



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

IMPLEMENTACIÓN DE PRINCIPIOS DE SEGURIDAD INHERENTE EN EL DISEÑO DE  
SISTEMAS DE DESTILACIÓN

POR

NANCY DEL PILAR MEDINA HERRERA

DIRIGIDA POR:

ARTURO JIMÉNEZ GUTIÉRREZ

TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA COMO  
REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

CELAYA, GTO., JUNIO DE 2014



"2014, Año de Octavio Paz"

Celaya, Gto., 2014-JUNIO-02  
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Oficio No.098/2014

**Asunto: Aprobación de Impresión  
Tesis de DOCTORADO**

**DR. RAMIRO RICO MARTÍNEZ**

JEFE DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA  
PRESENTE

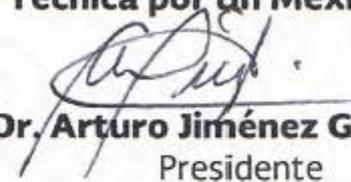
De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Trabajo de Titulación de Doctorado, titulado:

**"IMPLEMENTACIÓN DE PRINCIPIOS DE SEGURIDAD INHERENTE EN EL DISEÑO DE SISTEMAS DE DESTILACIÓN"**

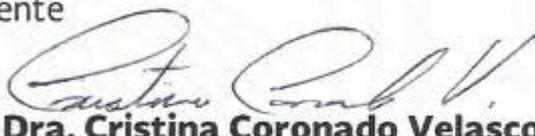
El (la) **C. NANCY DEL PILAR MEDINA HERRERA**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

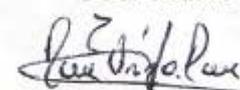
Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente  
**La Técnica por un México Mejor®**

  
**Dr. Arturo Jiménez Gutiérrez**  
Presidente

  
**Dr. Vicente Rico Ramírez**  
Secretario

  
**Dra. Cristina Coronado Velasco**  
Vocal

  
**Dr. Richart Vázquez Román**  
Vocal Suplente



  
**Dra. Nelly Ramírez Corona**  
Sinodal Externo

c.c.p. expediente  
/cri\*

SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA  
DIRECCION GENERAL DE  
INSTITUTOS TECNOLOGICOS  
DEPTO DE ING QUIMICA  
TECNOLOGICO DE CELAYA



---

# **IMPLEMENTACIÓN DE PRINCIPIOS DE SEGURIDAD INHERENTE EN EL DISEÑO DE SISTEMAS DE DESTILACIÓN**

Por: Nancy del Pilar Medina Herrera

Dirigida por: Arturo Jiménez Gutiérrez

A pesar que la destilación es la técnica de separación de líquidos más usada, no existen guías específicas para la implementación de seguridad inherente en el diseño de sistemas de destilación. La seguridad inherente es una técnica cuyo objetivo es eliminar los riesgos en vez de confiar en los instrumentos de control o capas de protección. Seguridad inherente es la técnica más efectiva de minimización de riesgo cuando es implementada correctamente. Existen varios principios de seguridad inherente que sirven de guía en su implementación en la industria química. Sin embargo, algunas veces estos principios entran en conflicto entre si dificultando la implementación de la seguridad inherente.

En este trabajo se presenta un análisis de la implementación de seguridad inherente en el diseño de sistemas de destilación. Se desarrolla un modelo cuantitativo de riesgo como método de medición de seguridad. Se presentan enfoques para diseños inherentemente más seguros en dos configuraciones de destilación, simple y extractiva.

La relación entre las variables de diseño y los principios de seguridad es identificada a través de una serie de análisis de sensibilidad que permiten identificar y priorizar el riesgo. El análisis de sensibilidad se hace para las variables convencionales de diseño de sistemas simples de destilación. Los resultados muestran que es posible identificar la variable de mayor impacto en el riesgo del sistema. También es posible relacionar las

variables con los principios de seguridad inherente mediante un análisis cuantitativo de riesgo. Un análisis cuantitativo de riesgo permite tener una visión más realista del riesgo que considerar únicamente el peor escenario. El principio de atenuación relacionado con la presión de los sistemas presentó mayor potencial para la reducción de riesgo en los casos de estudio.

Se propone un enfoque para destilación extractiva que consta de dos partes, una preselección del solvente y la optimización del diseño. La preselección se realiza mediante diseño molecular asistido por computadora con especificaciones de la temperatura flash y el coeficiente de partición octanol/agua. La optimización del diseño se formula como un modelo multi-objetivo para el cual se utiliza algoritmos genéticos. Los objetivos son la distancia probable de muerte y el costo total anual. Los mejores compromisos de los dos criterios son identificados mediante curvas Pareto. Los resultados muestran que la selección del solvente debe hacerse en base a una visión global del riesgo del sistema y no únicamente en las propiedades de seguridad del solvente.

# Agradecimientos y Dedicatoria

---

## Agradecimientos

Esta tesis ha contado con varias fuentes de financiamiento. La beca de doctorado otorgada por el CONACyT para la realización de esta tesis es ampliamente agradecida. Se agradece también el otorgamiento del complemento beca-mixta CONACyT para una estancia de 7 meses en la Universidad de Carnegie Mellon en Pittsburgh, USA. Adicionalmente se agradece el apoyo por parte del centro para la seguridad de procesos Mary Kay O'Connor (MKOPSC) incorporado a la Universidad de Texas A&M para una estancia de un año en College Station, USA.

La tesis ha sido revisada por el comité. Se agradecen sus comentarios Dr. Vicente Rico, Dra. Cristina Coronado y Dr. Richart Vazquez del Departamento de Ingeniería Química del ITC. Especial agradecimiento para la Nelly Ramírez de la Universidad de las Américas en Puebla. Sus valiosos comentarios buscando la mejora continua han sido de gran valía durante la realización de la tesis.

Durante el doctorado, se tuvo la oportunidad de estar en dos estancias internacionales. La primera en TAMU bajo la supervisión del Prof. Mannan, donde aprendí los conceptos de especialización en temas de seguridad que permitieron el desarrollo del trabajo de investigación. La segunda estancia fue bajo supervisión del Prof. Ignacio Grossmann donde, además del aprendizaje en técnicas de optimización, permitió un crecimiento personal adquirido a través del ejemplo siempre correcto, ético y dedicado.

