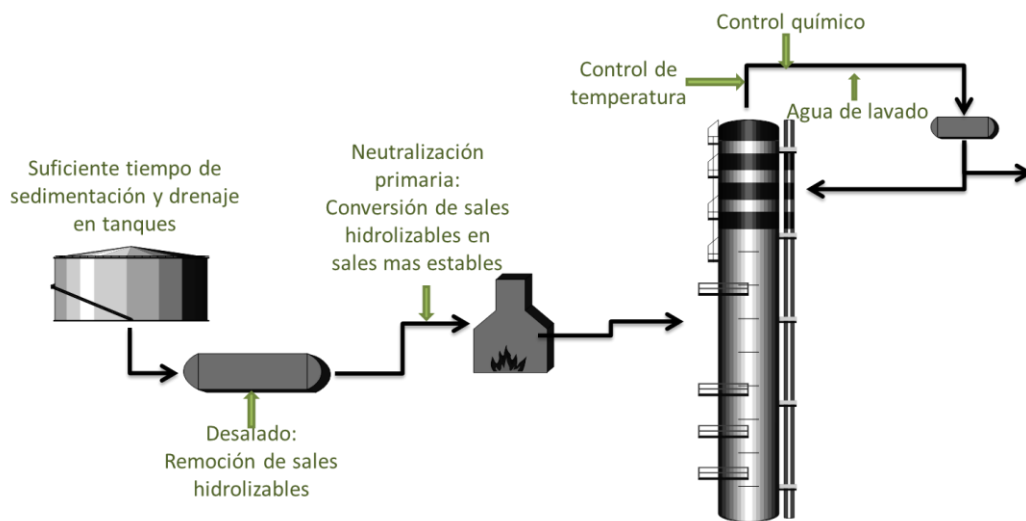
La ecuación 4, representa la dilución del HCl en el agua, bajando el pH, y la ecuación 5 representa la reacción de corrosión con el metal, el cual libera hidrógeno gaseoso y forma cloruro ferroso que es una sal bastante soluble en agua.

Los valores mínimos de pH se determinan con el cálculo de la presión parcial del ácido clorhídrico y el agua en la cima <sup>(12)</sup> <sup>(13)</sup>. Estos valores de pH han sido estudiados para verificar su correlación con velocidades de corrosión <sup>(13)</sup>.

La industria tiene una gran variedad de alternativas para mitigar el ataque ácido en la cima de las TDA, en las que se incluyen controles antes de iniciar el proceso en la torre de destilación y otras de control del ataque corrosión en la cima de la torre.

Dentro de las estrategias utilizadas antes de iniciar el proceso de destilación, se encuentra el aumento del tiempo de sedimentación y mejora del drenaje en los tanques de recibo de crudo, procesos de remoción de sales mediante desaladores y conversión a sales de mayor estabilidad térmica mediante soda para evitar la hidrólisis en el horno; las otras estrategias desarrolladas incluyen controles en la línea de cima mediante la neutralización del ataque con amoníaco y aminas orgánicas <sup>(18) (19) (20) (16) (21) (21)</sup>, inyección de compuestos que permiten la formación de una película que inhibe la corrosión <sup>(14) (13) (20) (12)</sup> sistemas de agua de lavado <sup>(14) (18) (20) (21) (22)</sup>, y control de la temperatura en el circuito de cima <sup>(23) (24)</sup>; pero lo que se debe tener cuidado al introducir uno o más de estos recursos es que pueden conducir a la corrosión bajo depósito, el ensuciamiento y otros problemas operacionales <sup>(18) (12) (21)</sup>. Uno de los recursos utilizados de manera general por la industria, es la neutralización del ácido con compuestos amoniacales o aminas orgánicas las cuales pueden propiciar el ensuciamiento y/o corrosión bajo depósitos dependiendo de las condiciones presentes (ver figura 3).

**Figura 3.** Mecanismos de control para el control de la corrosión en el sistema de cima <sup>(8)</sup>.

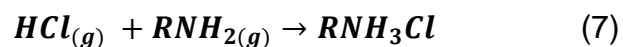


El ácido clorhídrico se forma por la hidrólisis de sales inorgánicas de cloruro de magnesio y cloruro de calcio, contenido como impurezas del crudo y que hidrolizan a temperatura entre los 115°C y 232°C respectivamente, dando como resultado ácido clorhídrico (ecuaciones 1 y 2 se representa la hidrólisis de sales <sup>(27)</sup> <sup>(30)</sup>), el cual por su bajo peso molecular sale en la corriente de los productos livianos ocasionando la disminución del pH y promoviendo la corrosión ácida.

Este problema de la hidrólisis de las sales es tratado desde el ingreso del crudo al proceso, para lo cual se tiene el desalador cuya función es remover las sales inorgánicas pero algunos tipos de crudo no son desalables <sup>(31)</sup> <sup>(30)</sup> <sup>(13)</sup> y la eficiencia de este proceso puede ser aproximadamente de 45,57% <sup>(30)</sup>.

Las posibles sales que se forman en la cima y sus reacciones se presentan en la Tabla 1, y basados en las concentraciones de los diferentes compuestos en equilibrio, la concentración de sus sales, el contenido de los diferentes ácidos y óxidos en el alimento puede ser calculado de acuerdo a la ecuación 6 y 7.

$$cC_{(s)} = aA_{(g)} + bB_{(g)} \quad (6)$$



Sabiendo que su constante de equilibrio se representa por la ecuación 8:

$$K = PA^a x PB^b \quad (8)$$

**Tabla 1.** Constantes de equilibrio de sales de amonio <sup>(30)</sup>.

SAL PRODUCIDA	REACCIÓN	CONSTANTE DE EQUILIBRIO A 140°C
Sulfato de amonio	$(NH_4)_2SO_4 \leftrightarrow 2NH_3 + SO_3 + H_2O$	$7,68 \cdot 10^{-2}$
Bisulfato de amonio	$NH_4HSO_4 \leftrightarrow NH_3 + SO_3 + H_2O$	$9,79 \cdot 10^{-23}$
Cloruro de amonio	$NH_4Cl \leftrightarrow NH_3 + HCl$	$3,47 \cdot 10^{-10}$
Bisulfito de amonio	$NH_4HSO_3 \leftrightarrow NH_3 + SO_2 + H_2O$	$8,47 \cdot 10^{-3}$
Bisulfuro de amonio	$NH_4HS \leftrightarrow NH_3 + H_2S$	$1,61 \cdot 10^1$
Sulfuro de amonio	$(NH_4)_2S \leftrightarrow 2NH_3 + H_2S$	$9,41 \cdot 10^4$
Sulfito de amonio	$(NH_4)_2SO_3 \leftrightarrow 2NH_3 + SO_3 + H_2O$	$7,68 \cdot 10^{-2}$

Los datos de la Tabla 1, indican que la presión de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> debería ser muy alta para formar el sulfuro de amonio, bisulfito de amonio por precipitación directa desde la fase gaseosa bajo las condiciones secas de la cima, lo que hace virtualmente imposible su formación <sup>(8)</sup>. El caso de la precipitación de amonio podría llevarse a cabo dependiendo del valor de la presión parcial del H<sub>2</sub>S que en algunos sistemas es alta debido al azufre en el crudo. Por otra parte las presiones parciales de HCl, SO<sub>3</sub> tienen particularidad que aún siendo suficientemente bajas pueden generar la precipitación de sales de cloruro de amonio, sulfato de amonio o bisulfato de amonio, además pueden presentar la posibilidad de formación de SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>, a pesar de las bajas concentraciones de oxígeno que existen en el sistema de las TDA, como se observa en la Tabla 2. Todo esto es observado a temperaturas próximas a las condiciones de cima (138 a 150 °C).

Cuando se aumenta la concentración de ácido o base se incrementa la presión parcial de los componentes y por lo tanto aumenta la temperatura a la cual puede

ocurrir precipitación de la sal. La presencia de ácidos orgánicos ligeros en los sistemas de cima y la necesidad de neutralizarla genera un aumento de la cantidad de químico requerido y por lo tanto la presión parcial del neutralizante aumenta, elevando la temperatura de formación de la sal. Las presiones parciales de las sales son de órdenes de magnitud más bajas que la presión de vapor de los componentes separados, lo que significa que una vez la sal sea formada precipitará desde la fase vapor <sup>(30)</sup>.

**Tabla 2.** Contantes de equilibrio de compuestos oxidados de azufre <sup>(30)</sup>.

<b>COMPUESTO OXIDADO DE AZUFRE</b>	<b>REACCIÓN</b>	<b>CONSTANTE DE EQUILIBRIO A 140°C</b>
Dióxido de azufre	$2SO_2 + H_2O \leftrightarrow 2H_2S + 3O_2$	$3,06 \cdot 10^{-62}$
Trióxido de azufre	$SO_3 + H_2O \leftrightarrow H_2S + 2O_2$	$7,86 \cdot 10^{-74}$
Trióxido de azufre	$SO_3 \leftrightarrow 2SO_2 + 2O_2$	$6,52 \cdot 10^{-16}$
Ácido sulfuric	$H_2SO_4 \leftrightarrow H_2O + SO_3$	$3,75 \cdot 10^{-13}$

La posibilidad de precipitación de cloruro de amonio en el intercambiador de cima se calcula en relación con el nivel de cloruros y la temperatura externa de los intercambiadores. Los resultados indican que la precipitación de las sales acidas ocurre a niveles de cloruros entre 30 -70 ppm de NaCl, y temperatura externas de 93-110°C <sup>(30)</sup>.

Por otra parte los análisis químicos de las muestras de agua condensada tomadas en el acumulador, pueden ser utilizados para determinar si estas sales están siendo depositadas como sólidos en la cima <sup>(29)</sup> y de esta manera comprobar la sintonización del modelo.

La completa revisión realizada por Chambers y sus colaboradores <sup>(8)</sup>, concluyó que el mecanismo de corrosión asociado al ácido sulfhídrico no tiene un efecto significativo en la cima, aunque contradice las referencias de la investigación realizada por Ramírez y sus colaboradores <sup>(30)</sup>, por lo cual, para efectos de este estudio solo se contempló los mecanismos asociados al Acido clorhídrico, pero se deja la referencia de los otros mecanismos en la cima de las unidades para futuros estudios del problema y posibles repuestas a comportamientos inesperados.

La erosión, en el sistema de cima, está asociada a las estrategias de mitigación con el uso de agua de lavado. El agua de lavado en la cima es aplicada para diluir el ácido y solubilizar las sales <sup>(8)</sup>. En las torres donde se usa agua de lavado, es importante mantener de forma continua la fase líquida del agua para prevenir el tema de corrosión localizada <sup>(8)</sup>. El agua de lavado debe ser suficiente para asegurar que las condiciones de la línea de cima estén por debajo de punto de rocío de la mezcla de gases en la línea de cima y esta debe estar contemplada en las variables del proceso de cima, teniendo siempre cuidado que los excesos pueden resultar en temas de erosión <sup>(8) (14) (17)</sup>. Pero para efectos de este estudio no se tuvo en cuenta el agua de lavado, aunque para efectos prácticos esta variable deberá ser contemplada.

#### **1.4. MODELAMIENTO DEL SISTEMA DE CIMA DE UNA TDA.**

El moldeamiento del sistema de cima que se hace referencia en este trabajo de investigación, está enfocado en la determinación de la temperatura de rocío Dew point (Dp) y la temperatura de formación de sal Salt Point (Sp). El paquete termodinámico usado es el modelo acuoso, el cual se basa en el equilibrio de electrolitos y es comercializado por la empresa Oli system; este paquete está inmerso en el programa OLI Chemistry Wizard el cual cuenta con una interface para ser usada en la creación de modelos químicos de electrolitos en programas comerciales como Aspen PLUS y ProII, por lo cual se simula la interacción de la

nafta de cima, el flujo de livianos, el agua, las aminas neutralizantes y el HCl en la fase vapor <sup>(14) (10) (21) (32) (33) (34)</sup>. El fundamento termodinámico se explica en detalle en el anexo A.

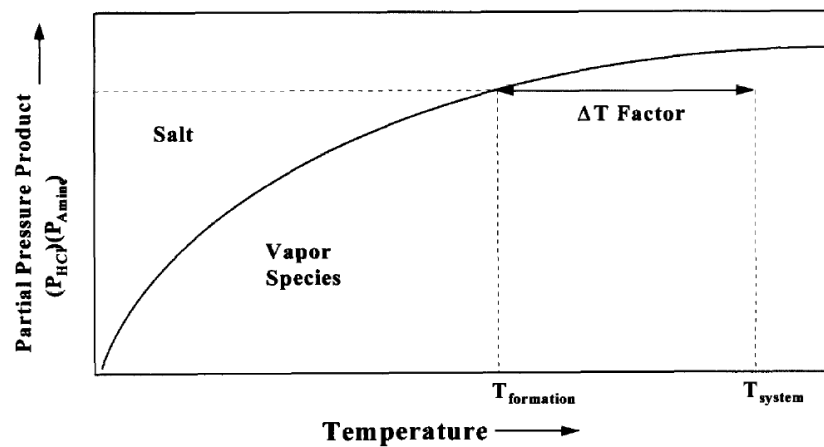
El modelado de Dp en la cima, se calcula en el corte de la curva de condensación de la mezcla de vapores de la cima, por lo cual el Dp es función de la composición del gas y la presión del sistema, y al ser la línea de cima una mezcla gaseosa se requieren programas de simulación los cuales contemplen las interacciones de los hidrocarburo, el vapor de agua y los otros componentes de la mezcla que participa e inciden en este cálculo.

Dentro de las contemplaciones de las variables de la cima, se deben integrar los compuestos que se adicionan a la torre y no son contabilizados en la simulación rigurosa de la torre como lo son el ácido clorhídrico, la neutralización de sales en el desalado, el agua contenida en el crudo o BWS (Basic Sediments and Water), y otros contaminantes contenidos en el crudo. La concentración de estas variables deben ser determinadas a través de muestreos del sistema y lograr la sintonización de las simulaciones con los parámetros reales de planta. Una de las variables que fue incluida y no está contemplada en los muestreos realizados en planta, fue el agua en el crudo o BSW cargada al proceso, la cual asciende hasta un 2% en fracción volumétrica, pero pueden encontrarse valores más altos o más bajos +/- 1%. Además, parte del agua utilizada en el proceso de desalado se mezcla con la carga y puede aumentar hasta en un 0,5% en porcentaje de volumen para el crudo cargado <sup>(25)</sup>. Las fuentes de agua que ingresan con el alimento suman alrededor del 2,5% volumen (+/-1%) del crudo cargado a la torre.

La temperatura de formación de sal es representada gráficamente en los diagramas de formación de cada una de las sales, para la amina-HCl desde el vapor <sup>(18)</sup> se muestra en la figura 4. La formación de la sal ocurre cuando el producto básico de neutralización y el HCl, son mayores que la constante de

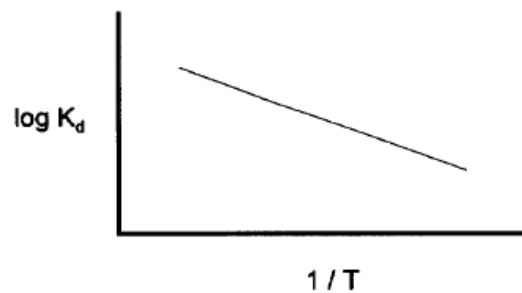
estabilidad a la temperatura del sistema como se muestra en la figura 5, en la que se observa que entre mayor sea la cantidad de base neutralizante, mayor es la temperatura de formación de sal <sup>(14) (21) (33)</sup>, por lo cual el logro de la estrategia de neutralización es encontrar un punto de rocío con un pH aceptable sin formación de sal.

**Figura 4.** Diagrama de fases de formación de sal de amina-HCl <sup>(8) (18)</sup>.



**Figura 5.** Constante de formación como una función de la temperatura <sup>(35)</sup>.

$$K_d = [NH_3] [HCl] \quad \text{concentration in partial pressure of each specie}$$



Termodinámicamente, la determinación de la temperatura de formación de sal se realiza en función de las presiones parciales de las especies reactantes de la sal

en la cima según la ecuación 9, donde para cada tipo de sal las constantes son particulares.

$$T_{Sp} = \frac{C1}{\text{Log}(Pp_{acido} * Pp_{base}) - C2} \quad (9)$$

La tendencia de formación de sales se realiza en función de la cantidad admisible de estas en el equilibrio a la temperatura y presión del sistema con el uso de diversas herramientas como:

1. Diagramas de estabilidad termodinámicos para sales de amonio <sup>(30) (36)</sup>,
2. Simulación del equilibrio iónico de los componentes de la cima <sup>(30)</sup>
3. Modelo termodinámico de equilibrio de electrolitos acuoso el cual se expone en el anexo A.

Actualmente la solución de estos problemas requieren solución simultánea de N ecuaciones independientes, equilibrios (de química y de fases), balances de carga (electroneutralidad), balances de materia globales y por componentes, por lo cual se requiere el uso de programas computacionales que realicen la solución a través de iteraciones con métodos numéricos, en el caso particular del OLISystem se usa el algoritmo de Newton-Raphson <sup>(37)</sup> para la solución simultánea de ecuaciones.

El moldeamiento y simulación del sistema de cima para el control de la corrosión, han sido tratados como un modelo independiente de la TDA, ignorando el proceso integral de la torre aguas arriba. Este modelo de simulación se ha utilizado en procesos de selección de amina de neutralización orgánica para disminuir el ataque ácido y la corrosión bajo depósitos <sup>(21)</sup> y para establecer criterios de inyección de química al sistema.