Mi agradecimiento es infinito para el Dr. Arturo Jiménez. No sólo por permitirme trabajar bajo su supervisión y dirigir la tesis, sino por contar con su apoyo personal incondicional a pesar de distancias. Esta tesis no hubiera sido posible sin la intervención del Dr. Arturo. Muchas gracias!

Especial agradecimiento para el Dr. Salvador Tututi. Las horas de discusión sobre métodos, software, vida, etc. se pueden ver reflejadas en cada una de las páginas de la

tesis. Gracias por estar siempre al pie del cañón y servirme de inspiración en todos los sentidos. Labview tadpole!

Gracias a aquellos amigos con los que he compartido los momentos de frustración y alegría derivada del trabajo. Francisco López, Alberto García, Carolina Conde, Miguel Hernández, Jonathan Lona, Eusiel, Roberto Vazquez, Camilo Rosas, Mengtian Wang, Antioco Lopez, Micael Bravo y Noe Reyes gracias.

## **Dedicatoria**

Este trabajo está dedicado a mi familia. Mis padres, Doña Ru y Papa, han dedicado sus vidas a criar personas de provecho para la sociedad siempre educando con ejemplo de perseverancia y trabajo duro. Mis hermanos Nanito, Lipin, Marica y Burrus quienes se aseguraron de poner altos estándares en casa siempre teniendo que esforzarme más para mejorar. Espero que este pequeño logro lo sientan como suyo también.

# Contenido

---

<b>Resumen</b>	<b>i</b>
<b>Agradecimientos y Dedicatoria</b>	<b>iii</b>
<b>Contenido</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Acrónimos</b>	<b>xi</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>xii</b>
Símbolos.....	xii
Letras Griegas.....	xv
<b>Capítulo 1</b>	
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Justificación.....	1
1.2 Seguridad Inherente.....	2
1.3 Administración del Riesgo.....	3
1.4 Planteamiento del Problema.....	4
1.5 Estrategia General.....	5
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Sistema de Destilación Convencional: Minimización y Atenuación</b>	<b>7</b>
2.1 Introducción.....	7
2.2 Análisis Cuantitativo de Riesgo.....	8
2.2.1 Análisis de Consecuencias.....	9
2.2.2 Definición de los Índices de Riesgo.....	21
2.2.3 Algoritmo de Cálculo.....	22

2.3 Análisis de Sensibilidad .....	23
2.3.1 Metodología.....	23
2.3.2 Intervalo de Análisis .....	26
2.4 Casos de estudio.....	27
2.4.1 Caso Hidrocarburos .....	27
2.4.2 Caso Aromáticos .....	38
2.5 Sumario .....	47
<b>Capítulo 3</b>	
<b>Destilación extractiva y selección de solventes: Sustitución</b>	<b>49</b>
3.1 Introducción .....	49
3.2 Selección de Solventes .....	49
3.3 Enfoque Propuesto.....	51
3.3.1 Pre-selección.....	52
3.3.2 Aplicación de la Metodología.....	54
3.4 Caso de estudio.....	59
3.4.1 Pre-selección.....	59
3.4.2 Frentes de Pareto.....	61
3.5 Sumario .....	64
<b>Capítulo 4</b>	
<b>Conclusiones</b>	<b>66</b>
4.1 Conclusiones .....	66
4.2 Recomendaciones.....	67
<b>Bibliografía</b>	<b>69</b>
<b>Apéndice A</b>	
<b>Análisis de Frecuencias</b>	<b>72</b>

A.1 Introducción.....	72
A.2 Árboles de Fallas .....	72
A.2.1 Sistema de Destilación.....	72
A.2.2 Tanque de Almacenamiento .....	74
A.3 Árboles de Eventos .....	75
A.4 Probabilidades de Ocurrencia .....	77

# Lista de Figuras

---

Figura 1 Estrategia General .....	6
Figura 2 Diagrama de un Sistema de Destilación Simple .....	9
Figura 3 Geometría en una BLEVE.....	16
Figura 4 Metodología General.....	25
Figura 5 Diagrama de Flujo Caso Hidrocarburos .....	28
Figura 6 Distribución de Planta .....	29
Figura 7 Consecuencias Variando Presión Caso Hidrocarburos .....	31
Figura 8 Análisis de Sensibilidad Presión Caso Hidrocarburos.....	32
Figura 9 Consecuencias Variando Relación de Reflujo Caso Hidrocarburos.....	33
Figura 10 Análisis de Sensibilidad Relación de Reflujo Caso Hidrocarburos.....	34
Figura 11 Consecuencias Variando Número de Etapas Caso Hidrocarburos.....	35
Figura 12 Análisis de sensibilidad Número de Etapas Caso Hidrocarburos.....	36
Figura 13 Gráficas de Superficie Caso Hidrocarburos .....	38
Figura 14 Diagrama de Flujo Caso Aromáticos.....	39
Figura 15 Consecuencias Variando Presión Caso Aromáticos .....	41
Figura 16 Análisis de Sensibilidad Presión Caso Aromáticos .....	41
Figura 17 Consecuencias Variando Relación de Reflujo Caso Aromáticos .....	42
Figura 18 Análisis de Sensibilidad Relación de Reflujo Caso Aromáticos .....	43
Figura 19 Consecuencias Variando Número de Etapas Caso Aromáticos .....	44
Figura 20 Análisis de Sensibilidad Número de Etapas Caso Aromáticos.....	45
Figura 21 Gráficas de Superficie Caso Aromáticos.....	46
Figura 22 Incidentes con Solventes en la Base de Datos HSEES .....	51
Figura 23 Enfoque para la Selección de Solventes en Sistemas Óptimos De Destilación Extractiva .....	52
Figura 24 Diagrama de Flujo del Sistema de Destilación Extractiva .....	55
Figura 25 Solventes Encontrados en ProCAMD .....	60
Figura 26 Frentes Pareto .....	62
Figura 27 Árboles de Fallas Sistemas de Destilación .....	73

Figura 28 Árboles de Falla Unidad de Almacenamiento ..... 75  
Figura 29 Árboles de Eventos ..... 76

# Lista de Tablas

---

Tabla 1 Constantes Usadas en el Modelo Probit .....	21
Tabla 2 Propiedades Físicas de los Componentes Caso Hidrocarburos .....	28
Tabla 3 Propiedades Físicas de los Componentes Caso Aromáticos .....	39
Tabla 4 Parámetros y Modelo del Costo Total Anual .....	58
Tabla 5 Diseños Óptimos .....	63
Tabla 6 Cálculos Árbol de Fallas Liberación Continua .....	74
Tabla 7 Cálculos Árbol de Fallas Liberación Instantánea.....	74
Tabla 8 Criterio de Asignación de Probabilidades Liberación Continua .....	76
Tabla 9 Criterio de Asignación de Probabilidades Liberación Instantánea.....	77
Tabla 10 Probabilidades de Ocurrencia de los Incidentes Catastróficos para el Sistema de Destilación.....	77
Tabla 11 Probabilidades de Ocurrencia de los Incidentes Catastróficos para Unidad de Almacenamiento .....	78

# Lista de Acrónimos

---

<b>Acrónimo</b>	<b>Significado</b>
<i>AICHE</i>	Instituto estadounidense de ingenieros químicos del inglés american institute of chemical engineers
<i>BLEVE</i>	Explosión de un líquido en ebullición expandiéndose a vapor del inglés boiling liquid expanding vapor explosion
<i>CAMD</i>	Diseño molecular asistido por computadora del inglés computer aided molecular design
<i>CCPS</i>	Centro para la seguridad de procesos químicos del inglés center for chemical process safety
<i>CTA</i>	Costo total anual
<i>DD</i>	Distancia probable de muerte
<i>FFC</i>	Llamarada debido a una liberación de material continua del inglés flash fire due to an continuous release
<i>FFI</i>	Llamarada debido a una liberación de material instantánea del inglés flash fire due to an instantaneous release
<i>HAZOP</i>	Estudio de peligrosidad y operatividad del inglés hazard and operability study
<i>ICAS</i>	Software desarrollado por el grupo del Profesor Gani para la simulación de procesos
<i>IntC</i>	Intoxicación debida a una liberación continua de material
<i>IntI</i>	Intoxicación debida a una liberación instantánea de material
<i>JF</i>	Jet fire
<i>ProCAMD</i>	Herramienta para el diseño molecular asistido por computadora incluida en el software ICAS
<i>QRA</i>	Análisis cuantitativo de riesgo del inglés quantitative risk analysis
<i>UVCE</i>	Explosión de una nube no confinada de vapor del inglés Unconfined vapor cloud explosion

# Nomenclatura

---

## Símbolos

- $A$  Área de sección transversal del orificio ( $m^2$ )
- $\langle C_c \rangle$  Concentración promedio debido a una fuga continua ( $kg/m^3$ )
- $\langle C_i \rangle$  Concentración promedio debido a una fuga instantánea ( $kg/m^3$ )
- $C_D$  Coeficiente de descarga (-)
- $C_T$  Fracción mole de combustible en una mezcla estequiométrica combustible-aire (-)
- $D$  Flujo del destilado ( $kmol/hr$ )
- $DD_j$  Distancia probable de muerte de la unidad  $j$  ( $m/año$ )
- $Dosis$  Dosis en una intoxicación ( $kg*s/m^3$ )
- $D_{max}$  Diámetro máximo de la bola de fuego (m)
- $D_c$  Diámetro de la columna (m)
- $D_{tanque}$  Diámetro del tanque de almacenamiento (m)
- $Dm_i$  Distancia de muerte del incidente catastrófico  $i$  (m)
- $E$  Flux de radiación emitido ( $kJ/m^2s$ )
- $E_r$  Flux de radiación recibido por la victima ( $kJ/m^2s$ )
- $F$  Flujo de alimentación ( $kg/s$ )
- $F_{21}$  Factor de vista (-)
- $F_P$  Factor de vista fuente-objetivo ( $m^{-2}$ )
- $FS_e$  Etapa de alimentación en la columna extractiva (-)
- $FS_r$  Etapa de alimentación en la columna de recuperación (-)
- $H_{BLEVE}$  Altura de la bola de fuego (m)
- $H_{TNT}$  Calor de combustión del TNT ( $kJ/kg$ )
- $H_{comb}$  Energía de combustión del combustible ( $kJ/kg$ )
- $H_c$  Altura de la columna (m)

$H_{tanque}$	Altura del tanque de almacenamiento (m)
$L_{flame}$	Longitud de la flama visible (m)
$M$	Peso molecular (kg/Kmol)
$N_{tanque}$	Nivel del solvente en el tanque (-)
$NT_e$	Número de etapas en la columna extractiva (-)
$NT_r$	Número de etapas en la columna de recuperación (-)
$P$	Porcentaje de afectación (%)
$P_1$	Presión absoluta corriente arriba (bar)
$P_c$	Presión de la columna (atm)
$P_g$	Presión manométrica corriente arriba (kPa)
$P_w$	Presión parcial del agua (N/m <sup>2</sup> )
$Pm_i$	Número de personas muertas debido al incidente catastrófico $i$ (victimas)
$PO_i$	Probabilidad de ocurrencia del incidente catastrófico $i$ (año <sup>-1</sup> )
$R$	Fracción de radiación del calor de combustión (-)
$RH$	Humedad relativa (%)
$RS$	Riesgo social (victimas/año)
$R_g$	Constante de gas ideal (J/kmol/K)
$R_r$	Relación de reflujo (-)
$S$	Número de etapas de la columna (-)
$SS_e$	Etapas de alimentación del solvente (-)
$CTA$	Costo total anual (\$/año)
$T_{DV}$	Temperatura del destilado (K)
$T_a$	Temperatura del aire (K)
$V$	Variable característica
$V_{columna}$	Volumen de la columna (m <sup>3</sup> )
$V_{tanque}$	Volumen del tanque de almacenamiento (m <sup>3</sup> )
$W$	Masa de TNT equivalente (kg)
$X_s$	Distancia entre fuego receptor (m)
$Y$	Variable del modelo Probit (-)