Ojeda Armaignac y colaboradores en el 2002 <sup>(38)</sup>, propusieron un modelo matemático basado en la estadística, donde la velocidad de corrosión que se presenta en la cima de las unidades de destilación es función de los parámetros de calidad en la carga de la unidad. Los investigadores realizaron experimentación directamente en planta en la que analizaron los siguientes parámetros: la concentración del inhibidor ( $C_i$ -ppm), temperatura en el tope de la torre ( $T$ -°C), proporción de la mezcla de crudos (PM-%), concentración de sales del crudo ( $C_{sal}$ -ppm) y la concentración de azufre del crudo ( $C_s$ -%); los resultados obtenidos son dos correlaciones lineales entre los parámetros y la velocidad de corrosión en el acero al carbono y para el acero al cromo; sin realizar contemplaciones de la operación y el flujo de carga.

El trabajo de Dewan y colaboradores en el 2002, se enfocó en establecer una correlación matemática entre la velocidad de corrosión en la superficie del metal con las propiedades de la solución tales como la conductividad eléctrica, viscosidad y densidad. La premisa es que el ambiente de la solución de proceso dentro del tubo o equipo de refinería controla la severidad de la corrosión en la superficie del metal. Este estudio fue restringido a un acero al carbono, realizaron experimentación en un sistema DEA-HCl y NH<sub>4</sub>Cl (cloruro de amonio), a una temperatura y presión fijas. Bajo tales condiciones experimentales soportaron la hipótesis de que la velocidad de corrosión en la superficie del metal está fuertemente influenciada por la difusión de la amina protonada. La difusión, como todas las propiedades de transporte (es decir, la conductividad eléctrica, la viscosidad, la densidad, y el coeficiente de difusión), es función de la temperatura, la presión y la composición de la solución.

Por otra parte y en un intento de globalizar el problema, Moncada en el 2010 <sup>(29)</sup> presentaron un análisis del control de la corrosión en la cima utilizando lazos de corrosión y monitoreo de las variables en línea dentro de las ventanas de operación, sin realizar simulación o cálculos termodinámicos y solo estableciendo

niveles de riesgo y que son utilizados para optimizar la inspección basada en riesgo y alimentar los análisis de aptitud para el servicio de los equipos, la intención de la autora es establecer una herramienta operacional para la optimización de los trabajos de inspección y mantenimiento.

En ninguno de estos trabajos se ha enfocado en establecer una metodología que integre todas las variables del proceso con el mecanismo de daño y las variables que permiten su control.

Por otra parte el trabajo de López C. <sup>(3)</sup> en el 2008, realizado para Ecopetrol S.A, utilizó los metamodelos como herramienta de optimización de las unidades de crudo en función de la carga y las variables de operación, la versatilidad mostrada en el uso de los metamodelos, permitió establecer la hipótesis probatoria del presente trabajo, que busca una metodología para integrar las variables que controlan los mecanismos de daño en la cima de las TDA, con las variables de operación y carga a través de ecuaciones de segundo orden o metamodelos, con lo cual es posible establecer escenarios del proceso y como estos afectan el  $D_p$  y  $S_p$  en la cima. Otro de los valores agregados del trabajo de López, es que los metamodelos permiten eliminar las no linealidades de los dos modelos rigurosos integrados (simulación de la TDA y simulación de la cima), permitiendo modelar de forma lineal y simultánea con bajos tiempos de cómputo y de trabajo mecánico, lo cual convertía este tipo de modelamiento en un ejercicio impráctico para problemas reales.

## **1.5. METAMODELOS.**

La simulación en estado estacionario se ha convertido en una herramienta común para representar procesos reales de la industria, especialmente en la del petróleo. El uso de estas simulaciones secuenciales modulares ha mejorado dramáticamente la eficiencia de enormes tareas de cálculo de balances de masa y

energía para procesos que contienen varias operaciones unitarias. La existencia de estas herramientas ha hecho posible considerar los estudios que históricamente habían sido considerados imprácticos <sup>(3)</sup>.

Los simuladores comerciales han sido usados para realizar modelos en estado estacionario, sin embargo la simulación no siempre se puede resolver fácilmente, ya que los modelos formales de predicción inmersos en estos programas requieren procedimientos de solución iterativos y de difícil convergencia que involucran un alto costo computacional debido a las innumerables pruebas que se deben hacer <sup>(3)</sup>.

El proceso de destilación es una operación de separación compleja, pero su dificultad aumenta al recibir como carga una corriente heterogénea y multicomponente como el crudo, por tanto su modelado riguroso a través de simuladores, exhibe problemas de convergencia y alto tiempo de cómputo. Una forma de resolver estos problemas dentro de modelos de simulación es la construcción de modelos aproximados o *Metamodelos* a partir de datos generados por corridas realizadas en modelos formales. El único propósito del metamodelo es aproximar relaciones entrada y salida de la simulación. Mientras el modelo riguroso de la simulación es computacionalmente costoso, el metamodelo es de fácil solución y puede ser usado rápidamente, suministrando cientos o miles de soluciones de simulación necesarias para realizar cualquier operación dentro de un modelo mayor que sería impráctico si estuviera basado en sub-modelos detallados <sup>(39) (40)</sup>.

La estimación de un metamodelo requiere seleccionar una estrategia de diseño de experimentos (DoE) de tal manera que la información de la variable de respuesta en una variedad de factores de entrada pueda ser recolectada en una forma eficiente, luego estos datos experimentales se usan para estimar los coeficientes del metamodelo.

### **1.5.1. Diseño de experimentos (DoE).**

El eje central de la construcción de un buen metamodelo es la selección de un conjunto de datos apropiados. El diagrama de rejilla y el muestreo aleatorio son 2 ejemplos de planes para recolección de datos que tienen características indeseables para construir metamodelos <sup>(4)</sup>. El diagrama de rejilla tiene la propiedad de repetir valores de muestra y el muestreo aleatorio crea clusters o grupos de datos que están relativamente cerca el uno del otro <sup>(41)</sup> <sup>(2)</sup>. Por otro lado, los diseños factoriales no son prácticos cuando el número de variables es muy grande ya que el número de experimentos sin réplica serían demasiados. A continuación se muestran dos tipos de DoE útiles en la construir metamodelos <sup>(4)</sup>.

#### **Diseño de Plackett-Burman.**

Diseños de Plackett-Burman, tienen como fin reducir al mínimo la variación de las estimaciones usando un número limitado de experimentos. Las interacciones entre los factores son consideradas insignificantes, ya que estas interacciones se confunden a menudo con los efectos principales.

El diseño de Plackett-Burman, es un diseño de barrido (screening), que permite establecer la relación entre variables de estudio y la variable respuesta. Es un diseño completamente ortogonal que reduce substancialmente el número de experimentos a realizarse con un elevado número de variables. En este diseño cada factor se coloca en dos (2) niveles y el número de experimentos N es múltiplo de 4. Las variables pueden ser de tipo cualitativa o cuantitativa.

Los niveles mínimos y máximo valor de cada una de las variables, se utilizan para construir una matriz de experimentos. La ventaja que presenta los diseños de Plackett-Burman respecto a otros diseños de 'screening' (factoriales completos,

factoriales fraccionarios y Taguchi), son su condición de completa ortogonalidad entre las variables y el número reducido de experimentos cuando se trabaja con muchos factores <sup>(42)</sup>.

### **Mínimo margen de error del hipercubo Latino (MBLHD).**

El diseño MBLHD <sup>(2)</sup> se basa en el Diseño de Hipercubo Latino (LHS) <sup>(40)</sup> pero incluye la minimización del Margen de Error cuadrado de los metamodelos. Los valores de muestra de las variables de entrada están dados por la Ecuación (10).

$$x_{iu} = \frac{2u - N - 1}{\sqrt{(N^2 - 1)}} \quad (10)$$

### **1.5.2. Tipo y forma del metamodelo.**

En literatura se encuentran reportados diferentes tipos de Metamodelos como polinomiales, kriging, redes neuronales, etc, sin embargo, no todos estos modelos tienen buena predicción, ya que dependen del tamaño del conjunto de datos usados para su construcción <sup>(41)</sup>. En este estudio, se escogieron los Metamodelos polinómicos debido a la simplicidad en su formulación y a su capacidad de predicción a partir de un conjunto pequeño de datos <sup>(41)</sup>. En la Ecuación (13) se muestra un metamodelo polinomial de segundo grado con interacción binaria. Donde,  $\hat{y}(X)$  es el vector de variables de salida,  $X$  es el vector de variables independientes normalizado  $\hat{x}_i$ .

$$\hat{y}(X) = \hat{\beta}_o + \sum_{i=1}^m \hat{\beta}_i \hat{x}_i + \sum_{i=1}^m \hat{\beta}_{ii} \hat{x}_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \hat{\beta}_{ij} \hat{x}_{ij} \quad (11)$$

### **1.5.3. Ajuste del Metamodelo: Determinación de Parámetros.**

Con la matriz de resultados de la experimentación producto del DoE, se estiman los parámetros de cada metamodelo usando regresión por pasos multivariada. En la regresión, las variables de entrada se normalizan entre -1 y 1. Los resultados de los Metamodelos ( $\hat{y}(X)$ ) son calculados con la ecuación (13) la cual están en la magnitud real de cada variable.

### **1.5.4. Validez del metamodelo.**

En la construcción de modelos de regresión, siempre es necesario: 1) examinar el modelo ajustado para asegurar que proporciona una aproximación adecuada del verdadero sistema y 2) verificar que no se infringe ninguno de los supuestos de la regresión de mínimos cuadrados, es decir, normalidad e independencia de los errores del modelo.

Las gráficas de residuales, los residuales escalados (estandarizados y studentizados) y los residuales PRESS permiten verificar los supuestos de la regresión y además detectan puntos atípicos dentro del conjunto de puntos usados en la construcción de los metamodelos. Como medida de la capacidad de predicción de la regresión se usa el coeficiente de correlación  $R^2_{\text{Predicción}}^{(43)}$ .

## 2. PLANTEAMIENTO PROBLEMA.

El problema tratado en este trabajo de investigación, corresponde a una situación común en la industria del petróleo, específicamente el control de los mecanismos de daño en los sistemas de cima de las unidades de destilación atmosférica de crudo (TDA), donde se presentan hasta tres mecanismos de daño que se controlan por dos variables físicas, el punto de rocío (Dp) y punto de formación de sal (Sp). Los mecanismos de daño presentes en este sistema son: la corrosión ácida, corrosión bajo depósito y/o ensuciamiento y dependiendo si se utiliza agua de lavado, se puede presentar erosión <sup>(7) (27) (44) (14) (10) (28) (45) (35) (18) (26)</sup>.

Para el control de los mecanismos de daño en la cima se realiza la simulación en estado estacionario del sistema de cima <sup>(18) (37) (8)</sup> (figura 6), con lo cual se determina las cantidades de amina para lograr una correcta neutralización del ácido clorhídrico en la línea de cima y evitar que el punto de sal se presente antes o cerca del punto de rocío, lo cual propicia la corrosión bajo depósito y/o el ensuciamiento.

Debido a la complejidad y al paquete termodinámico utilizado en la simulación del sistema de cima de las TDA, la estructura de simulación para determinar el punto de rocío (Dp) y punto de formación de sal (Sp) en la cima, se utiliza la recomposición de la corriente de cima usando los componentes del tanque acumulador o aguas abajo; en este esquema, el funcionamiento de la torre de destilación y la influencia de las características de la carga están implícitos en las caracterizaciones de los productos con los cuales se recompone en la corriente de cima o su variabilidad simplemente se ignoran manteniendo fijas las caracterizaciones de dichas variables de entrada (en especial de la nafta y los gases). Lo anterior requiere una continua actualización de las propiedades de los productos de cima usando muestreos y análisis de laboratorios que implican gastos permanentes y demora en el tiempo de respuesta, propiciando tiempos

mueritos en la predicción de las variables que controlan los mecanismos de daño de la cima.

Otra alternativa de cálculo del punto de rocío (Dp) y punto de formación de sal (Sp), es el de mantener fijas las caracterizaciones de la nafta y los gases livianos de las corrientes de cima, variando solamente los flujos, partiendo de la hipótesis que la influencia en el cálculo por simulación con termodinámica de equilibrio de electrolitos, es despreciable por contener compuesto polares<sup>(43)</sup>, por lo cual no se incluye el cambio de la carga de crudo y por las variaciones operacionales de la TDA, ignorando el funcionamiento de la TDA en los cálculos del Dp y Sp.

Los anteriores esquemas de simulación, no permiten el estudio, ni el control de las variables en la carga y la operación que influyen en las variables físicas que controlan los mecanismos de daño de la cima, con lo cual se ignoran oportunidades de: optimización en los costos en tratamiento químico, aumentar la eficiencia del sistema al evitar el ensuciamiento, prolongación la vida útil de los materiales instalados, evaluar crudos de oportunidad, toma de decisiones preventivas y desarrollar herramienta para el control inteligente del proceso<sup>(7) (27)</sup>  
(44) (14) (10) (28) (45) (35) (18) (26)

### **3. METODOLOGÍA.**

El estudio se desarrolló a través de fases que influyen en la definición de cada uno de los objetivos planteados en esta investigación. Las fases planteadas son las siguientes:

- Construcción del modelo del proceso.
- Sintonización del modelo con situaciones reales de planta.
- Diseño de experimentos para determinar el impacto de las variables de carga y operación en el punto de sal y punto de rocío.
- Definición de los metamodelos para el cálculo del punto de sal y el punto de rocío.

#### **3.1. CONSTRUCCIÓN DE LOS MODELOS RIGUROSOS.**

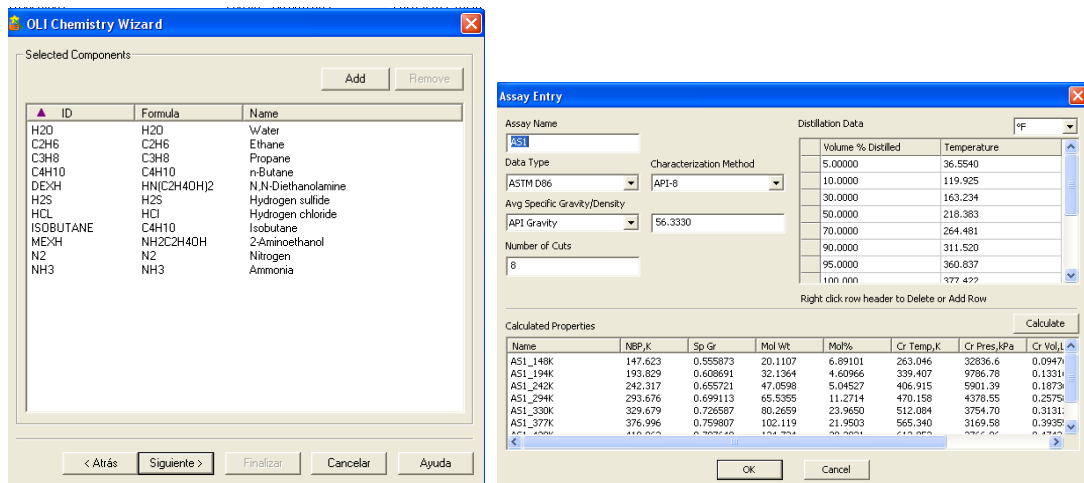
Para el estudio se construyó el modelo riguroso de simulación de la cima de una Torre de Destilación Atmosférica (TDA) en el simulador comercial PRO/II ® versión 9.0 y se sintonizó con cálculos de planta proporcionados por ECOPETROL S.A.; para la TDA se utilizó el modelo riguroso sintonizado de una TDA propiedad del Ecopetrol S.A. el cual está construido en el simulador comercial PRO/II ® versión 8.0.

##### **3.1.1. Construcción de modelo de cima.**

Los paquetes termodinámicos usados para la simulación de la cima son: el modelo acuoso de equilibrio de electrolitos (anexo A), generado a través de Chemistry Wizard 3.1 y Peng Robinson. Los cuales son utilizados para el Sp y Dp respectivamente; Para caracterizar la línea de nafta en la cima se usó la curva TBP como tipo de Assay ASTM D86, con el método de caracterización API 8, para cada corrida, se incluyeron los gases livianos o Lightends contenidos en la base de datos de Chemistry Wizard 3.1, ver figura 6, agua (H<sub>2</sub>O), Metano (C<sub>1</sub>),

Etano(C2), propano(C3), n-Butano(n-C4), Isobutano(iC4), N,N-Diethanolamine (HN(C2H4OH)2), ácido sulfhídrico (H2S), Cloruro de Hidrogeno(HCl), Nitrógeno(N), Amoniac(NH3); el programa Chemistry Wizard 3.1 generó automáticamente los componentes iónicos y las sales, tales como: Ion Hidrógeno (-1), Hidrógeno N,N-dietanolamine ion(+1), Hidrógeno ion(+1), sulfuro de hidrógeno ion (-1), Hidrógeno 2-Aminoethanol ion(+1), Amonio ion(+1), Cloruro ion(-1), Sulfuro ion(-2), Cloruro de amonio, Biosulfato de amonio.

**Figura 6.** Componentes cargados a Wizard 3.1. para la generación de los componentes de la cima. a) vapores y lightends b) Assay de la nafta.



El modelo de cima se construyó a través de cuatro separadores Flash, un intercambiador de calor y una calculadora; El modelo se dividió en tres partes para realizar cálculos con paquetes termodinámicos diferentes, como se ve en la figura 7.