$Z$	Intervalo escalado del modelo de equivalencia TNT ( $\text{m/kg}^{1/3}$ )
$a, b$ y $c_i$	Constantes del modelo UVCE para el cálculo del pico de sobre presión (-)
$d_j$	Diámetro físico de la boquilla (m)
$f_{\text{liquido}}$	Fracción de líquido dentro del recipiente (-)
$f_{\text{vapor}}$	Fracción de vapor dentro del recipiente (-)
$g_c$	Constante gravitacional (-)
$h_L$	Altura del nivel del líquido (m)
$k$	Relación de calores específicos (-)
$k_1, k_2$	Constantes del modelo probit (-)
$\dot{m}_r$	Flujo de masa liberada debido a una fuga continua (kg/s)
$\dot{m}_{\text{liquido}}$	Flujo de líquido liberado (kg/s)
$\dot{m}_{\text{vapor}}$	Flujo de vapor liberado (kg/s)
$m_{\text{cond}}$	Masa liberada del condensador (kg)
$m_{\text{reb}}$	Released mass from reboiler (kg)
$m_{\text{columna}}$	Released mass from the recipient (kg)
$m_{\text{tanque}}$	Masa liberada del tanque de almacenamiento (kg)
$m_{\text{total}}$	Masa liberada por una fuga instantánea (kg)
$p^o$	Pico de sobrepresión (Pa)
$t$	Tiempo de interés en la liberación instantánea (s)
$t_{\text{BLEVE}}$	Duración del fireball (s)
$t_e$	Tiempo de exposición en una intoxicación (s)
$u$	Velocidad del viento (m/s)
$x$	Distancia en dirección del viento (m)
$\mathbf{x}$	Vector de variables de optimización
$y$	Dirección perpendicular al viento (m)
$z$	Distancia sobre el piso (m)

## Letras Griegas

$\eta$	Eficiencia térmica de la etapa de equilibrio (-)
$\eta_e$	Eficiencia empírica de la explosión (-)
$\rho_{liquido}$	Densidad del líquido (kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_{vapor}$	Densidad del vapor (kg/m <sup>3</sup> )
$\sigma_x$	Coefficiente de dispersión en dirección x (m)
$\sigma_y$	Coefficiente de dispersión en dirección y (m)
$\sigma_z$	Coefficiente de dispersión en dirección z (m)
$\tau_a$	Fracción de transmitividad atmosférica (-)

# Capítulo 1

## Introducción

---

### 1.1 Justificación

En 2005, la refinería de BP en Texas City sufrió uno de los peores accidentes de la historia reciente de los Estados Unidos. El accidente se derivó al inundar una columna de rectificación en el arranque de la planta de isomerización (CSB, 2007). Este incidente levantó el interés en la investigación de sistemas de destilación y su seguridad.

La destilación es la técnica de separación líquido-líquido más utilizada en la industria química. En general, el diseño de sistemas de destilación se basa en criterios de desempeño que se derivan en términos económicos. La optimización de los diseños es la minimización de costo o requerimientos energéticos, dejando de lado importantes criterios como la seguridad. Un ejemplo claro de esta situación es el proceso de destilación extractiva. La destilación extractiva es un tipo de destilación compleja donde por medio de la adición de un nuevo componente se consigue separar mezclas no ideales. Este componente adicionado es generalmente un solvente. Una importante variable en el diseño de estos sistemas complejos es la selección del solvente adicionado. A pesar que se sabe la seguridad del sistema esta inherentemente relacionada al solvente adicionado, generalmente, la selección del solvente se basa únicamente en términos económicos.

La seguridad dentro de la industria química debe ser un factor tan importante como lo es la factibilidad económica. La agenda de investigación en seguridad de proceso del siglo 21 determinó que la seguridad inherente es el segundo tema de prioridad, sólo después de fenómenos peligrosos como explosión de polvos o gases (Alkhaldeh y Kožuh, 2011).

## 1.2 Seguridad Inherente

Seguridad inherente es un término usado para referirse al resultado de la aplicación de acciones en el diseño u operación de una planta. Estas acciones deben eliminar el riesgo en vez de confiar en los mecanismos de protección o control. El concepto de seguridad inherente fue introducido en 1978 por Trevor Kletz en un artículo dedicado a las lecciones aprendidas del desastre en Flixborough (Kletz, 1978). No fue sino hasta 1984 cuando él mismo uso por primera vez el término seguridad inherente (Kletz, 1984).

En la literatura, existen varios trabajos dedicados a seguridad inherente (AIChE, 2010; Kletz y Amyotte, 2012; Louvar y Crowl, 2002), en los cuales se coincide en 4 principios primordiales: Minimización, sustitución, atenuación y simpleza. Algunos otros principios reportados en la literatura son limitación de efectos y tolerancia al error, entre otras acciones.

**Minimización.** Este principio se refiere a minimizar las cantidades de material peligroso dentro de la planta. Lo que no se tiene no se puede fugar.

**Sustitución.** Este principio aconseja sustituir materiales peligrosos por aquellos que sean menos peligrosos dentro del proceso. Un material no puede encenderse si no es inflamable.

**Atenuación.** Este principio se refiere a, si no se puede prescindir de los materiales peligrosos, operar en las condiciones a las que los materiales se comportan de forma más segura. Incluso el agua puede ser letal a ciertas condiciones.

**Simpleza.** Este principio aconseja usar los procesos y fenómenos más simples dentro de la planta. Para qué usar un sistema complejo cuando se puede usar uno más simple con menor oportunidad de error.

La seguridad inherente, prometedora en apariencia, tiene sus desventajas. Una de ellas es que su efectividad es mayor cuando se implementa en la etapa de diseño, por lo que su implementación disminuye en plantas ya instaladas debido al costo de las modificaciones requeridas. Otra desventaja es su naturaleza subjetiva, es decir, lo que es más seguro en un proceso puede ser catastrófico para otro. En algunas ocasiones la

implementación de los principios puede ser contraproducente. Por ejemplo, Luyben y Hendershot (2003) han mostrado que la aplicación del principio de minimización en el diseño de columnas de destilación puede hacer más difícil el control del proceso, dejando la duda si en verdad el proceso en operación es más seguro. Otra desventaja es que hasta el momento no existe un método o índice de medición estandarizado. Esto a pesar de los esfuerzos de varios grupos de investigación por desarrollar índices que midan la seguridad inherente (AIChE, 2010; Gentile et al., 2003; Hassim y Hurme, 2010; Khan y Amyotte, 2004; Leong y Shariff, 2008; Rahman et al.; Suardin et al., 2007).

Una práctica común cuando se está lidiando con seguridad industrial es relacionarla con riesgo. Por ejemplo, Khan y Amyotte (2004) propusieron usar un análisis de consecuencias para la cuantificación de seguridad inherente. El riesgo se define como función de la probabilidad de una pérdida y la pérdida misma. En las plantas químicas una pérdida se considera como la consecuencia de un evento anómalo de operación (pérdida de equipo, personas heridas, pérdida de material, etc.).

### **1.3 Administración del Riesgo**

La administración del riesgo incluye la identificación, medición y priorización de fuentes de riesgos. En la industria, un método bien aceptado de identificación es un estudio de peligros y operatividad (HAZOP del inglés hazard and operability study), el cual se desarrolla con la contribución de trabajadores de diferente experiencia para identificar posibles fallas de equipo y operación. Venkatasubramanian et al. han examinado las fortalezas y debilidades de diferentes métodos de identificación de fallas (Venkatasubramanian et al., 2003a; Venkatasubramanian et al., 2003b; Venkatasubramanian et al., 2003c).

Existen métodos cuantitativos y cualitativos para la medición de riesgo. Los métodos cualitativos son más simples y se usan como un punto inicial. Los métodos cuantitativos obtienen información específica y una mejor priorización de las fuentes de riesgo. Las matrices de riesgo son el principal método cualitativo (Ni et al., 2010). Un análisis cuantitativo de riesgo (QRA del inglés quantitative risk analysis) es un método detallado

que requiere de la identificación de fallas, datos de las frecuencias de fallas y un análisis de consecuencias.

Un QRA es una herramienta para la administración de riesgo y se puede describir como la definición misma de riesgo. El riesgo es una función de la probabilidad de una pérdida y la pérdida misma. Entonces, un QRA implica la cuantificación de la probabilidad y de la pérdida. Para la cuantificación de la probabilidad, se lleva a cabo un análisis de frecuencias, el cual incluye el método de identificación de fallas (árbol de fallas) y el método de identificación de potenciales incidentes catastróficos derivados de las fallas (árbol de eventos). Para la cuantificación de la pérdida, se lleva a cabo un análisis de consecuencias mediante el cual las consecuencias potenciales son analizadas a detalle. El análisis de consecuencias implica modelar fuentes de liberación, la dispersión de éstas, la caracterización de eventos y el cálculo de los efectos o consecuencias.

Una desventaja de un QRA es que implica el conocimiento de frecuencias de falla de equipo y condiciones ambientales, parámetros errátiles. Es por esto que algunos trabajos han enfatizado la importancia de usar información específica de la planta para que los resultados del QRA sean más confiables y exactos (Meel y Seider, 2008; Meel et al., 2008).

## **1.4 Planteamiento del Problema**

En la literatura existen principios para la implementación de la seguridad inherente de forma general en procesos químicos. Sin embargo, debido al carácter subjetivo de éstos no existen guías específicas para la implementación en sistemas de destilación. Además, la implementación de estos principios es un reto y requiere un análisis profundo para asegurar que una acción tomada en pro de la seguridad no resulte contraproducente. En este sentido hay varias preocupaciones para la implementación de los principios de seguridad inherente (Hendershot, 1995). Por ejemplo, la sustitución de un solvente en destilación extractiva por uno más seguro no garantiza que el proceso global sea más seguro, ya que si el proceso requiere mayor cantidad del nuevo solvente el proceso globalmente puede ser igual o más peligroso.

El objetivo de este trabajo es proponer una metodología para analizar la implementación de la seguridad inherente en el diseño de sistemas de destilación, usando análisis cuantitativo de riesgo como medida de seguridad. Las configuraciones de destilación simple y extractiva son el punto focal de este trabajo. Primero en sistemas simples de destilación se relacionan las variables convencionales de diseño con los principios de minimización y atenuación, identificando el impacto que tienen en el riesgo del sistema y otros criterios de diseño. Además, se presenta un enfoque para la selección de solventes en sistemas óptimos de destilación extractiva. Se lleva a cabo una preselección de candidatos de solventes con la ayuda de diseño molecular asistido por computadora y se realiza después una optimización multi-objetivo para encontrar los mejores compromisos costo-riesgo de diseños usando los solventes con mayor potencial.

## **1.5 Estrategia General**

El trabajo está dividido en dos partes principales. En la primera parte, el análisis de destilación simple, se analiza la sensibilidad de dos índices de riesgo, el costo y la pureza del producto del domo respecto a la variación de las variables convencionales de diseño. La información resultante del análisis servirá como guía para el diseño de sistemas inherentemente más seguros y permitirá relacionar los principios de seguridad con las variables convencionales de diseño para priorizar el riesgo a través de éstos.

En la segunda parte, el enfoque para destilación extractiva, los principios de seguridad inherente se relacionan también con las variables de diseño del sistema. Se lleva a cabo una pre-selección de solventes utilizando diseño molecular asistido por computadora para encontrar candidatos que cumplan con propiedades de seguridad y desempeño deseables. Adicionalmente, se plantea una optimización multi-objetivo del diseño del proceso usando algoritmos genéticos para obtener frentes de Pareto en los que se muestran los mejores compromisos de costo y seguridad. En este enfoque se agregan especificaciones de producción que los diseños finales deben cumplir y que permiten la estimación global del riesgo del sistema.

La clave de los enfoques planteados para la implementación de seguridad inherente en sistemas simples y extractivos de destilación es la relación de las variables de diseño del sistema de destilación con los principios de minimización, atenuación y sustitución (ver Figura 1).



Figura 1 Estrategia General

Este trabajo está organizado en cuatro capítulos y un apéndice. El presente capítulo es una introducción donde se plantea el problema y objetivo de la tesis. El segundo capítulo se dedica al análisis de la implementación de los principios de seguridad inherente en sistemas ordinarios de destilación. Se presenta una descripción del modelo para el análisis cuantitativo de riesgo y se describe el análisis de sensibilidad propuesto. Se presentan dos casos de estudio para mostrar el funcionamiento del análisis en mezclas con peligro de inflamabilidad y toxicidad. El tercer capítulo muestra el enfoque formulado para la selección de solventes en sistemas óptimos de destilación extractiva. El enfoque se divide en dos partes importantes, la pre-selección del solvente y la optimización del diseño. El cuarto capítulo resume las conclusiones y recomendaciones surgidas durante la realización de la investigación. Finalmente, el apéndice A describe un análisis de frecuencias y muestra los arboles de fallas y eventos.