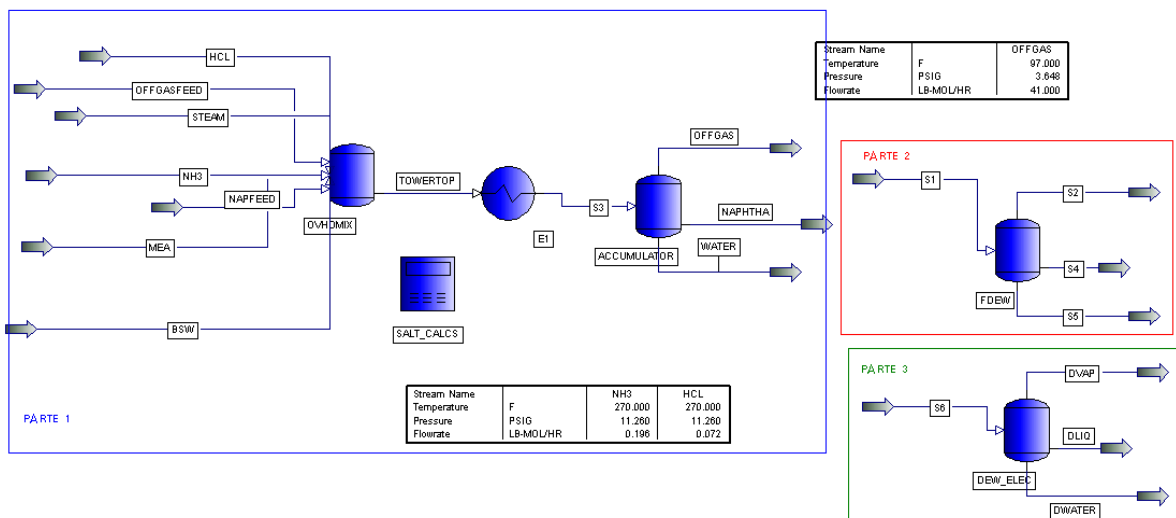
En la primera parte de la simulación, se calculó el punto de sal y se utiliza un flash que realiza la integración de la líneas de cima, un intercambiador de calor, un flash separador, y una calculadora para determinar la temperatura de saturación de sales con el uso de las curvas de equilibrio termodinámico de cada una de las

sales (ver numeral 5.4, ecuación 9); los cálculos en este proceso están regidas por el sistema termodinámico de equilibrio de electrolitos generado por el ayudante Chemistry Wizard 3.1.

En la segunda parte de la simulación, el objetivo es el cálculo del punto de rocío ( $D_p$ ) a través de un paquete termodinámico recomendado para realizar cálculo con hidrocarburos livianos, Peng Robinson (PR01). Está compuesta de un flash, cuyo alimento es reconstruido a partir de la línea de salida del primer flash de la simulación de la cima utilizada para el cálculo del  $S_p$ , en la especificación de la unidad, se detalla como segunda propiedad específica el punto de rocío de la mezcla gaseosa (Water Dew Point).

En la tercera parte de la simulación, se calcula el punto de rocío ( $D_p$ ) a través del paquete termodinámico de equilibrio de electrolitos, por lo cual, ésta al igual que en la segunda parte de la simulación, se construye a través de un flash reconstruido a partir de la línea de salida del primer flash de la simulación de la cima utilizada para el cálculo del  $S_p$ , y la segunda propiedad especificada de la unidad es el punto de rocío de la mezcla gaseosa (Water Dew Point).

**Figura 7.** Diagrama del modelo de la cima de torre atmosférica.

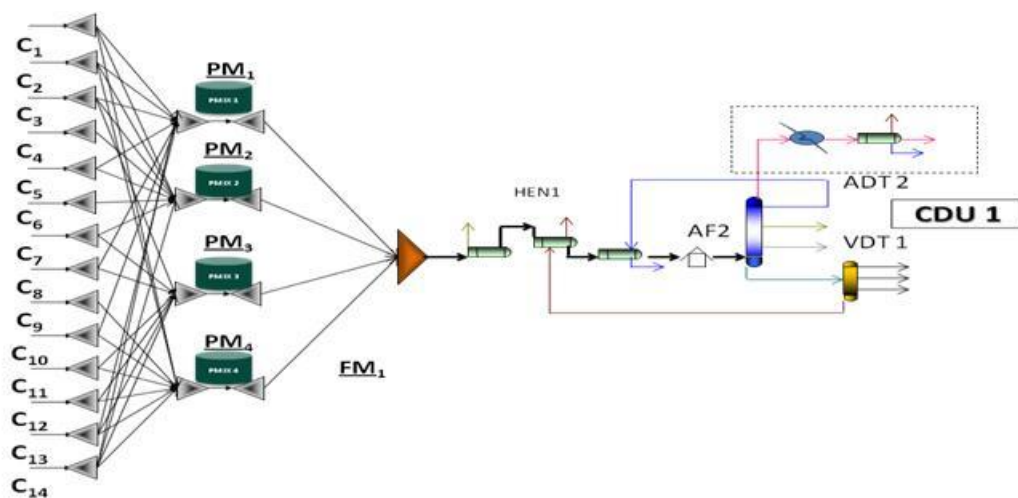


### **3.2. MODELO DE LA TORRE DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA TDA.**

En el modelado de la TDA se utilizó la ecuación de estado de GRAYSON STREED (GS), y en este paquete termodinámico se trabajó con el sistema de cálculo de propiedades de transporte según las correlaciones del Petróleo (opción PETRO). Por existir varios crudos que forman la mezcla a cargar a la TDA, dentro del flowsheet se definieron dos conjuntos de corte que crearon los pseudocomponentes para representar las corrientes de crudo. Para caracterizar la carga se usó la curva TBP, curvas de gravedad API, contenido de Azufre, Número de Neutralización (NN), Carbón Con Radson (CCR) y se incluyeron además como Lightends los componentes de la base de datos de SIMSCI C1, C2, C3, iC4, nC4, iC5, nC5, HEXANO y adicionalmente H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Como opciones de caracterización se tomaron las Conversiones de la Curva de Destilación del API 1987 con el método numérico de ajuste de Trazador cúbico.

La Figura 8 presenta un diagrama simplificado de la unidad objeto de este estudio. La torre está compuesta de 30 platos con 3 torres despojadoras de los productos Jet, ACPM y GOA, tiene 3 pumparounds: el de la cima (UPA) es interno, medio (MPA) e inferior (LPA) quienes ceden su energía al crudo a través de la integración energética. Su capacidad de procesamiento es de 55000 barriles/día (BPD).

**Figura 8.** Diagrama de la Torre Atmosférica 1 (TDA1).



### 3.2.1. Sintonización de datos de planta.

El modelo de cima en PRO/II se sintonizó con información de cálculos en corridas industriales de planta; esta sintonización se realizó utilizando datos de planta, de la Unidad objeto de estudio, para los días 17 al 23 de mayo del 2011. Se realizó diseño de experimentos con las variables que ingresan al sistema de cima para demostrar la influencia de las variables de carga en las variables de interés.

Dentro de la cima de una TDA existen variables que ejercen influencia sobre su funcionamiento y por tanto que afectan el comportamiento del punto de rocío ( $D_p$ ) y el punto de sal ( $S_p$ ). Dichas variables están constituidas por flujos, temperaturas y presiones, y pueden ser más de once (11) dependiendo del diseño de la cima de la TDA.

Se evaluó la influencia de las variables para determinar la sensibilidad del modelo a las variables del fenómeno en la cima.

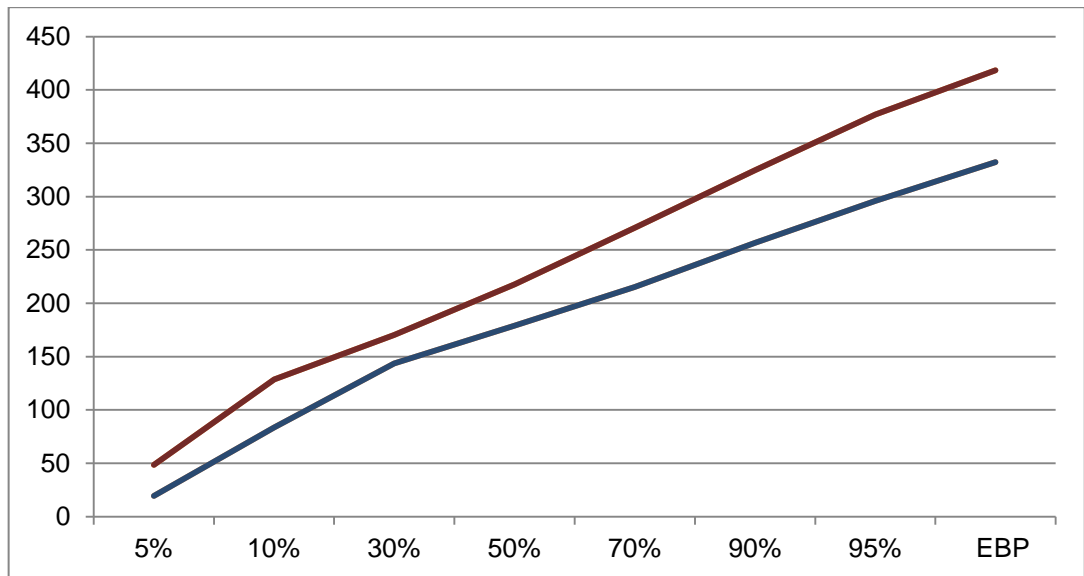
Para realizar la sensibilidad de las variables dentro del modelo de cima se usaron diseños de experimentos de filtrado (screening) tipo Plackett-Burman, que estudia los efectos de once (11) factores en doce (12) corridas, en un solo bloque. El orden de los experimentos es completamente aleatorio, esto aporta protección contra el efecto de variables ocultas, debido a que este diseño tiene una resolución menor que V.

Teniendo en cuenta que los diseños de filtrado usados son de dos (2) niveles, el primer paso fue definir el máximo y el mínimo de las once (11) variable de entrada (Tabla 3), tomando como criterio resultados de la simulación de la TDA realizadas con los datos operacionales del 10 al 11 de mayo del 2010, en el cual se realizó muestreo a la unidad.

Con los dos (2) niveles en cada variable, se crearon las matrices de experimentos de Plackett-Burman.

Para seleccionar un tipo de nafta liviana y una pesada, que represente las generalidades del alimento de la cima, se seleccionaron dos (2) dietas cuyas curvas de destilación se encuentran en los límites inferiores y superiores de las dietas cargadas en las fechas estudiadas para la cima de la TDA, Figura 9.

**Figura 9.** Curvas TBP de la nafta de la línea de cima de la TDA para el DoE.



En la Tabla 3, muestra las variables de entrada en la simulación del sistema de cima para el cálculo de punto de rocío ( $D_p$ ) y punto de sal ( $S_p$ ) independiente de la torre. Las variables de salida son el  $D_p$  y  $S_p$ , dadas en grados Fahrenheit, por ser este tipo de unidades los que se manejan en las operaciones reales en planta.

**Tabla 3.** Variables de la simulación de la cima de la torre para el cálculo del (Dp) y (Sp).

VARIABLE	NOMBRE	ALIAS	UNIDADES	MIN	MAX
X1	Presión de cima	P_CimaAtm1	Psig	9	14
X2	Temperatura de cima	T_CimaAtm1	°F	260	290
X3	Temperatura salida del condensador	T_Condensador	°F	90	110
X4	Lightends	Lightends	lbmol/hr	35.07	52.34
	C2		lbmol/hr	1.39860107	2.091116431
	C3		lbmol/hr	5.685965094	8.989272226
	NC4		lbmol/hr	20.89204933	30.57222166
	IC4		lbmol/hr	7.098829229	10.68312281
X5	Flujo de Vapor	Vapor	lbmol/hr	450	650
X6	Flujo de nafta	Nafta	lb/hr	6500	9500
X7	Tipo de nafta	Tipo Nafta	API	55.0547	60.038
		curva de destilación de la Nafta			
		HCTotD86at760LV	5%	19.28361702	48.57767105
		HCTotD86at760LV	10%	83.67783356	128.4947968
		HCTotD86at760LV	30%	143.5036621	170.2590027
		HCTotD86at760LV	50%	178.9341888	217.6527557

		HCTotD86at760LV	70%	215.1948853	270.6655273
		HCTotD86at760LV	90%	256.6586609	324.9141846
		HCTotD86at760LV	95%	295.9274292	377.0481567
		HCTotD86at760LV	EBP	332.2986145	418.4891968
X8	Agua en el crudo cargado	BSW	BBD	60	100
X9	Acido clorhídrico	HCL	lb/hr	0.0027	0.0029
X10	Amoniaco	NH3	bb/hr	0.0017	0.0019
X11	Amina neutralizante	MEA	bb/hr	0.0026	0.0028

### **3.3. ANÁLISIS JERÁRQUICO DE VARIABLES QUE IMPACTAN EN EL CÁLCULO DEL PUNTO DE ROCÍO Y PUNTO DE SAL.**

Para los procesos multivariados en los cuales numerosos factores pueden estar involucrados, no es obvio determinar cuáles son las variables más importantes. Por lo tanto, es necesario someter el proceso a un diseño de filtrado que descubra las variables con mayores efectos principales dentro del grupo disponible.

La simulación de la cima para el cálculo del punto de rocío ( $D_p$ ) y punto de sal ( $S_p$ ) es un proceso con cálculos termodinámicos cuyos resultados son influenciados por la línea que alimenta la cima y las variables que influyeron en su formación (condiciones físicas y las condiciones del proceso), lo cual es el efecto probatorio en esta etapa de la investigación.

#### **3.3.1. Diseño de experimentos integrando la TDA con el sistema de cima.**

Dentro de la cima de una TDA existen variables que ejercen influencia sobre su funcionamiento y por tanto que afectan el comportamiento del  $D_p$  y  $S_p$ . Dichas variables están constituidas por flujos, temperaturas y presiones, y pueden ser más de quince (15) dependiendo del diseño de las columnas de la cima. La existencia de este número de variables pone a este proceso como multivariado y altamente complejo para realizar análisis operacionales, por la posibilidad de variación de muchos factores.

El desarrollo de una jerarquización de las variables disminuye y prioriza el conjunto de variables de entrada útiles en el fenómeno y/o para manipular el sistema, por lo que existirá un ahorro significativo en esfuerzos humanos y computacionales. Con el fin de brindar estos beneficios, este estudio evaluó el impacto de las diferentes variables sobre el  $D_p$  y  $S_p$  en la cima de una UDC.

Para realizar la jerarquización de variables dentro del proceso de destilación se usaron diseños de experimentos de filtrado (screening) como Plackett-Burman el cual estudiará los efectos de quince (15) factores en veinte (20) corridas, en un solo bloque. El orden de los experimentos fue completamente aleatorio, esto aportará protección contra el efecto de variables ocultas, debido a que este diseño tiene una resolución menor que V.

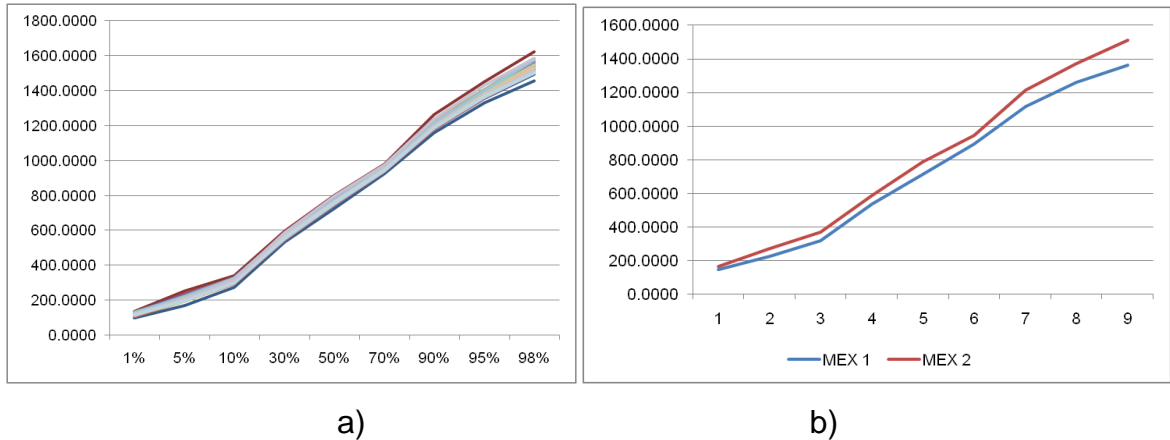
Teniendo en cuenta que los diseños de filtrado usados en este estudio son de 2 niveles, el primer paso fue definir el máximo y el mínimo de las quince (15) variables de entrada (Tabla 4), tomando como criterio los límites operacionales de la planta para las operaciones de planta realizadas el diez (10) al once (11) de mayo del 2010 en el cual se realizó muestreo a la unidad, es decir que los valores extremos de las variables convergieron en la simulación de la torre y aseguran el buen funcionamiento de los equipos. Con los 2 niveles en cada variable, se crearon las matrices de experimentos tipo Plackett-Burman.

### **Identificación de variables de entrada y de respuesta.**

Para esta etapa se indagó sobre la operación de la torre de Destilación Atmosférica (TDA) y el conjunto de variables de entrada quedó formado por aquellas cuya variación es parametrizada en la operación normal y algunas descartadas por estudios realizados al fenómeno <sup>(43)</sup>. Se revisó que en el modelo de simulación en PRO/II las variables que pueden ser manipuladas por el usuario sean las mismas manipulables en la planta.

Para solucionar la complejidad de seleccionar un tipo de dieta liviana y una dieta pesada de la TDA y que represente las generalidades del alimento se seleccionarán dos dietas cuyas curvas de destilación se encuentran en los límites inferiores y superiores de las dietas cargadas a la TDA, Figura 10.

**Figura 10. a)** Superficie trazada por las curva de destilación de la línea alimentada a la TDA. **b)** Selección de la carga para realizar la evaluación.



En la Tabla 4, se muestran las variables de entrada en la simulación de la cima de la torre para el cálculo de punto de rocío ( $D_p$ ) y punto de sal ( $S_p$ ), las cuales a su vez, son las dos (2) variables de salida; donde cada una de estas variables está dada en grados Fahrenheit.

**Tabla 4.** Variables de entrada para el cálculo del Dp y Sp en la cima de una TDA.

VARIABLE		NOMBRE	UNIDADES	MIN	MAX
X1	F_Crudo	Flujo de carga	BPD	42000	55000
X2	Tp_Crudo	Tipo de mezcla		MLV	MPS
		HCTotTBPat760LV	1%	146.6	162.1
		HCTotTBPat760LV	5%	243.9	271.5
		HCTotTBPat760LV	10%	323.7	369.4
		HCTotTBPat760LV	30%	535.7	585.6
		HCTotTBPat760LV	50%	712.5	779.2
		HCTotTBPat760LV	70%	892.7	942.9
		HCTotTBPat760LV	90%	1114.9	1213.6
		HCTotTBPat760LV	95%	1258.9	1370.1
		HCTotTBPat760LV	98%	1361.7	1511.7
X3	T_HornoAtm	Temperatura del crudo a la Salida del Horno	°F	670.0	730.0
X4	T_CimaAtm	Temperatura de la corriente de Cima de la Torre	°F	257.0	300.0
X5	P_CimaAtm	Presión de Cima de la Torre	Psig	9	21.0
X6	F_MPAAtm	Flujo Volumétrico de Reflujo Medio	BPD	4550.0	18593.0
X7	F_LPAAtm	Flujo Volumétrico de Reflujo Inferior	BPD	13910.0	19000.0
X8	T_UPAAtm	Temperatura de Retorno del Reflujo Cima	°F	100.0	200.0
X9	T_MPAAtm	Temperatura de Retorno del Reflujo Medio	°F	230.0	340.0
X10	T_LPAAtm	Temperatura de Retorno de Reflujo Inferior	°F	440.0	580.0
X11	F_VaporAtm	Flujo de Vapor de Despojo a Torre	Lb/day	95000.0	221800.0

X12	F_VaporT1A	Flujo de Vapor a Despojadora de JET (T-A)	Lb/day	11000.0	41800.0
X13	F_VaporT1B	Flujo de Vapor a Despojadora de ACPM (T-B)	Lb/day	13400.0	51000.0
X14	F_VaporT1C	Flujo de Vapor a Despojadora de GOA (T-C)	Lb/day	6200.0	25000.0
X15	F_BSW	BSW de la carga	BBL/hr	40	130

\*MLV Mezcla liviana (Calculado por el límite inferior de la curva de destilación de la dieta de la TDA)

\*\*MPS Mezcla pesada (Calculado por el límite superior de la curva de destilación de la dieta de la TDA)

### **3.4. CONSTRUCCIÓN DE METAMODELOS.**

En este modelo se representó el funcionamiento de la cima de una TDA a través de Metamodelos. A continuación se describen las etapas de la metodología usada en la construcción de metamodelos.

#### **3.4.1. Identificación del objetivo del metamodelo.**

El objetivo de los Metamodelos fue predecir el comportamiento de las variables de interés, punto de rocío y punto de sal, en la cima de la Unidad de destilación atmosférica TDA en función de la dieta de la carga, manteniendo las condiciones de operación dentro de las ventanas de operación de cada variable de entrada.

#### **Identificación de las variables de entrada.**

En esta etapa se indagó sobre la operación de la TDA en la planta industrial y se revisó que el modelo de simulación de PRO/II las tuviera como manipulables y los metamodelos fuesen conformados por todas las variables del sistema para que estudios posteriores puedan utilizar la metodología y todas las variables evaluadas con lo cual se realicen evaluaciones de las variables físicas que controlan los mecanismos de daño en la cima con mayor precisión. El conjunto de variables de entrada se consigna en la Tabla 5 y quedó conformado por los flujos de los crudos los cuales están en los límites establecidos para la carga, las variables de operación (temperaturas, presiones, flujos de vapor, entre otras) y una variable de control de calidad de los productos Jet. Se incluyeron variables de restricción del sistema, como el contenido de HCl, NH<sub>3</sub> y MEA en la cima como variable de entrada, y el sistema de experimentación se limitó a las mezclas de crudos que conforman dietas que se encuentran en los límites de las mezclas de crudos estimados en la tabla 4, ya que como se puede observar en la figura 8 la configuración de planta está dada, para la elaboración de múltiples mezclas las

cuales son función de los inventarios y recibos de crudos que se realicen en la planta industrial.

### **Especificación del dominio de aplicabilidad.**

La región de experimentación usada para crear los metamodelos fue limitada por los límites operacionales especificados de la TDA (Ver Tabla 5), es decir se restringió por la operación de la torre, tuberías, bombas e intercambiadores con incidencia en las variables de entrada. Por ejemplo, el flujo total de crudo a TDA ( $F_{\text{Crudo}}$ ) tomó valores entre 35000 y 58300 barriles por día (BPD) por la capacidad de la bomba de alimentación, aunque se aclara que esta torre fue diseñada para procesar 55000 barriles por día (BPD). Además de limitar las variables de entrada, se restringieron los flujos de productos de acuerdo con la capacidad de las bombas e históricos de estas variables de salida.

### **Diseño de experimentos.**

Para obtener una buena representación del espacio muestral de las variables de entrada y tener Metamodelos con alta precisión, en la creación de estos se usó el muestreo con Muestreo por Mínimo Margen de Error del Hipercubo Latino (MBLHD).y un número total de puntos de muestreo de  $N=1000$ .

### **Generación de la data con los modelos en PRO/II.**

Para la unidad se generó una data de 1000 puntos que se simularon en PRO/II. Debido a la naturaleza aleatoria y a la complejidad del proceso de destilación, no se consigue el 100% de convergencia de las corridas muestreadas, y por tanto para construir los Metamodelos solo se usaron aquellas convergentes.

### **Tipo y forma del metamodelo.**

La forma del metamodelo utilizada para representar las variables de salida de TDA fue dada por la ecuación (11). Donde,  $\hat{y}(X)$  es el vector de variables de salida, (temperaturas),  $X$  es el vector de variables independientes normalizado  $\hat{x}_i$  (mezcla a cargar, flujo de crudo, condiciones de operación, reflujos, y propiedades de calidad) donde,  $i=1,\dots,34$  para TDA. Cada variable de salida posee un metamodelo con parámetros característicos de acuerdo a su comportamiento respecto a las variables de entrada, construyéndose cuatro (4) metamodelos.

### **Ajuste del metamodelo.**

Con la matriz de resultados de la experimentación en PRO/II se estimaron los parámetros de cada metamodelo usando regresión por pasos multivariada. Para la TDA se estimaron 633 parámetros para cada variable de salida, obteniéndose un total de 2520 parámetros para el sistema. En la regresión, las variables de entrada se normalizaron entre -1 y 1, pero los resultados de los metamodelos ( $\hat{y}(X)$ ) calculados con la ecuación (11) están en la magnitud real de cada variable.

### **Validez del metamodelo.**

Inicialmente, los metamodelos se probaron con los puntos de construcción, se realizaron las pruebas de detección de puntos atípicos, se depuraron y finalmente se evaluaron con un conjunto de experimentos diferente al utilizado en la construcción llamado conjunto de validación. El conjunto de validación se creó con muestreos de 200 y 300 puntos muestreados con MBLHD y en la evaluación de los Metamodelos se usaron solo los puntos que convergieron en las dos simulaciones. Como medida de la capacidad de predicción del metamodelo se usó

el coeficiente de correlación  $R^2_{\text{Predicción}}$  <sup>[14]</sup> y el error de las estimaciones de los metamodelos se realiza comparando cada estimación según la ecuación 12, siendo estos errores relativos porcentuales:

$$e_{Mtms} = \frac{y - \hat{y}}{y} * 100 \quad (12)$$

$y$ : El valor de la variable calculada en PRO/II.

$\hat{y}$ : el valor de la variable de salida calculada con su metamodelo respectivo.

**Tabla 5.** Variables de entrada para el desarrollo de los metamodelos para el cálculo del Dp y Sp en la cima de una TDA.

	<b>VARIABLE</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>UNIDADE S</b>	<b>MÍNIMO</b>	<b>MÁXIMO</b>
1	F_Crudo1	Flujo de crudo tipo 1	BPD	0.00000	7095.20373
2	F_Crudo2	Flujo de crudo tipo 2	BPD	0.00000	25492.41892
3	F_Crudo3	Flujo de crudo tipo 3	BPD	0.00000	4156.80188
4	F_Crudo4	Flujo de crudo tipo 4	BPD	0.00000	9492.58440
5	F_Crudo5	Flujo de crudo tipo 5	BPD	0.00000	14487.83040
6	F_Crudo6	Flujo de crudo tipo 6	BPD	0.00000	17387.02076
7	F_Crudo7	Flujo de crudo tipo 7	BPD	0.00000	5792.41675
8	F_Crudo8	Flujo de crudo tipo 8	BPD	0.00000	3165.54274
9	F_Crudo9	Flujo de crudo tipo 9	BPD	0.00000	17589.27316
10	F_Crudo10	Flujo de crudo tipo 10	BPD	0.00000	14427.49567
11	F_Crudo11	Flujo de crudo tipo 11	BPD	0.00000	3984.33039
12	F_Crudo12	Flujo de crudo tipo 12	BPD	0.00000	5595.87665
13	F_Crudo13	Flujo de crudo tipo 13	BPD	0.00000	15547.55587
14	F_Crudo14	Flujo de crudo tipo 14	BPD	0.00000	12275.33132
15	T_HornoAtm1	Temperatura del crudo a la salida del horno	°F	670.00000	730.00000
16	T_CimaAtm1	Temperatura de la corriente de cima de la torre	°F	257.00000	300.00000
17	P_CimaAtm1	Presión de Cima de la Torre	Psig	8.50000	21.00000
18	F_MPAAtm1	Flujo Volumétrico de reflujo medio	BPD	4550.00000	18593.00000

19	F_LPAAtm1	Flujo Volumétrico de reflujo inferior	BPD	13910.00000	19000.00000
20	T_UPAAtm1	Temperatura de retorno del reflujo cima	°F	100.00000	200.00000
21	T_MPAAtm1	Temperatura de retorno del reflujo medio	°F	230.00000	340.00000
22	T_LPAAtm1	Temperatura de retorno de reflujo inferior	°F	440.00000	580.00000
23	T_Conden1	Temperatura del condensador de cima	°F	80.00000	128.00000
24	R_GOA	Rendimiento GOA	%Vol	0.01500	0.07500
25	F_VaporAtm1	Flujo de vapor de despojo a torre	Lb/day	95000.00000	221800.00000
26	F_VaporT1A	Flujo de vapor a despojadora de JET (T-A)	Lb/day	11000.00000	41800.00000
27	F_VaporT1B	Flujo de vapor a despojadora de ACPM (T-B)	Lb/day	13400.00000	51000.00000
28	F_VaporT1C	Flujo de vapor a despojadora de GOA (T-C)	Lb/day	6200.00000	25000.00000
29	T_CorteJet1	PFE ASTM D-86 del JET	°F	500.00000	550.00000
30	T_CorteDiesel 1	PFE ASTM D-86 del ACPM	°F	660.00000	725.00000
31	F_BSW	BSW de la carga	BPD	40.00000	130.00000
32	HCL	HCL	lb/hr	0.02513	0.03071
33	NH3	NH3	bbl/hr	0.00159	0.00194
34	MEA	MEA	bbl/hr	0.00249	0.00304

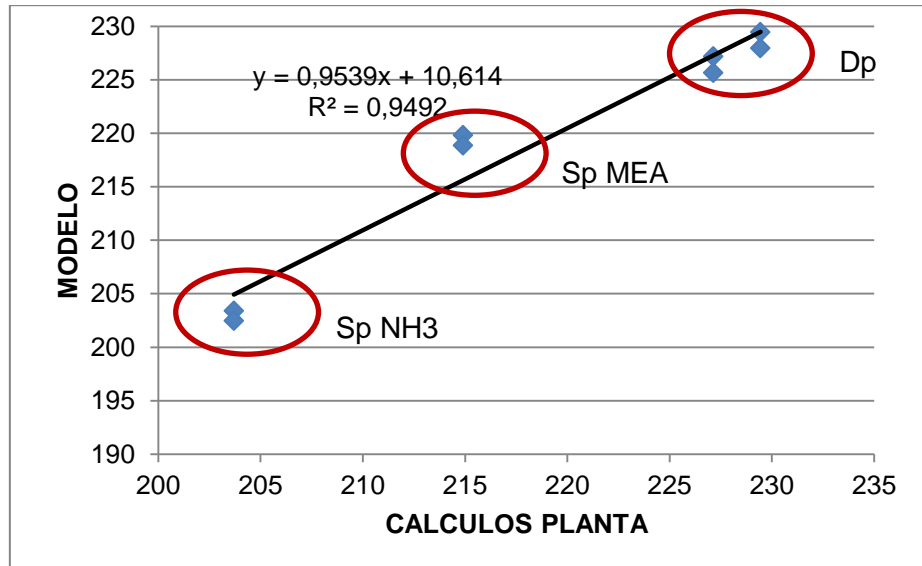
## **4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.**

En este capítulo se registran los resultados de aplicar la metodología propuesta en esta investigación para el cálculo del punto de rocío (Dp) y el punto de sal (Sp) en una de las torres de destilación atmosférica (TDA) en la refinería de Barrancabermeja involucrando simultáneamente las condiciones operacionales y la receta de la carga. Inicialmente se muestran los resultados de la sintonización del modelo de cálculo de las variables de cima, luego se presentan el resultado del diseño de experimentos que establece que variables de operación y carga impactan en el cálculo del Dp y Sp de cima, y por último, se establecen los metamodelos que permiten el cálculo del Dp y Sp en la cima en función de la carga y la operación de la torre.

### **4.1. SINTONIZACIÓN DE DATOS DE PLANTA.**

El resultado de la sintonización del modelo de cima en PRO/II 9.0 y OLI Chemistry wizard 3.1 con cálculos industriales de la planta realizados los días 17 al 23 de mayo del 2011, presentó un  $R^2=0.9492$ , muy aceptable para este tipo de simulación. En la figura 11, aunque con limitaciones de información de cálculos de planta, permitió verificar que el modelo desarrollado para la cima está acorde con los cálculos realizados por el personal que suministra los químicos en la cima de las TDA.

**Figura 11.** Correlación con los cálculos en planta y los arrojados por el modelo de cima.

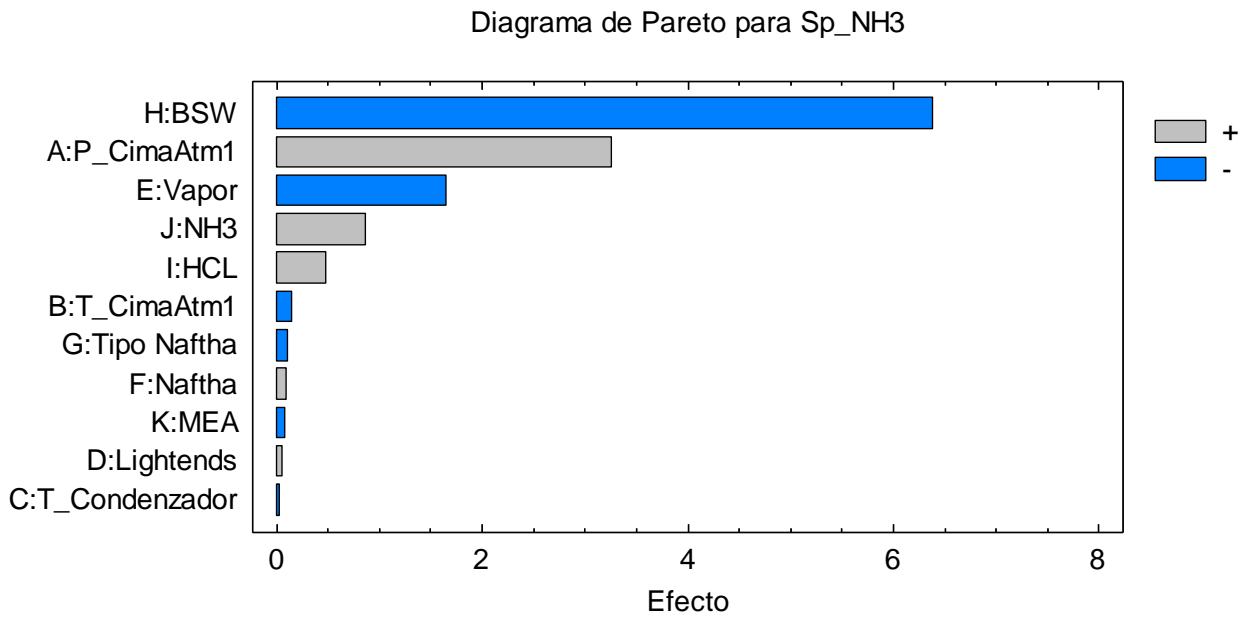


En la Figura 12 y 13, se muestra el diagrama de dispersión de dos (2) niveles de las once (11) variables consideradas para la sintonización del modelo de cima y para calcular el punto de formación de sal por el amoníaco y la amina neutralizante (MEA), de donde se determinaron de forma preliminar que cinco (5) factores son significantes: porcentaje de agua en el crudo (BSW), presión de la cima, vapor de despojo, base neutralizante (amoníaco o MEA) y ácido clorhídrico.