# Capítulo 2

## Sistema de Destilación Convencional: Minimización y Atenuación

---

### 2.1 Introducción

Como se mencionó anteriormente, los sistemas de destilación se diseñan considerando únicamente el desempeño en términos económicos. Variables convencionales como la presión, la relación de reflujo y el número de etapas son asignadas mediante análisis económicos. Inclusive se han creado heurísticas sobre cómo estas variables de diseño afectan tanto la pureza de producto como la economía del proceso. Sin embargo, no existen heurísticas claras de cómo estas variables afectan la seguridad y riesgo del proceso. Entonces, surgen varias dudas al respecto como ¿realmente estas variables de diseño afectan la seguridad del proceso? Y si es así ¿cómo están relacionadas a los principios de seguridad inherente? Y finalmente ¿cuáles son las guías que se deben seguir para obtener diseños inherentemente más seguros?

En la literatura hay varios trabajos en los que se han usado sistemas de destilación como caso de estudio para la implementación de seguridad. Un ejemplo es el trabajo propuesto por Markovski y Kotanya (2011) donde aplicaron un análisis de corbata de moño (bow tie) integrado a un análisis de capas de protección (LOPA) utilizando lógica difusa. En este trabajo todos los posibles incidentes catastróficos fueron considerados en el análisis y no únicamente el peor escenario. Hassim y Hurme (2010) analizaron el riesgo de la exposición por inhalación a compuestos tóxicos en procesos petroquímicos, incluyendo también columnas de destilación dentro del análisis. Jung et al. (2010) propusieron un modelo para la distribución de instalaciones dentro de una planta usando como caso de estudio una columna de destilación, reduciendo el riesgo al cambiar las distancias entre las instalaciones con personas y la columna de destilación.

En los trabajos mencionados la destilación fue estudiada de diferentes formas desde un punto de vista de seguridad de proceso. Sin embargo, estos trabajos no consideran la disminución de riesgo considerando el diseño de los sistemas de destilación para la aplicación de la seguridad inherente, la cual es la técnica más eficiente para la reducción de riesgo.

En este capítulo se describe una metodología para llevar a cabo un análisis de riesgo para identificación de una buena implementación de los principios de seguridad inherente: minimización y atenuación. La medición de la seguridad se hará a través de un QRA, el cual se describe a continuación.

## **2.2 Análisis Cuantitativo de Riesgo**

Un QRA es una herramienta donde riesgos potenciales de los procesos son cuantificados en términos de daño y probabilidad para después ser priorizados. El QRA propuesto está basado en el libro de guías para un análisis cuantitativo de riesgo en procesos químicos publicado por el centro de seguridad de procesos químicos (CCPS del inglés center for chemical process safety) incorporado al AIChE (AIChE, 2000).

Para llevar a cabo un QRA es necesario conocer el diagrama de flujo del proceso. La Figura 2 muestra el diagrama de flujo de una configuración de destilación simple. La unidad de proceso es considerada como todos los recipientes de proceso (la columna, el reboiler y el tanque de reflujo) y las tuberías de interconexión.

Es importante hacer notar que el análisis de riesgo solamente analiza eventos catastróficos, los cuales no representan la totalidad de eventos anómalos dentro de la operación de la planta. Sin embargo, este análisis es representativo de los incidentes con mayores consecuencias y los resultados son conservadores.

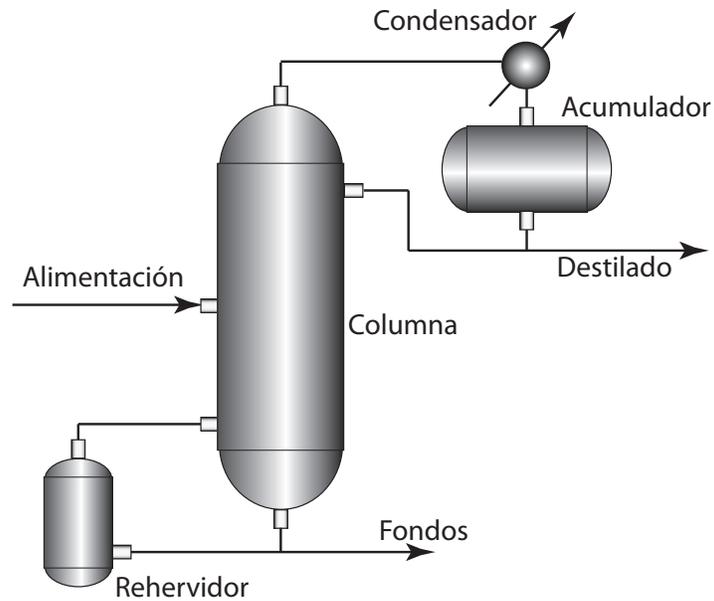


Figura 2 Diagrama de un Sistema de Destilación Simple

En el capítulo anterior se mencionó que para llevar a cabo un QRA se requiere de dos análisis. En este trabajo, se supone que se ha realizado con anterioridad un análisis de frecuencias y que se ha encontrado un conjunto de posibles incidentes catastróficos y su probabilidad de ocurrencia (ver Apéndice A). Por ello, únicamente se describirá a detalle el modelo matemático del análisis de consecuencias dentro de este capítulo.

## 2.2.1 Análisis de Consecuencias

Un análisis de consecuencias cuantifica los efectos o consecuencias derivados de una fuga de material dentro de la unidad de proceso bajo análisis. Para llevar a cabo el análisis de consecuencias es necesario cuantificar la cantidad del material liberada, la dispersión del mismo en la atmósfera y los efectos debidos a la posible ignición del material liberado o la exposición del material si éste fuese toxico.

### 2.2.1.1 Modelo de Liberación

Existen dos formas para modelar una liberación de material dependiendo de la descarga respecto al tiempo. El modelo de fuente de liberación se usa para cuantificar la cantidad de masa liberada durante la fuga de material para los dos tipos de liberación. El modelo de liberación instantánea representa una fuga de gran cantidad de material en

un periodo de tiempo muy corto. Por otro lado, el modelo de liberación continúa describe una fuga constante de material en estado estable.