En los diagramas de Pareto, resultado de la realización de los DoE de las variables de cima sobre el Sp, figuras 12 y 13, mostró que el modelo tiene baja influencia de los hidrocarburos o compuestos polares, reflejado en el efecto del flujo de nafta (F\_Nafta), tipo de nafta (Tipo Nafta), y los hidrocarburos livianos o gases (Lightends), lo cual está de acuerdo con lo expresado en el trabajo de Yiing\_Mei<sup>(46)</sup> en el cual se realizó cálculos termodinámicos para el fenómeno de formación de sales en la cima de las TDA, aunque el modelo es muy influenciado por el vapor el cual es una variable compuesta como función de las variables de operación y de carga. Se aclara que en este tipo de diseño de experimentos no permite visualizar los efectos de variables ocultas, debido a que tiene una resolución menor que cinco (V), por lo cual las

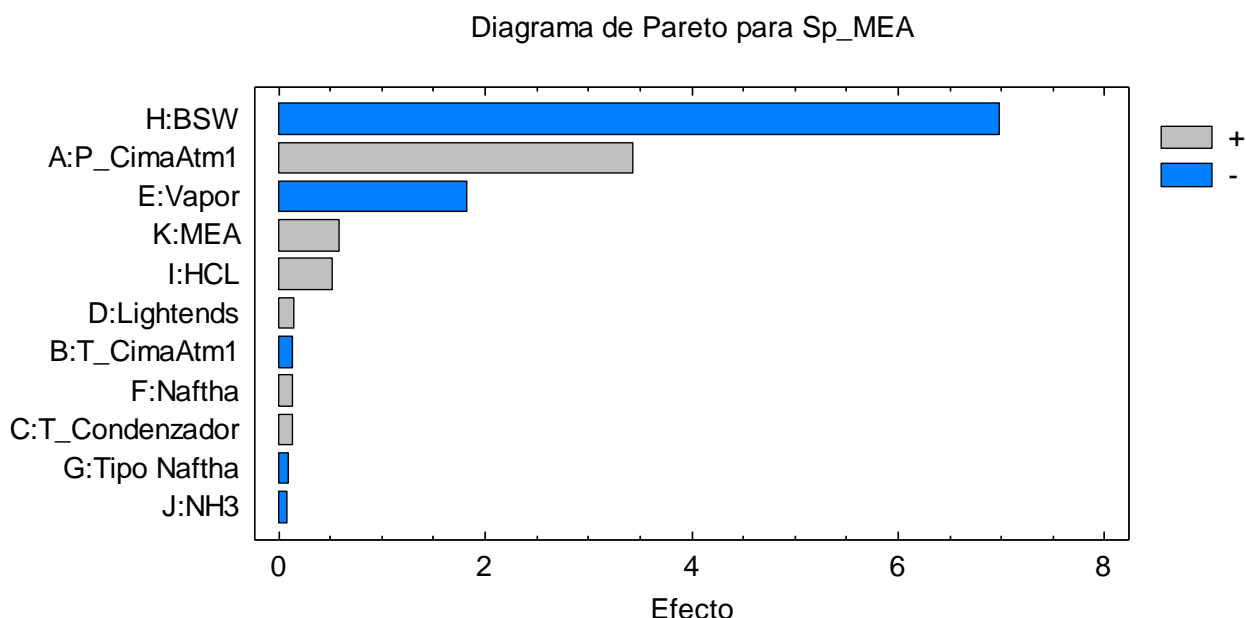
variables de baja influencia pueden estar actuando en las otras para influenciar la respuesta y no ser visualizado por la resolución de este tipo de DoE.

**Figura 12.** Diagrama de efectos de las variables de cima para el cálculo del Sp por el amónico.



Para la figura 12 y 13, es notorio la influencia del ácido y de la base neutralizante en el cálculo pese al estrecho rango elegido para la realización de los cálculos +/-10% a la dosis aplicada en planta, lo cual representa la buena sensibilidad del modelo.

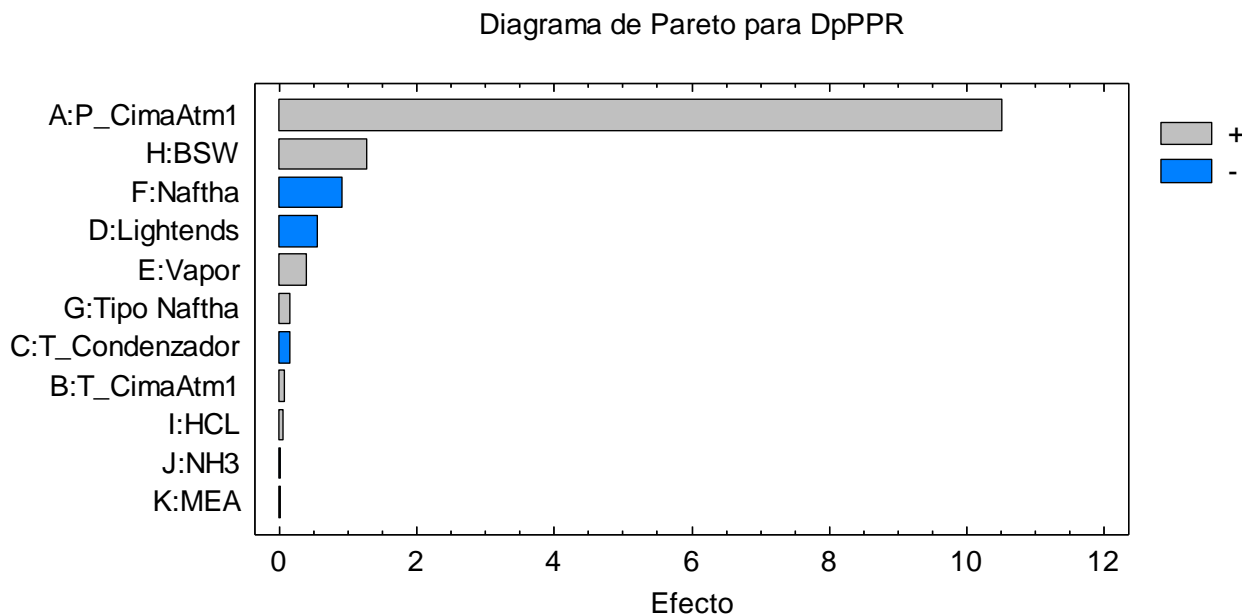
**Figura 13.** Diagrama de efectos de las variables de cima para el cálculo del Sp por la MEA.



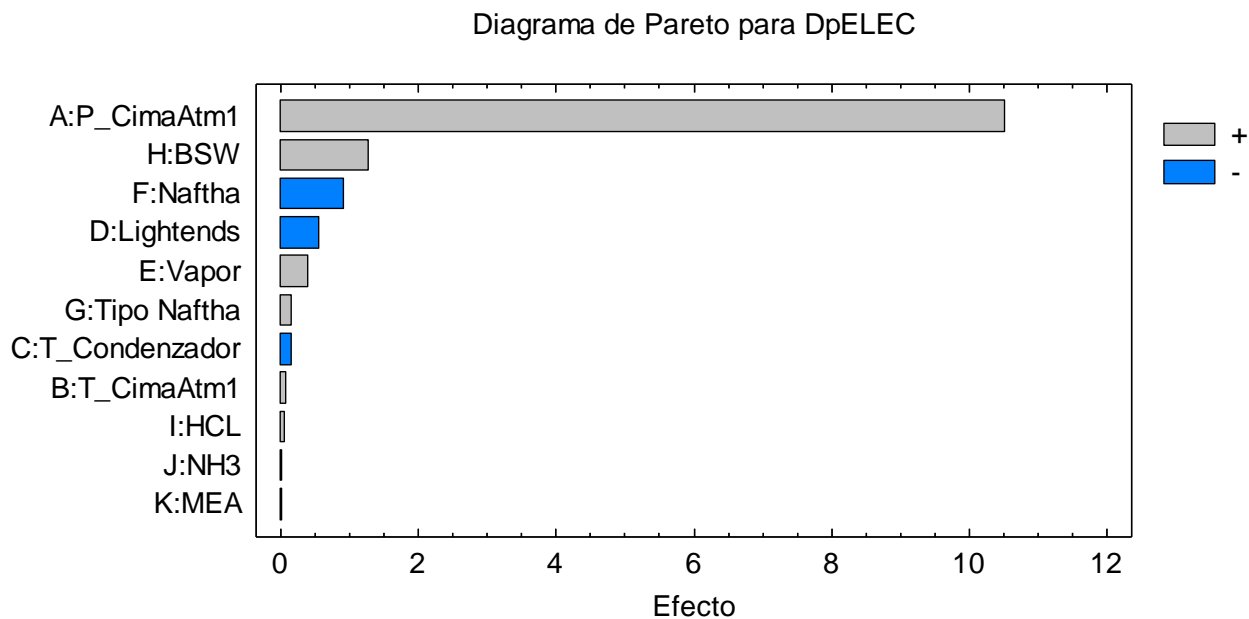
En la Figura 14 y 15, se muestra el diagrama de dispersión de dos (2) niveles de las once (11) variables consideradas para la sintonización del modelo de cima para calcular el punto de rocío de la mezcla de vapores de la cima por dos paquetes termodinámicos Peng Robinson (PPR) y equilibrio de electrolitos usando Oli chemistry wizar (ELECTROLITOS), de donde se determinó de forma preliminar cinco (5) factores significantes: Presión de cima (P\_Cima), porcentaje de agua en el crudo (BSW), Nafta (Naftha), Hidrocarburos livianos o gases de cima (lightends) y Vapor de despojo.

El cálculo del Dp, en los dos paquetes termodinámicos (PPR y ELECTROLITOS respectivamente) muestran similitud en la influencia de las variables, figura 15 y 16, se debe resaltar la influencia de los hidrocarburos en el cálculo cuando se trabajan con el paquete de electrolitos, figura 15.

**Figura 14.** Diagrama de efectos de las variables de cima para el cálculo del Dp por el paquete termodinámico de PPR.



**Figura 15.** Diagrama de efectos de las variables de cima para el cálculo del Dp por el paquete termodinámico de equilibrio de electrolitos.



#### 4.2. ANÁLISIS JERÁRQUICO DE VARIABLES QUE IMPACTAN EN EL CÁLCULO DEL PUNTO DE ROCÍO Y PUNTO DE SAL.

Las tablas 6 a la 9 muestran los análisis de varianza (ANOVA) del cálculo del punto de sal por el amónico (SP\_NH3), cálculo del punto de sal por la MEA (SP\_MEA), cálculo punto de rocío de la mezcla en la cima usando el paquete termodinámico de Peng Robinson (Dp\_PPR) y punto de rocío de la mezcla en la cima usando el paquete termodinámico de Equilibrio de Electrolitos (Dp\_ELECT), cada uno en piezas separadas para visualizar cada uno de los efectos.

Las pruebas de significancia estadística de cada efecto, se realizan comparando el cuadrado medio contra un estimado del error experimental de cada uno de los factores.

Para el caso del cálculo de Sp por el amoniaco, seis (6) factores tiene efectos con un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, representa un 99.9476% de la variabilidad en SP\_NH3. El estadístico R-Cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, el valor de este es de 99.7511%. El error estándar del estimado muestra, que la desviación estándar de los residuos es de 0.450549. El error medio absoluto (MAE) de 0.187435 el cual es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) o prueba los residuos se usa para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo.

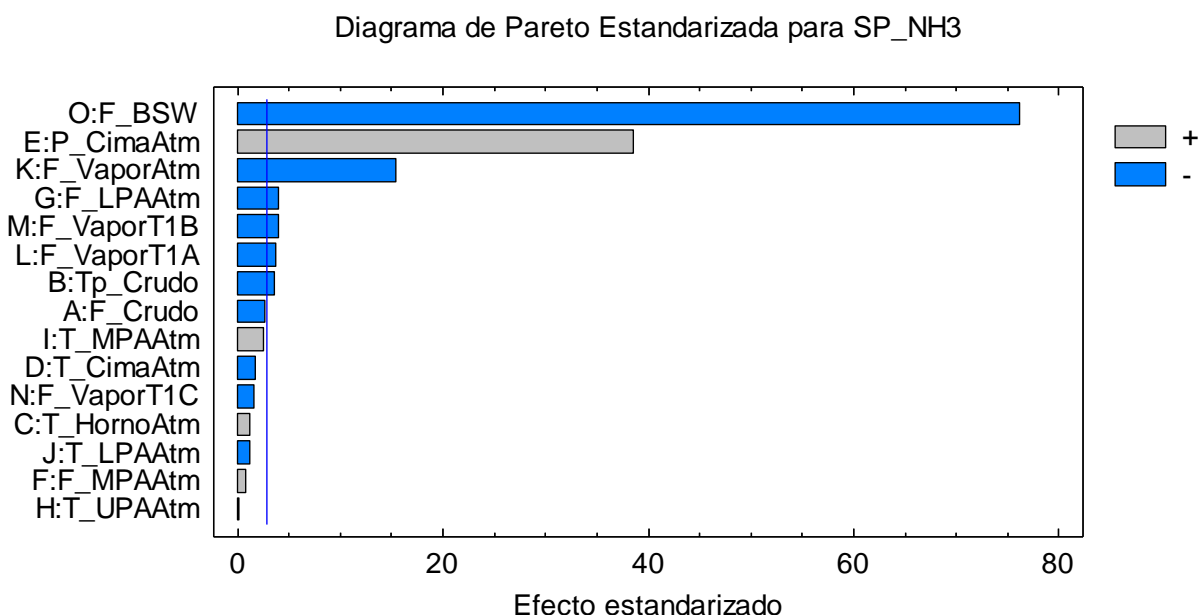
**Tabla 6.** Análisis de Varianza (ANOVA) para el cálculo del punto de sal por el amónico.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:F_Crudo	1.50366	1	1.50366	7.41	0.0529
B:Tp_Crudo	2.74429	1	2.74429	13.52	0.0213
C:T_HornoAtm	0.337039	1	0.337039	1.66	0.2670
D:T_CimaAtm	0.625766	1	0.625766	3.08	0.1540
E:P_CimaAtm	302.074	1	302.074	1488.09	0.0000
F:F_MPAAtm	0.1478	1	0.1478	0.73	0.4416
G:F_LPAAtm	3.23795	1	3.23795	15.95	0.0162
H:T_UPAAtm	0.00827838	1	0.00827838	0.04	0.8498
I:T_MPAAtm	1.28692	1	1.28692	6.34	0.0655
J:T_LPAAtm	0.333414	1	0.333414	1.64	0.2692
K:F_VaporAtm	48.2321	1	48.2321	237.60	0.0001
L:F_VaporT1A	2.92681	1	2.92681	14.42	0.0192
M:F_VaporT1B	3.22846	1	3.22846	15.90	0.0163
N:F_VaporT1C	0.519483	1	0.519483	2.56	0.1849
O:F_BSW	1181.68	1	1181.68	5821.24	0.0000
Error total	0.811978	4	0.202995		
Total (corr.)	1549.7	19			
R-Cuadrado = 99.9476 porciento					
R-Cuadrado (ajustado por g.l.) = 99.7511 porciento					
Error estándar del est. = 0.450549					
Error absoluto medio = 0.187435					
Estadístico Durbin-Watson = 2.33404 (P=0.7060)					
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.229959					

Al analizar la significancia de los efectos de los 15 factores de la torre sobre el cálculo del punto de sal por el amónico, en el diagrama de Pareto (Figura 16) se muestran los factores con mayores efectos sobre la respuesta, en su orden son: porcentaje de agua en el crudo (BSW), la

presión de cima (P\_CimaAtm), Temperatura de Retorno de Reflujo Inferior (T\_LPAAtm) Flujo de Vapor a Despojadora de JET (T-A) (F\_VaporT1A), Flujo de Vapor a Despojadora de ACPM (T-B) (F\_VaporT1B) y tipo de crudo (Tp\_Crudo).

**Figura 16.** Diagrama de efectos de las variables de la torre sobre el cálculo del Sp por el amoniaco.



Para el punto de sal por la MEA (SP\_MEA), 5 efectos tienen una valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, representa un 99.8403% de la variabilidad en Sp\_MEA. El estadístico R-Cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, el valor de este es de 99.2413%. El error estándar del estimado muestral, que es la desviación estándar de los residuos es de 0.871486. El error medio absoluto (MAE) de 0.318857 el cual es el valor promedio de los residuos.

El estadístico de Durbin-Watson (DW) o prueba los residuos la cual se usa para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo.

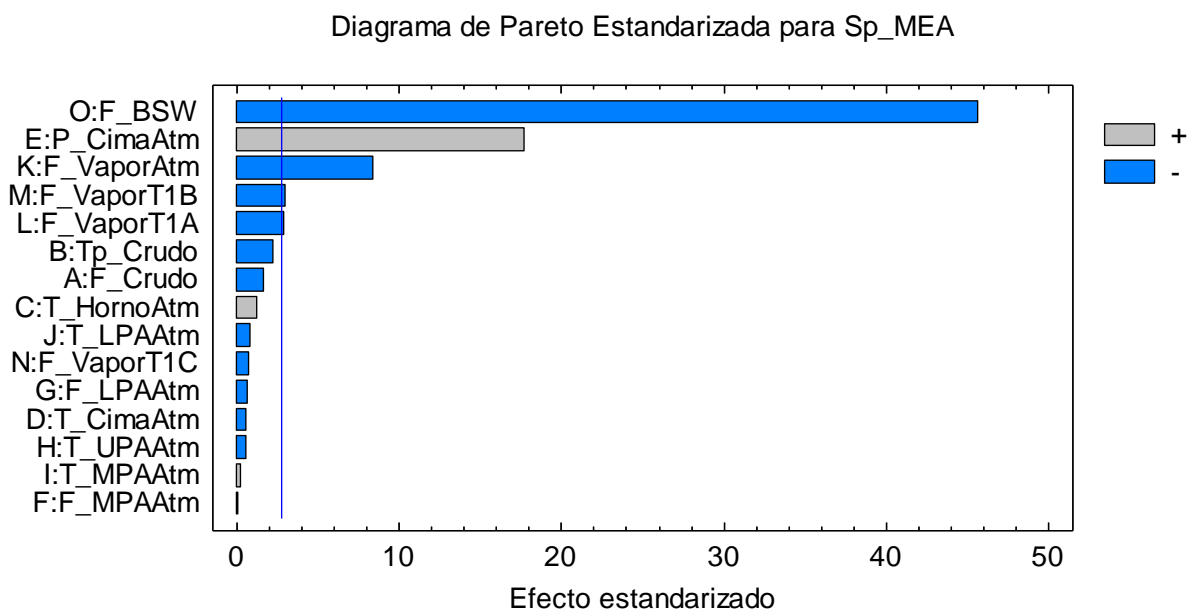
**Tabla 7.** Análisis de Varianza (ANOVA) para el cálculo del punto de sal por la MEA.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:F_Crudo	2.06345	1	2.06345	2.72	0.1746
B:Tp_Crudo	3.90896	1	3.90896	5.15	0.0859
C:T_HornoAtm	1.19732	1	1.19732	1.58	0.2776
D:T_CimaAtm	0.269468	1	0.269468	0.35	0.5835
E:P_CimaAtm	237.955	1	237.955	313.31	0.0001
F:F_MPAAtm	0.0063119	1	0.0063119	0.01	0.9317
G:F_LPAAtm	0.344348	1	0.344348	0.45	0.5376
H:T_UPAAtm	0.253283	1	0.253283	0.33	0.5946
I:T_MPAAtm	0.0765208	1	0.0765208	0.10	0.7668
J:T_LPAAtm	0.588622	1	0.588622	0.78	0.4284
K:F_VaporAtm	53.9926	1	53.9926	71.09	0.0011
L:F_VaporT1A	6.63356	1	6.63356	8.73	0.0417
M:F_VaporT1 B	6.96731	1	6.96731	9.17	0.0388
N:F_VaporT1C	0.4875	1	0.4875	0.64	0.4679
O:F_BSW	1584.17	1	1584.17	2085.84	0.0000
Error total	3.03795	4	0.759487		
Total (corr.)	1901.95	19			
R-Cuadrado = 99.8403 por ciento					
R-Cuadrado (ajustado por g.l.) = 99.2413 por ciento					
Error estándar del est. = 0.871486					

Error absoluto medio = 0.318857
Estadístico Durbin-Watson = 2.31541 (P=0.6934)
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.192632

Al analizar la significancia de los efectos de los 15 factores de la torre sobre el cálculo del punto de sal por la MEA, en el diagrama de Pareto (Figura 17) se muestra los factores con mayores efectos sobre la respuesta, en su orden son: porcentaje de agua en el crudo (BSW), la presión de cima (P\_CimaAtm), Temperatura de Retorno de Reflujo Inferior (T\_LPAAtm) Flujo de Vapor a Despojadora de JET (T-A) (F\_VaporT1A) y Flujo de Vapor a Despojadora de ACPM (T-B).

**Figura 17.** Diagrama de efectos de las variables de la torre sobre el cálculo del Sp por la MEA.



En el cálculo del punto de rocío de la mezcla en la cima usando el paquete termodinámico de Peng Robinson, 4 efectos tienen una valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, representa un 99.5873% de la variabilidad en Dp\_PPR. El estadístico R-Cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, el valor de este es de 98.0397%. El error estándar del estimado muestral, que es la desviación estándar de los residuos es de 1.75982, lo cual indica que pueden existir otras variables de significancia que se encuentran ocultas. El error medio absoluto (MAE) de 0.633954 el cual es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) o prueba los residuos se usa para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo.

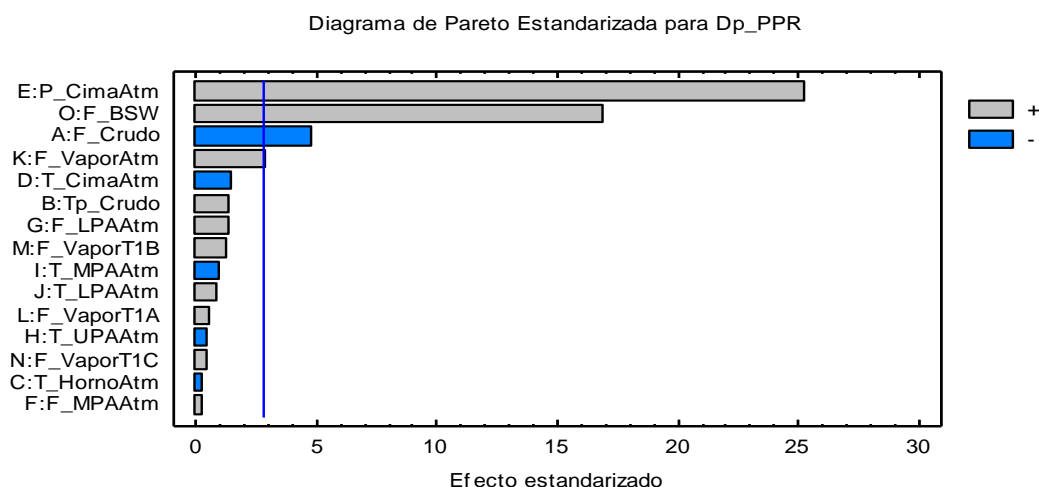
**Tabla 8.** Análisis de Varianza Análisis de Varianza (ANOVA) para el cálculo del punto de rocío de la mezcla de gases por PPR en la cima.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:F_Crudo	71.7031	1	71.7031	23.15	0.0086
B:Tp_Crudo	6.41641	1	6.41641	2.07	0.2234
C:T_HornoAtm	0.284459	1	0.284459	0.09	0.7769
D:T_CimaAtm	7.25217	1	7.25217	2.34	0.2007
E:P_CimaAtm	1976.34	1	1976.34	638.15	0.0000
F:F_MPAAtm	0.224762	1	0.224762	0.07	0.8009
G:F_LPAAtm	6.17783	1	6.17783	1.99	0.2307
H:T_UPAAtm	0.856318	1	0.856318	0.28	0.6268
I:T_MPAAtm	3.37924	1	3.37924	1.09	0.3552
J:T_LPAAtm	2.33053	1	2.33053	0.75	0.4346
K:F_VaporAtm	26.1304	1	26.1304	8.44	0.0439
L:F_VaporT1A	1.27159	1	1.27159	0.41	0.5565
M:F_VaporT1B	4.89555	1	4.89555	1.58	0.2771
N:F_VaporT1C	0.855987	1	0.855987	0.28	0.6269
O:F_BSW	881.197	1	881.197	284.54	0.0001

Error total	12.3878	4	3.09696		
Total (corr.)	3001.7	19			
R-Cuadrado = 99.5873 por ciento					
R-Cuadrado (ajustado por g.l.) = 98.0397 por ciento					
Error estándar del est. = 1.75982					
Error absoluto medio = 0.633954					
Estadístico Durbin-Watson = 2.46007 (P=0.7850)					
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.247813					

Al analizar la significancia de los efectos de los 15 factores de la torre sobre el cálculo del punto de rocío calculado por Peng Robinson, el diagrama de Pareto (Figura 18) se muestra los factores con mayores efectos sobre la respuesta, en su orden son: la presión de cima (P\_CimaAtm), porcentaje de agua en el crudo (BSW), Flujo de crudo (F\_Crudo) y Flujo de Vapor (F\_Vapor).

**Figura 18.** Diagrama de efectos de las variables de la torre sobre el cálculo del Dp por PPR en la cima.



En el cálculo del punto de rocío de la mezcla en la cima usando el paquete termodinámico de Equilibrio de Electrolitos, 4 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, representa un 99.5873% de la variabilidad en  $Dp_{ELECT}$ . El estadístico R-Cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, el valor de este es de 98.0397%. El error estándar del estimado muestral, que es la desviación estándar de los residuos es de 1.75982, lo cual indica que pueden existir otras variables de significancia que se encuentran ocultas. El error medio absoluto (MAE) de 0.633954 el cual es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) o prueba los residuos se usa para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo.

**Tabla 9.** Análisis de Varianza Análisis de Varianza (ANOVA) para el cálculo del punto de rocío de la mezcla de gases por ELECTROLITOS en la cima.

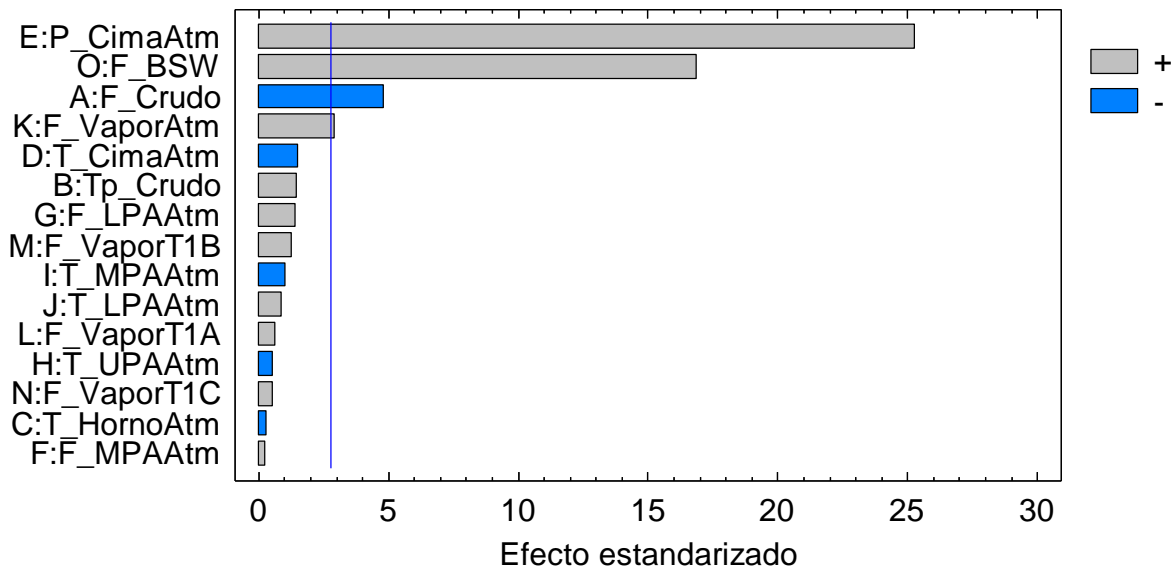
<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:F_Crudo	71.7031	1	71.7031	23.15	0.0086
B:Tp_Crudo	6.41641	1	6.41641	2.07	0.2234
C:T_HornoAtm	0.284459	1	0.284459	0.09	0.7769
D:T_CimaAtm	7.25217	1	7.25217	2.34	0.2007
E:P_CimaAtm	1976.34	1	1976.34	638.15	0.0000
F:F_MPAAtm	0.224762	1	0.224762	0.07	0.8009
G:F_LPAAtm	6.17783	1	6.17783	1.99	0.2307
H:T_UPAAtm	0.856318	1	0.856318	0.28	0.6268
I:T_MPAAtm	3.37924	1	3.37924	1.09	0.3552
J:T_LPAAtm	2.33053	1	2.33053	0.75	0.4346

K:F_VaporAtm	26.1304	1	26.1304	8.44	0.0439
L:F_VaporT1A	1.27159	1	1.27159	0.41	0.5565
M:F_VaporT1B	4.89555	1	4.89555	1.58	0.2771
N:F_VaporT1C	0.855987	1	0.855987	0.28	0.6269
O:F_BSW	881.197	1	881.197	284.54	0.0001
Error total	12.3878	4	3.09696		
Total (corr.)	3001.7	19			
R-Cuadrado = 99.5873 por ciento					
R-Cuadrado (ajustado por g.l.) = 98.0397 por ciento					
Error estándar del est. = 1.75982					
Error absoluto medio = 0.633954					
Estadístico Durbin-Watson = 2.46007 (P=0.7850)					
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.247813					

Al analizar la significancia de los efectos de los quince (15) factores de la torre sobre el cálculo del punto de rocío calculado por equilibrio de electrolitos, el diagrama de Pareto (Figura 19) se muestra los factores con mayores efectos sobre la respuesta, en su orden son: la presión de cima (P\_CimaAtm), porcentaje de agua en el crudo (BSW), Flujo de crudo (F\_Crudo) y Flujo de Vapor (F\_Vapor).

**Figura 19.** Diagrama de efectos de las variables de la torre sobre el cálculo del Dp por ELECTROLITOS en la cima.

Diagrama de Pareto Estandarizada para Dp\_ELECT



Además de establecer las variables influyentes en el cálculo de cada una de las variables, el ejercicio permitió concluir que el cálculo del punto de rocío a través de paquete termodinámico de Peng Robinson y el paquete de equilibrio de electrolitos, variando la carga y las condiciones de operación de la torre, es estadísticamente igual.

#### 4.3. METAMODELOS USANDO MBLHD.

Los metamodelos se construyeron realizando muestreo de las variables de entrada utilizando MBLHD, los experimentos se simularon en PRO/II 8.0 para la torre y 9.0 para la cima, para obtener los conjuntos de construcción formados por el 48%, y 98% de los puntos muestreados que convergieron, lo cual permitió la construcción de los metamodelos de las variables de salida de la TDA. Se probaron tres (3) conjuntos muestrales para verificar la correlación y el error de los metamodelos con los modelos rigurosos, cada uno realizado con un porcentaje del total de los puntos muestreados, simulados y que convergieron: Muestreo 1 con 10% de los puntos, Muestreo 2 con 30% puntos y Muestreo 3 con 40%.

En la Figura 20, se muestran los resultados de los metamodelos construidos para la evaluación del Sp por el amoniaco, Sp por la MEA, Dp calculado por el paquete termodinámico de Peng Robinson y Dp calculado con el paquete termodinámico de Equilibrio de electrolitos. Las correlaciones de las simulaciones con los datos arrojados por los metamodelos evaluados en el conjunto de validación de los Muestreos 1, 2 y 3 se encuentran consolidados en la tabla 10.

Los errores de todas las estimaciones se consolida en la Tabla 11, con un error máximo de 8.247% y una desviación estándar de 1.40 en la estimación del Sp por NH3. Para el cálculo del Sp por la MEA, el error máximo fue de 9.634% y una desviación estándar de 1.57. Para el cálculo del Dp por el paquete termodinámico de Peng Robinson, el error máximo fue de 7.147% y una desviación estándar de 0.73. Para el cálculo del Dp por el paquete termodinámico de equilibrio de electrolitos, el error máximo fue de 6.988% y una desviación estándar de 0.72. Aunque algunas correlaciones presentaron R<sup>2</sup> bajos, menores a 0.5, esto es debido al pequeño intervalo seleccionado en las variables muestréales.

Los resultados de los metamodelos registrados en las Tablas 10-11 mostraron los bajos errores por los metamodelos obtenido con MBLHD (Tablas 10-11).

Los metamodelos como modelo de predicción del Dp y Sp permitieron unificar las simulaciones, reduciendo las no linealidades y el tiempo de cómputo en el cálculo, anulando los problemas de convergencia y encontrando una adecuada predicción del fenómeno que controla los mecanismos de daño en la cima del proceso en la TDA.