## Fuga Continua

Una liberación continua dentro de la unidad puede provenir de tres diferentes fuentes: una fuga en una tubería de vapor, una fuga en una tubería de líquido y una fuga en algún recipiente de proceso (ver Apéndice A Figura 27(a)). La base del modelo de descarga es un balance de energía mecánica. La descarga de material,  $\dot{m}_r$ , debido a una fuga continua se considera el promedio del cálculo de la masa en una fuga de líquido y vapor. Este modelo fue propuesto por Crowl y Louvar (2002) y se muestra en la Ecuación (1). El modelo de descarga de líquido supone que el área del orificio,  $A$ , es constante al igual que el coeficiente de descarga,  $C_D$ . El modelo de la descarga de vapor supone gas ideal, no transferencia de energía, no aplicación de trabajo mecánico externo y flujo sónico.

$$\left. \begin{aligned} \dot{m}_{\text{liquido}} &= \rho A C_D \sqrt{2 \left( \frac{g_c P_g}{\rho} + g h_L \right)} \\ \dot{m}_{\text{vapor}} &= C_D A P_1 \sqrt{\frac{k g_c M}{R_g T_1} \left( \frac{2}{k+1} \right)^{(k+1)/(k-1)}} \\ \dot{m}_r &= \frac{\dot{m}_{\text{liquido}} + \dot{m}_{\text{vapor}}}{2} \end{aligned} \right\} (1)$$

Donde

- $\dot{m}_{\text{liquido}}$  es la masa líquida liberada en kg/s
- $\rho$  es la densidad del material líquido en kg/m<sup>3</sup>
- $A$  es el área de la sección transversal del orificio en m<sup>2</sup>
- $C_D$  es el coeficiente de descarga (para líquidos 0.61 y para gases 1.0)
- $g_c$  es la constante gravitacional
- $P_g$  es la presión manométrica corriente arriba en kPa
- $g$  es la aceleración de la gravedad
- $h_L$  es la altura de la fuga en m
- $\dot{m}_{\text{vapor}}$  es la masa liberada en estado gas en kg/s
- $P_1$  es la presión absoluta corriente arriba en Pa
- $k$  es la relación de capacidades específicas
- $M$  es el peso molecular en kg/kmol
- $R_g$  es la constante universal de los gases (8314 J/kg-mol/°K)

$T_1$  es la temperatura corriente arriba

$\dot{m}_r$  es la masa liberada dado un evento continuo en kg/s

## Fuga Instantánea

Al igual que la liberación continua, una liberación instantánea se puede dar en tres componentes del sistema (ver Apéndice A Figura 27(b)) pero la ruptura que origina la fuga es catastrófica. El modelo considera que la masa liberada es la totalidad del material contenido dentro de los recipientes de proceso del sistema completo, despreciando la masa contenida en las tuberías. Entonces, la totalidad de masa dentro de una unidad de destilación se encuentra principalmente en tres partes: la columna, el acumulador en el destilado y el reboiler.

La cantidad total de material liberada de la unidad,  $m_{total}$ , es la suma de la masa liberada de cada uno de los componentes de la unidad. La masa contenida en el columna,  $m_{columna}$ , se calcula mediante el volumen de la misma,  $V_{columna}$ , y las fracciones de vapor y líquido,  $f_{vapor}$  y  $f_{liquido}$ , contenido dentro de la misma. La masa contenida en el reboiler y acumulador del condensador se consideran función de la capacidad de los mismos. La capacidad del acumulador en el destilado y en el reboiler es suficiente para contener el flujo de alimentación  $F$  durante 12 y 6 minutos respectivamente con base a heurísticas de la dinámica de columnas, y que la columna está operando a capacidad máxima. La Ecuación (2) muestra el sistema de ecuaciones para calcular la masa liberada instantáneamente.

$$\left. \begin{aligned}
 D_c &= \sqrt{\frac{4}{\pi V} D(R_r + 1) 22.2 \left(\frac{T_{DV}}{273}\right) \left(\frac{1}{P_c}\right) \left(\frac{1}{3600}\right)} \\
 V &= 0.761 * \sqrt{\frac{1}{P_c}} \\
 H_c &= 0.61 \left(\frac{S}{\eta}\right) + 4.27 \\
 V_{columna} &= H_c * \pi \left(\frac{D_c}{2}\right)^2 \\
 m_{columna} &= (\rho_{liquido} * f_{liquido} + \rho_{vapor} * f_{vapor}) V_{columna} \\
 m_{cond} &= F * 720 \\
 m_{reb} &= F * 360 \\
 m_{total} &= m_{columna} + m_{cond} + m_{reb}
 \end{aligned} \right\} (2)$$

Donde

- $D_c$  es el diámetro de la columna (m)
- $D$  es el flujo de destilado en (Kgmol/hora)
- $R_r$  es la relación de reflujo usada en la columna (-)
- $T_{DV}$  es la temperatura de rocío del vapor en el condensador (K)
- $P$  es la presión de la columna (atm)
- $H_c$  es la altura de la columna (m)
- $S$  es el numero de etapas ideales (-)
- $\eta$  es la fracción de eficiencia de las etapas de la columna (-)
- $V_{columna}$  es el volumen total de la columna (m<sup>3</sup>)
- $m_{columna}$  es la masa dentro de la columna liberada (kg)
- $\rho_{liquido}$  es la densidad del material en fase líquida (Kg/ m<sup>3</sup>)
- $f_{liquido}$  es la fracción de líquido dentro de la columna (-)
- $\rho_{vapor}$  es la densidad del material en fase vapor (Kg/ m<sup>3</sup>)
- $f_{vapor}$  es la fracción de vapor dentro de la columna (-)
- $m_{cond}$  es la masa dentro del condensador (kg)
- $F$  es el flujo de alimentación (en kg/s)
- $m_{reb}$  es la masa dentro del reboiler (kg)

### 2.2.1.2 Modelos de Dispersión

El modelo de dispersión sirve para calcular la concentración en la atmósfera después de una fuga. Este cálculo se hace para saber si es posible la ignición, es decir, si por la liberación de material se producen nubes con concentraciones dentro del intervalo de inflamabilidad. La dispersión en la atmósfera de la masa liberada en la fuga será

modelada con un modelo simple de dispersión gaussiana Pasquill-Gifford (Mannan, 2014). El modelo considera una dispersión pasiva con condiciones rurales (sin edificios que afecten la dispersión), estabilidad clase F (muy estable) y velocidades de viento bajas, para obtener resultados conservadores. Cada tipo de fuga tiene su propio modelo de dispersión. La Ecuación (3) muestra el modelo para una fuga continua en un punto a nivel de tierra y la Ecuación (4) muestra el modelo de dispersión instantánea para una liberación a nivel de tierra. La concentración promedio,  $\langle C \rangle$ , es función de la masa liberada, de los coeficientes de dispersión en coordenadas cartesianas ( $\sigma_x, \sigma_y$  y  $\sigma_z$ ), la velocidad del viento ( $u$ ) y la posición ( $x, y, z$ ). En el caso de fuga instantánea el modelo también es dependiente del tiempo ( $t$ ). Se supone que la zona con trabajadores está en dirección directa del viento en el eje de las abscisas, por lo que la posición se maneja como  $(x, 0, 0)$ . Las ecuaciones para el cálculo de los coeficientes de dispersión están dadas por el tipo de condiciones y estabilidad supuestas.