**Tabla 10.** Correlación de metamodelos para el cálculo del Sp y Dp.

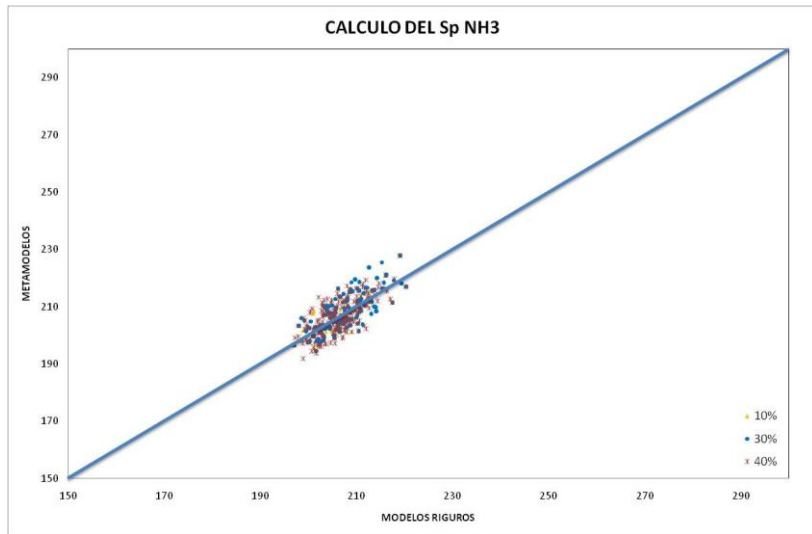
	MUESTREO DEL 10%		MUESTREO DEL 30%		MUESTREO DEL 40%	
	Correlación	R <sup>2</sup>	Correlación	R <sup>2</sup>	Correlación	R <sup>2</sup>
<b>SpNH3</b>	y = 0.9404x + 12.35	0.496	y = 1.0255x - 4.7094	0.575 1	y = 0.9341x + 13.693	0.484 9
<b>SpMEA</b>	y = 0.6983x +	0.3565	y = 0.6608x +	0.367	y = 0.6934x +	0.377

	69.549		77.511	1	69.383	
<b>DpPPR</b>	$y = 0.9179x + 18.248$	0.9546	$y = 0.8877x + 24.946$	0.898 6	$y = 0.9264x + 16.204$	0.907 1
<b>DpELE CT</b>	$y = 0.9377x + 13.907$	0.9538	$y = 0.879x + 27.113$	0.895 7	$y = 0.9167x + 18.531$	0.904 5

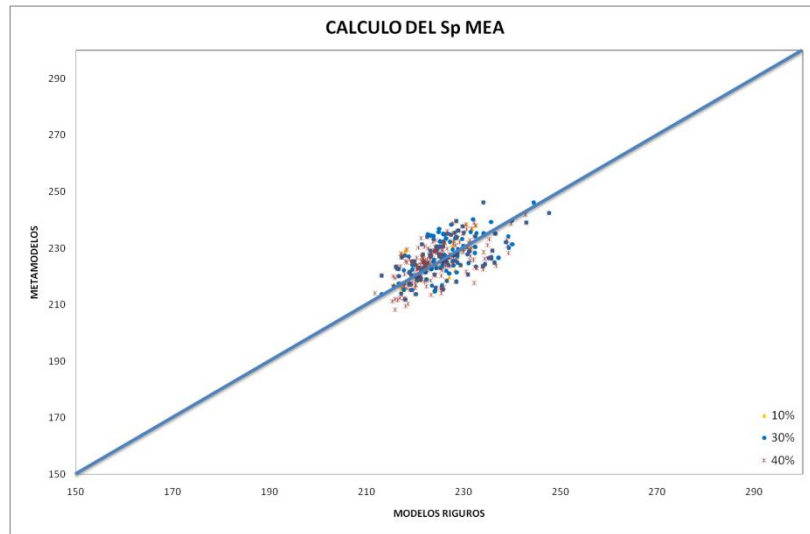
**Tabla 11. Error y Desviación Estándar de Metamodelos de para el cálculo del Sp y Dp.**

	<b>Error Max %</b>	<b>desv.</b>
<b>SpNH3</b>	8.247	1.40
<b>SpMEA</b>	9.634	1.57
<b>DpPPR</b>	7.147	0.73
<b>DpELECT</b>	6.988	0.72

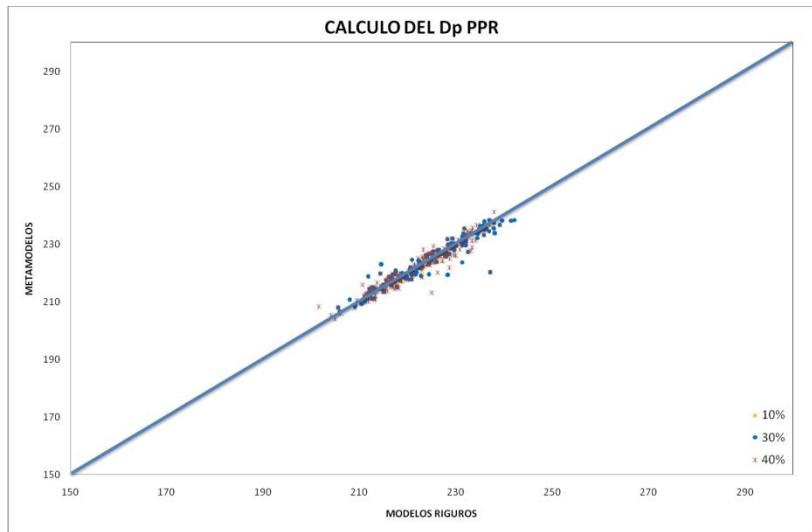
Figura 20. Metamodelos de TDA: a) Sp por NH<sub>3</sub>, b) Sp por la MEA, c) Dp calculado con PPR y d) Dp calculado con electrolitos



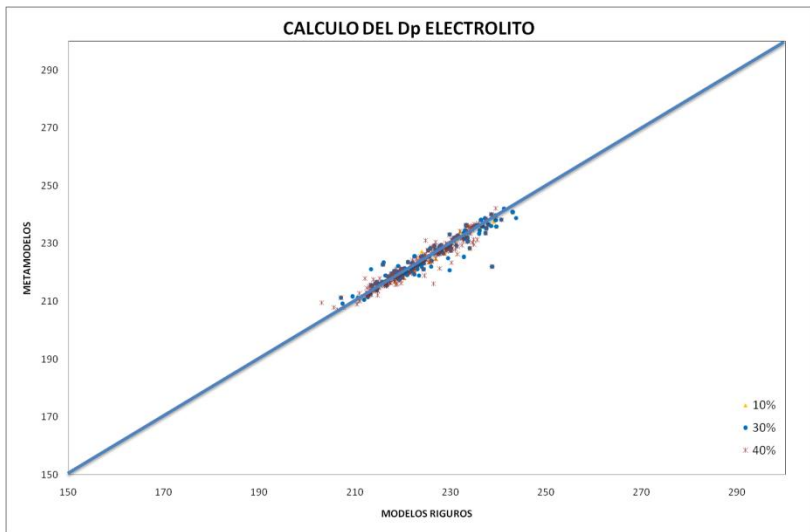
a)



b)



c)



d)

## 5. CONCLUSIONES.

- Los diseños de experimentos de cribado tipo Plackett-Burman, proporcionaron el conjunto de variables de entrada estadísticamente significantes sobre la variable respuesta, sin embargo el conjunto obtenido debe ser evaluado por expertos en el proceso para hacer este tipo de análisis más robusto.

El conjunto de variables impactantes en el cálculo en las variables físicas que permiten el control de los mecanismos de daño en la cima de una TDA son:

- Temperatura o punto de saturación de sales por el amónico: porcentaje de agua en el crudo (BSW), la presión de cima ( $P_{CimaAtm}$ ), Temperatura de Retorno de Reflujo Inferior ( $T_{LPAAtm}$ ) Flujo de Vapor a Despojadora de JET (T-A) ( $F_{VaporT1A}$ ), Flujo de Vapor a Despojadora de ACPM (T-B) ( $F_{VaporT1B}$ ) y tipo de crudo ( $Tp_{Crudo}$ ).
  - Temperatura o punto de saturación de sales por la amina neutralizante o MEA: porcentaje de agua en el crudo (BSW), la presión de cima ( $P_{CimaAtm}$ ), Temperatura de Retorno de Reflujo Inferior ( $T_{LPAAtm}$ ) Flujo de Vapor a Despojadora de JET (T-A) ( $F_{VaporT1A}$ ) y Flujo de Vapor a Despojadora de ACPM (T-B).
  - Temperatura o punto de rocío de la mezcla de gases por Peng Robinson: la presión de cima ( $P_{CimaAtm}$ ), porcentaje de agua en el crudo (BSW), Flujo de crudo ( $F_{Crudo}$ ) y Flujo de Vapor ( $F_{Vapor}$ ).
  - Temperatura o punto de rocío de la mezcla de gases calculado por el modelo acuoso de equilibrio de electrolitos: la presión de cima ( $P_{CimaAtm}$ ), porcentaje de agua en el crudo (BSW), Flujo de crudo ( $F_{Crudo}$ ) y Flujo de Vapor ( $F_{Vapor}$ ).
- Según los resultados del DoE de cribado a tipo Plackett-Burman, para el cálculo del punto de rocío por el paquete termodinámico de Peng Robinson y el modelo acuoso de equilibrio de electrolitos, variando la carga y las condiciones de

operación de la torre, son estadísticamente iguales por lo cual ese cálculo se puede incluir en la salida del modelo de la TDA.

- El enfoque de metamodelos como modelo de predicción de las variables que controlan los mecanismos de daño en las TDA mostró resultados favorables unificando las simulaciones, reduciendo las no linealidades y el tiempo de cómputo en el cálculo, anulando los problemas de convergencia y contando con una adecuada predicción del fenómeno que controla los mecanismos de daño en la cima del proceso de destilación.
- Los metamodelos de tipo polinómico de segundo grado usados para aproximar los cálculos del punto de rocío y el punto de sal, simulado a través de modelos riguroso en una torre de destilación atmosférica, mostraron un excelente desempeño en la predicción de variables de salida con un error promedio menor al 8%; aunque algunas correlaciones presentaron  $R^2$  bajos, menores a 0.5, pero esto es debido al pequeño intervalo seleccionado en las variables muestréales.
- El bajo nivel del error promedio de los metamodelos para cálculo de  $D_p$  y  $S_p$ , muestra que estas ecuaciones de segundo orden, pueden ser usadas en la programación de controladores de los procesos de las TDA, incluyendo las variables que controlan los mecanismos de daños en la cima.
- El uso de metamodelos en el sistema de cima en el cual se incluye la carga, el proceso, el sistema de control, comprueba las cualidades de este modelado, ya que representaron la rigurosidad del fenómeno a través de una función sencilla (polinomio de segundo grado) sin los problemas de convergencia y de acoplamiento propios de los modelos de simulación rigurosos de paquetes comerciales. Estos beneficios los coloca como candidatos a ser las herramientas predictivas dentro de modelos más complejos en refinería que requieran representar la realidad de las plantas y contar con una herramienta de apoyo en

estudios de integridad operacional y mecánica, además de soportar la toma de decisiones en la negociación de y uso de crudos de oportunidad.

## RECOMENDACIONES.

- Extrapolar la metodología para el cálculo de otras variables físicas que dominan los fenómenos de corrosión en diferentes partes del proceso de refinación de crudo, buscando que este tipo resultados se integre con programas de planeación estratégica del negocio para mejorar los márgenes de ganancia.
- Realizar muestreos seguimiento a las concentraciones reales de los contaminantes (ácido clorhídrico, ácido sulfhídrico, mercaptanos etc.) en la cima y estimar los balances de materia que permitan la caracterización de cada uno de los crudos y se determine cuál será su impacto real de los contaminantes en los mecanismos de daño que afectan las TDA.
- Se recomienda conocer y afinar el grado de sintonización de los modelos de simulación para disminuir los errores en los cálculos de los metamodelos.
- Para aplicaciones que contengan variables cambiantes en el tiempo como propiedades de los crudos o tipos de crudo en la mezcla, entre otras, se recomienda usar el muestreo MBLHD con un número de experimentos  $\geq 500$  que permita dar flexibilidad a la construcción de los Metamodelos.

## GLOSARIO.

### Terminología

*pumparounds*                      Flujos circulantes de la TDA

### Abreviaturas

<i>TDA</i>	Torre de destilación Atmosférica
<i>UDA</i>	Unidad de destilación Atmosférica
<i>UDC</i>	Unidad de Destilación de Crudo
<i>DoE</i>	Diseño de Experimentos (Design of Experiment)
<i>LHS</i>	Diseño de Hipercubo Latino (Latin Hipercube Design)
<i>MBLHD</i>	Mínimo Margen de Error del Hipercubo Latino (Minimun Bias Latin Hipercube Design)
<i>PRESS</i>	Suma de Cuadrados del Error de Predicción (Prediction Error Sum of Squares)
<i>TDA</i>	Torre de Destilación Atmosférica
<i>HA</i>	Horno Atmosférico
<i>TBP</i>	Curva de puntos de ebullición verdaderos
<i>MEA</i>	Amina fílmica (NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH). 2-Aminoetanol
<i>Dp</i>	Punto de rocío de la mezcla de vapores de la cima o Dew point
<i>Sp</i>	Punto de formación de sal ácida o salt point (43)

## BIBLIOGRAFÍA.

1. Ramírez, J. E. *Fenomenos de corrosión en plantas de crudo*. Piedecuenta, Colombia : Instituto Colombiano del Petroleo ICP, 1997.
2. *On-line estimation of product properties for crude distillation units*. Chatterjee, T., Saraf, D.N. 2004, J. Process Control. , págs. 14 61–77.
3. *A Minimum Bias Latin Hypercube Design*. . Palmer, K., Tsui, K. 2001, IIE Transactions, págs. 33, 9.
4. *Optimización simultánea de composición de cargas y variables de operación en unidades de destilación de crudo*. Lopez, D. 2008, Tesis de maestria UIS.
5. API RP 571. *Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry*. First Edition *Recommended Practice 571*. 2003.
6. *Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations: A Comprehensive Review*. Chambers, Brian. 2011, NACE corrosion conference & expo, pág. Paper 11360.
7. *Corrosion in crude distillation unitoverhead operations: a comprehensive review*. Brian D. Chambers, Sridhar Srinivasan, Kwei-meng Yap, and Russell D. Kane. 2010, Eurocorr 2010, pág. Paper N° 8232 .
8. *Multiple corrosion mechanisms in a crude distillation overhead system*. Duggan, G. 2009, CORROSION NACE, pág. Paper 332.
9. Helle, H.P.E. *Corrosion Control in Crude Unit*. s-Gravenhage, Netherlands : Corrosioncontrol.Nu, 2006.
10. *Strategies for Desalting Heavy Western Canadian Feedstocks*. Kremer, L. 2008, Annual Meeting, págs. AM-08-36.
11. *Refinery caustic injection systems: design, operation, and case studies*. Ahmad, S. 2008, CORROSION NACE, pág. Paper 551.
12. *Corrosion control in crude unit overhead system. API división of refining*. Hausler, R. 1982, Mettin, págs. 86-631.

13. *Influencia de las variables operacionales en los mecanismos de corrosion, de la unidad de destilación atmosférica de una refinería.* Moncada, F. 2010, Latincoorr.
14. *Damage Mechanisms and Corrosion Control in a Crude Unit Overhead Line.* Saab, M. O. Dias and F. Faqee. 2005, CORROSION NACE, pág. Paper 566.
15. *Overhead corrosion control in crude distillation unit.* MOHSEN, E. 1978, CORROSION NACE, pág. Paper 132.
16. *Crude Unit Corrosion and Corrosion Control. Corrosion 1996, Paper 615.* Bagdasarian, A. s.l. : . Crude Unit Corrosion and Corrosion Control. Corrosion 1996, Paper 615., 1996, CORROSION NACE, pág. Paper 615.
17. *“Systematic Approach to Controlling Fouling and Corrosion in Crude Unit Overheads and Hydrotreater Reactor Effluents,.* S. Kapusta, A. Ooms, J.W. Buijjs, D. Fan, and W. Fort III,. 2001, Corrosion NACE International, Houston, TX, pág. Paper No. 01535.
18. *Effect of Organic Chloride Contamination of Crude Oil on Refinery Corrosion.* J. Gutzeit. 2000, NACE corrosion , pág. Paper No. 00694.
19. *Corrosion and Fouling Experiences in Crude Units Using Low Base Strength Neutralizers.* Clarida, J. Johnston, M. McConnell, and R. Strong. 1997, 10. Clarida, J. Johnston, M. McConnell, and R. Strong, “Corrosion and Fouling Experiences in Corrosion NACE International, Houston, TX, pág. Paper No. 97499.
20. *Controlling Crude Unit Overhead Corrosion – Rules of Thumb for Better Crude Desalting.* Gutzeit, J. 2007, Corrosion NACE International, TX, pág. Paper No. 07567.
21. *Application of ionic equilibria process simulation for atmospheric distillation overhead systems.* Duggan, G. 1998, CORROSION NACE, pág. Paper 586.
22. *Corrosion Philosophy: Treat the Source, Not the Symptom.* Coble, N. D. 2002, Corrosion NACE International, Tx, pág. Paper No. 02480.
23. *Factors Affecting Salt Hydrolysis in Heavy Crude.* P. Eaton, H. Kaur, and M. Gray. 2009, Eurocorr, Nice France, pág. Paper No. 8295.
24. *Controlling Salt Corrosion.* Giesbrecht, W. and G. Duggan. November 2007, Hydrocarbon Engineering.

25. *Identifying the Impacts of Amine Contamination on Crude Units*. Duggan, R. Rechten and G. 2006 , Corrosion NACE International, TX , pág. Paper No. 06581.
26. *Desalter Acidification Additives and Their Potential Impacts on Crude Units*. Lordo, S. 2008, NACE corrosion & Conference, pág. Paper 556.
27. *Advances in Neutralizing Amine Technology*. Lehrer, Edmondson and S. 1994, NACE International Houston, TX, pág. Paper No. 94514.
28. *Monitor & Control of Naphthenic Acid Corrosion to Profitably Process High Acid Opportunity Crude Oils*. Avinash, M. 2008, Meeting March 9-11, págs. AM-08-68.
29. *Chemistry and Impacts of Commonly Used Amine-Based H<sub>2</sub>S Scavengers on Crude Unit Towers and Overheads*. Garcia and S. Lordo. 2007, Corrosion NACE International, Houston, TX, pág. Paper No. 07571.
30. *Acid Salt Corrosion in a Hydrotreatment Plant of a Petroleum Refinery*. P. Alvisi and V. Lins. 2008, Engineering Failure Analysis 15, págs. pages 1035-1041.
31. *Ammonium Salt Corrosion in Hydrotreating Unit Stripper Column Overhead Systems*. C. Shargay, G. Jacobs, and M. Price. 1999., Corrosion NACE International, Houston, TX, pág. Paper No. 99392.
32. *Crude Unit Overhead Corrosion Control*. V. Braden, P. Petersen, M. Malpiedi, L. Bowerbank, and J. Gorman,. 1998, NACE corrosión & conference, pág. Paper N° 98585.
33. ROINE, A. *NSC-Chemistry. Version 2.0*. finland : Outkumpu research Oy, 1990.
34. Invesys, Cunningham J. Corrosion Monitoring in Column Overheads using PRO/II Electrolytes/MSE. 14 de april de 2010.
35. *Estudio De La Velocidad De Corrosión En El Circuito Del Tope De La Torre De Destilación Atmosférica De La Refinería "Hermanos Díaz"*. Elaine Ojeda Armaignac, Romelia Hing Cortón, Leonardo Arevich Tamayo. 2002, Universidad de Oriente. Cuba .
36. *A methodology for fitting and validating metamodels in simulation*. Kleijnen, J. and Sargent R. A. 2000, European Journal of Operational Research, págs. 120, 14-29.
37. *Dealing with the least squares regression assumptions in simulation metamodeling*. Tunali, S. 2000, Computers & Industrial Engineering, págs. 38, 307–320.

38. *Metamodeling Approach to Optimization of Steady State Flowsheet Simulations*. Palmer, K. 2002a, Trans IChemE, págs. 760-772.
39. *Multicriteria decision functions and Plackett-Burman design application for the study of sensory quality of mortadellas*. Mónica Tinoco, Cristian Rojas, Piercósimo Tripaldi, Mayra Criollo, Ligia Huayasaca. Cuenca, Ecuador : Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos. , 2011, Vols. 142-157. Enero-Junio, 2011.
40. Montgomery, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. New York : John Wiley & Sons, 2001. págs. 17. Montgomery, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. 5th ed., New York: John Wiley & Sons, 2001.
41. *Refinery caustic injection systems: design, operation, and case studies*. Ahmad, S. 2008, NACE Corrosion, pág. Paper 551.
42. Kane, R.D. *manual del ASM, Corrosión en la refinación y las operaciones petroquímicas, corrosión del petróleo: Ambientes e industrias*. s.l. : ASM internacional, 2006, 2006. págs. 967-1014.
43. *Calculations estimate process stream depositions*. Wu, Yiing-Mei. 3, s.l. : Oil & gas Journal , 1994, Vol. Enero .
44. *Análisis jerárquico de variables de operación de una torre de destilación de crudo usando datos de planta, modelos de simulación y diseño de experimentos*. Lopez, D. Junio 2008, Revista ION, págs. 7-16.
45. <http://www.corrosioncost.com/>. [En línea] 05 de 11 de 2010.
46. Honeywell. Honeywell Solutions for Crude Unit Overhead Corrosion Control. phenix, USA : s.n., 10 de 2008.
47. Web. Corrosion cost. [En línea] 05 de 11 de 2010. <http://www.corrosioncost.com/home.html>.
48. *Planning and Scheduling Models for Refinery Operations*. Pinto, J. 2000, Comput. Chem. Eng, págs. 24, 2259.
49. *The Design of Optimum Multifactorial Experiments*. Plackett, R. L and Burman J. P. 1946, Biometrika, págs. 33, 305–25.
50. *Some Aspects of Refinery Corrosion Due to Crude Oil*. Sherwood, P.W. 1993, Anti-Corrosion Methods and Materials, págs. ol. 6 Iss: 1, pp.10 – 12.

51. Herrera, J. *Operaciones óptima de desaladores. Quimica Nalco de Colombia S.A. Bogotá,*. Bogotá : Quimica Nalco de Colombia S.A.
52. RUSCHAU, G AND MOHAMMED A. Petroleum Refining. *Petroleum Refining.* 1998.
53. *A Simultaneous Optimization Strategy for Overall Integration in Refinery Planning.* Zhang, J. Zhu X. X. Towler G. P. 2001, Ind. Eng. Chem. Res., págs. 40, 2640-2653.
54. *Rigorous Industrial Dynamic Simulation of a Crude Distillation Unit Considered Valve Tray Rating Parameters.* Chang, B., Lee, S., Kwon, H. and Moon, L. 1998, Comput. Chem. Eng, págs. S863-S866 .
55. *Modeling Crude Unit product overlap for better LP modeling.* Miller, J., Forrest, J. 2001, NPRA Comp. Conference, págs. October 1-3.
56. *A crude distillation unit model suitable for online applications.* Kumar, V., Sharma, A., Roy Chowdhury, I., Ganguly, S., Saraf, D.N. A crude distillation unit model suitable for online applications. Fuel Process. Tech. 2001, 73, 1–21. 2001, 73, 1–21, Fuel Process. Tech. , págs. 73, 1–21.

## ANEXOS.

### ANEXO A. SISTEMA TERMODINÁMICO DE LA SIMULACIÓN DE LA CIMA.

La simulación del sistema de cima de una unidad de destilación atmosférica se basa en el modelo de equilibrio de electrolitos; este modelo termodinámico está contenido en el programa de simulación OLI system, en el cual se denomina modelo acuoso (AQ). Este modelo se basa en la ecuación de estado de Helgeson (EOS), con un sistema heurístico de convergencia y cubre 80 elementos de la tabla periódica.

El programa de simulación tiene capacidad de predecir con exactitud el comportamiento de un sin número de mezclas químicas en agua, siempre y cuando sus características se encuentren dentro del intervalo de predicción que se presenta en la tabla 1.

**Tabla 1.** Rangos de predicción del modelo AQ

Temperatura: -50 a 300 ° C
Presión: 0 a 1500 bar
Fuerza iónica: 0 a 30 molar

Por otro lado OLI system, proporciona otro modelo para mezclas de electrolitos (Mixed Solvent Electrolyte o MSE), con este modelo se eliminan los límites de predicción del modelo AQ, y permite predecir el comportamiento de electrolitos de sales fundidas en dilución infinita.

Al igual que el modelo AQ, el modelo MSE utiliza la ecuación de estado Helgeson, pero cuenta con un banco de datos de apoyo basados en los potenciales químicos en el estado estándar establecidos para sistemas acuosos. Esto significa que las constantes de equilibrio y otras propiedades termodinámicas molares estándares parciales son fácilmente predichas para mezclas de solventes.

El modelo AQ, es recomendado para trabajar como primera aproximación a la resolución de problemas que incluyan simulación con electrolitos, ya que cuenta con una mayor trayectoria en el desarrollo (38 años) y una amplia base de datos de apoyo que lo hacen de mayor confiabilidad en sus predicciones, por lo cual los desarrolladores del software recomienda este modelo como primera opción (OLI system, 2011). Por lo cual para efectos de este estudio, la simulación del sistema de cima se realiza con el modelo AQ.

**Termodinámica del sistema acuoso:** El modelo AQ de OLI system se basa en la ecuación EOS:

$$\Delta_R \bar{G}^\circ = -RT \ln K \quad \text{Ec 1}$$

$$\Delta_R \bar{G} = \sum_i v_i \Delta_f \bar{G}_i(\text{productos}) - \sum_i v_i \Delta_f \bar{G}_i(\text{reactantes}) \quad \text{Ec 2}$$

Cada propiedad termodinámica se compone de dos partes. La primera es el componente en el estado estándar, el cual es función de la temperatura y la presión y utiliza como indicador el superíndice ( $^\circ$ ). El segundo componente es el exceso, que es función de la temperatura, la presión y la concentración del sistema y se utiliza como indicador el superíndice ( $^E$ ).

A continuación se presenta un listado de las ecuaciones para el cálculo de las principales propiedades termodinámicas:

- Energía molar parcial de Gibbs

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + \bar{G}_i^E \quad \text{Ec 3}$$

- Entalpía molar parcial

$$\bar{H}_i = \bar{H}_i^\circ + \bar{H}_i^E \quad \text{Ec 4}$$

- Entropía molar parcial

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^\circ + \bar{S}_i^E \quad \text{Ec 5}$$

- Capacidad de calor molar parcial

$$\overline{Cp}_i = \overline{Cp}_i^\circ + \overline{Cp}_i^E \quad \text{Ec 5}$$

- Volumen molar parcial

$$\overline{V}_i = \overline{V}_i^\circ + \overline{V}_i^E \quad \text{Ec 6}$$

Para la realizar los cálculos de las propiedades termodinámicas se utiliza la ecuación de estado de Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF)<sup>1</sup>, en la cual las propiedades en estado estándar de cualquier especie en el agua se representan en función de siete términos constantes; Estos siete términos son ( $a_{1-4}$ ,  $c_{1-2}$ , y  $\omega$ ) los cuales son constantes de integración para el volumen(a), capacidad calorífica (c) y las propiedades de la temperatura y la presión de agua ( $\omega$ ). Todas ellas son independientes del sistema de datos utilizados para obtenerlos y las ecuaciones E3 a la E6, se representan de la siguiente forma:

$$\overline{G}_i^\circ = \overline{G}_i^R - \overline{S}_i^R(T - T^R) + f_{G_i}(a_1, \dots, a_4, c_1, c_2, \omega) \quad \text{Ec 7}$$

$$\overline{H}_i^\circ = \overline{H}_i^R + f_{H_i}(a_1, \dots, a_4, c_1, c_2, \omega) \quad \text{Ec 8}$$

$$\overline{S}_i^\circ = \overline{S}_i^R + f_{S_i}(a_1, \dots, a_4, c_1, c_2, \omega) \quad \text{Ec 9}$$

$$\overline{Cp}_i^\circ = f_{Cp_i}(a_1, \dots, a_4, c_1, c_2, \omega) \quad \text{Ec 10}$$

$$\overline{V}_i^\circ = f_{V_i}(a_1, \dots, a_4, c_1, c_2, \omega) \quad \text{Ec 11}$$

- Para la energía libre de Gibbs la ecuación de estado HKF (E7) es:

<sup>1</sup> H.C.Helgeson, D. G. (1974, 1976, 1981). Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes at High Pressures and Temperatures . *Parts I through IV. American Journal of Science* 1974, 1976, 1981. J.C.Tanger. (1986). *IV Doctoral Thesis. Calculation of the Standard Partial Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Ions and Electrolytes at High Pressures and Temperatures*. University of California at Berkeley.

$$\begin{aligned}
\bar{G}_{P,T}^{\circ} = & \Delta \bar{G}_f^R - \bar{S}_{PrTr}^R (T - T_r) - C_1 \left[ T \ln \left( \frac{T}{T_r} \right) - T + T_r \right] + a_1 (P - P_r) \\
& + a_2 \ln \left[ \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right] \left[ \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right] + \left[ a_3 (P - P_r) + a_4 \ln \left[ \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right] \right] \left[ \frac{1}{T - \theta} \right] \\
& - c_2 \left[ \left[ \frac{1}{T - \theta} \right] - \left[ \frac{1}{T_r - \theta} \right] \right] \left[ \frac{\theta - T}{\theta} \right] - \frac{T}{\theta^2} \ln \left[ \frac{T_r (T - \theta)}{T (T_r - \theta)} \right] + \omega \left[ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right] \\
& - \omega_{PrTr} \left[ \frac{1}{\varepsilon_{PrTr}} - 1 \right] \omega_{PrTr} Y_{PrTr} (T - T_r)
\end{aligned}$$

Ec 12

- Para la entalpia, la ecuación de estado HKF (E8) se define de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\Delta \bar{H}_{P,T} = & \Delta \bar{H}_f^{\circ} - C_1 (T - T_r) + c_2 \left[ \left[ \frac{1}{T - \theta} \right] - \left[ \frac{1}{T_r - \theta} \right] \right] + a_1 (P - P_r) + a_2 \ln \left[ \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right] + \\
& \left[ a_3 (P - P_r) + a_4 \ln \left[ \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right] \right] \left[ \frac{1}{T - \theta} \right] + \omega \left[ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right] + \omega T Y - T \left[ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right] \left( \frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_P - \omega_{PrTr} \left[ \frac{1}{\varepsilon_{PrTr}} - \right. \\
& \left. 1 \right] \omega_{PrTr} Y_{PrTr}
\end{aligned}$$

Ec 13

- Para la entropía (E 9):

$$\begin{aligned}
\bar{S}^{\circ} = & \bar{S}^{\circ}_{PrTr} + c_1 \ln \frac{T}{T_r} - \frac{c_2}{\theta} \left\{ \left[ \frac{1}{T - \theta} \right] - \left[ \frac{1}{T_r - \theta} \right] + \frac{1}{\theta} \ln \left[ \frac{T_r (T - \theta)}{T (T_r - \theta)} \right] \right\} \\
& + \left[ \frac{1}{T - \theta} \right]^2 \left[ a_3 (P - P_r) + a_4 \ln \left[ \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right] \right] + \omega Y - \left[ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right] \left( \frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_P \\
& - \omega_{PrTr} Y_{PrTr}
\end{aligned}$$

Ec 16

- Para la capacidad calorífica (E 10):

$$\bar{C}_p^\circ = c_1 + c_2 \left[ \frac{1}{T - \Theta} \right]^2 - \left[ \frac{2T}{(T - \Theta)^3} \right] + \left[ a_3(P - P_r) + a_4 \ln \left[ \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right] \right] + \omega T X + 2TY \left( \frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_P - T \left[ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right] \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial T^2} \right)_P$$

Ec 15

- Y para el volumen (E11):

$$\bar{V}^\circ = a_1 + a_2 \left[ \frac{1}{\Psi + P_r} \right] + \left[ a_3 + a_4 \left[ \frac{1}{\Psi + P_r} \right] \right] \left[ \frac{1}{T - \Theta} \right] + \omega Q + \left[ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right] \left( \frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_T$$

Ec 14

Donde

$H$  Entalpia

$G$  energía libre de Gibbs

$V$  volumen

$C_p$  capacidad de calor a presión constante

$S$  Entropía

$T$  Temperatura

$P$  presión

$\Theta$  228K

$\Psi$  2600 Bar

$\Omega$  Temperatura y Presión término dependiente de la naturaleza electrostática de los electrolitos

$Q$  Presión en función de la constante dieléctrica

$E$  Constante dieléctrica del agua

$a_1, \dots, a_4$  Presión dependiente de los términos

$c_1, \dots, c_2$  Temperatura dependiente de los términos

El estado estándar se define en los siguientes parámetros<sup>2</sup>:

- Sistema acuoso: Hipotéticamente una solución 1.0 molar para una dilución infinita.
- Vapor: Gas idea del componente puro (fracción molar =1.0)
- Líquido orgánico: Gas idea del componente puro (fracción molar =1.0)
- Sólido: componente sólido puro.

Las propiedades de exceso son función de la temperatura, presión y composición. Para el cálculo de las propiedades de exceso se utiliza el coeficiente de actividad (Ec 17) y en los sistemas con electrolitos la propiedad de exceso de mayor relevancia en el cálculo es la energía libre de Gibbs.<sup>3</sup>

El coeficiente de actividad se define como:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad \text{Ec 17}$$

Lo que lleva a:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln a_i \quad \text{Ec 18}$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln \gamma_i \quad \text{Ec 19}$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln m_i \quad \text{Ec 20}$$

Otras propiedades de exceso involucradas en las derivadas parciales de cualquier componente  $i$  con respecto a la temperatura y/o la presión se calculan con la siguiente ecuación:

$$\bar{H}^E_i = RT^2 \left[ \frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta T} \right]_P \quad \text{Ec 21}$$

La fuerza iónica ( $I$ ), en la teoría de Debye-Hückel, permite describir las desviaciones con respecto a la idealidad, las cuales son típicas en las disoluciones iónicas, esta se

---

<sup>2</sup> M.Rafal, J. N. (1994). Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations. En S. I. Sandle, *Models for Electrolyte Solutions* (pág. Chapter 7 pp. 68). New York: Marcel-Dekker.

<sup>3</sup> OLI system. (01 de 03 de 2011). *OLI electrolytes*. Recuperado el 01 de 03 de 2011, de <http://www.olisystems.com/new-chemistry.shtml>

describe en función de la concentración de todos los iones presentes en ella, definida como:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{B=1}^n C_B Z_B^2 \quad \text{Ec 22}$$

Donde  $C_B$  es la concentración molar de iones  $B$ ,  $Z_B$  es la carga de cada ion presente en el medio.

Dado que en las disoluciones no ideales los volúmenes no son estrictamente aditivos, la molalidad es la unidad de concentración. En este caso, la fuerza iónica quedaría definida como:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{B=1}^n m_B Z_B^2 \quad \text{Ec 23}$$

Coeficiente de actividad para el sistema acuoso expresa el factor de actividad química de una sustancia en su concentración molar, y esta expresado por dos componentes.  
(Systems)

$$\log \gamma = \text{corto alcance} + \text{largo alcance} \quad \text{Ec 24}$$

Donde se tiene que:

- Largo Alcance: Soluciones moderadamente diluidas (ejemplo, 0,01 m de NaCl). Donde los iones se separan lo suficiente, de tal manera, que las interacciones sólo se encuentran entre los iones y el disolvente se describe según la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_i = \frac{-z^2 A(T) \sqrt{I}}{1 + \tilde{A}_B(T) \sqrt{I}} \quad \text{Ec 25}$$

Donde

$\tilde{A}$  parámetro de la medida del ion

$A(T), B(T)$  parámetros Debye-Huckel los cuales están relacionados con la constante dieléctrica del agua, los cuales a 25°C y una atmosfera de presión son iguales a <sup>(D.H.Kirkham)</sup>:

$$A(T)=0.5092 \text{ Kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$$

$$B(T)=0.3283 \text{ Kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$$

- Corto alcance: al aumentar las concentraciones, los iones empiezan a interactuar con ellos mismos (Especies con carga opuesta se atraen, y especies cargas iguales se repelen), además de las interacciones con el disolvente.

$$\sum_{j=1}^{n^{\circ}}(b_{ij}(T, I)m_i) \text{ Ec 26}$$

Donde,  $n^{\circ}$  es el número de especies con carga opuesta.