$$\left. \begin{aligned} \langle C_c \rangle &= \frac{\dot{m}_r}{\pi \sigma_y \sigma_z u} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{z^2}{\sigma_z^2} \right] \right\} \\ \sigma_y &= \frac{0.04x}{\sqrt{1 + 0.0001x}} \\ \sigma_z &= \frac{0.016x}{1 + 0.0003x} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Donde

$\langle C_c \rangle$  es la concentración promedio del material derivado de una fuga continua en kg/m<sup>3</sup>

$\dot{m}_r$  es la masa liberada en Kg/s

$\sigma_y$  es el coeficiente de dispersión en la coordenada y en m

$\sigma_z$  es el coeficiente de dispersión en la coordenada z en m

$u$  es la velocidad del viento en m/s

$x$  es la coordenada en dirección del viento en m

$y$  es la coordenada perpendicular a la dirección del viento en m

$z$  es la coordenada en dirección axial en m

$$\left. \begin{aligned} \langle C_i \rangle &= \frac{m_{total}}{\sqrt{2}(\pi)^{1.5}\sigma_x\sigma_y\sigma_z} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \left( \frac{x-ut}{\sigma_x} \right)^2 + \frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{z^2}{\sigma_z^2} \right] \right\} \\ \sigma_x &= 0.14x^{0.92} \\ \sigma_y &= 0.14x^{0.92} \\ \sigma_z &= 0.53x^{0.73} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Donde

$\langle C_i \rangle$  es la concentración promedio del material derivado de una fuga instantánea en kg/m<sup>3</sup>

$m_{total}$  es la masa liberada dada una liberación instantánea en Kg

$\sigma_x$  es el coeficiente de dispersión en la coordenada x en m

$\sigma_y$  es el coeficiente de dispersión en la coordenada y en m

$\sigma_z$  es el coeficiente de dispersión en la coordenada z en m

$x$  es la coordenada en dirección del viento en m

$u$  es la velocidad del viento en m/s

$t$  es el tiempo de interés en s

$y$  es la coordenada perpendicular a la dirección del viento en m

$z$  es la coordenada en dirección axial en m

### 2.2.1.3 Caracterización de los Eventos

Los modelos de los posibles incidentes o eventos catastróficos son aquellas expresiones matemáticas que describen de manera aceptable los fenómenos fisicoquímicos ocurridos en el transcurso del mismo. El objetivo de estos modelos es cuantificar la variable característica de los incidentes para posteriormente calcular las consecuencias del mismo. El análisis de frecuencias previo identificó un conjunto de posibles eventos catastróficos. Los modelos correspondientes a cada evento catastrófico se describen a continuación (AIChE, 2000).

#### Explosión de un Líquido en Ebullición Expandiéndose a Vapor

Una explosión de un líquido en ebullición expandiéndose a vapor (BLEVE del inglés Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion inglés) se origina por fatiga del recipiente que contiene el material lo que deriva en una liberación instantánea de material que se prende de forma inmediata. Los mayores peligros de una BLEVE son la radiación térmica que

emana y las partes del equipo que salen proyectadas. Para fines de este estudio no se considera el daño ocasionado por los proyectiles. El modelo presentado aquí tiene una base empírica. La variable característica de la BLEVE es la radiación térmica originada por la bola de fuego. La Ecuación (5) muestra el modelo para calcular la intensidad de la radiación recibida ( $E_r$ ) proveniente de una BLEVE, con base a la fracción de radiación emitida de la energía total de combustión. Mudan y Croce (1988) propusieron la expresión para la presión parcial ( $P_w$ ) como función de la humedad relativa ( $RH$ ) y la temperatura del aire ( $T_a$ ). Para este evento, se fijó un valor de 0.4 para la fracción de radiación de la energía de combustión ( $R = 0.4$ ) para obtener un resultado conservador, como sugiere Hymes (1983). El modelo presenta una discontinuidad para el cálculo del factor de vista  $F_{21}$  dependiendo de la posición del receptor respecto a la bola de fuego. La Figura 3 muestra la posición del receptor respecto a la bola de fuego de la BLEVE.

$$\left. \begin{aligned}
 D_{max} &= 5.8m_{total}^{0.33} \\
 t_{BLEVE} &= 0.45m_{total}^{0.33} \text{ para } m_{total} < 3 \times 10^4 \text{ kg} \\
 t_{BLEVE} &= 2.6m_{total}^{0.166} \text{ para } m_{total} > 3 \times 10^4 \text{ kg} \\
 H_{BLEVE} &= 0.75D_{max} \\
 X_s &= \sqrt{Dm_{BLEVE}^2 + H_{BLEVE}^2} - \frac{D_{max}}{2} \\
 P_w &= 1013.25(RH)\exp\left(14.4114 - \frac{5328}{T_a}\right) \\
 \tau_a &= 2.02(P_w X_s)^{-0.09} \\
 \text{Si } Dm_{BLEVE} \geq \frac{D_{max}}{2} &\left\{ \begin{aligned} F_{21} &= \frac{Dm_{BLEVE} \left(\frac{D_{max}}{2}\right)^2}{(Dm_{BLEVE}^2 + H_{BLEVE}^2)^{1.5}} \end{aligned} \right. \\
 \text{Si } Dm_{BLEVE} < \frac{D_{max}}{2} &\left\{ \begin{aligned} F_{21} &= \frac{H_{BLEVE} \left(\frac{D_{max}}{2}\right)^2}{(Dm_{BLEVE}^2 + H_{BLEVE}^2)^{1.5}} \end{aligned} \right. \\
 E &= \frac{Rm_{total}H_{comb}}{\pi D_{max}^2 t_{BLEVE}} \\
 E_r &= \tau_a E F_{21}
 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Donde

$D_{max}$  es el diámetro máximo de la bola de fuego en m  
 $m_{total}$  es la masa liberada dada una liberación instantánea en kg  
 $t_{BLEVE}$  es la duración de la combustión de la bola de fuego en s

$H_{BLEVE}$  es la altura del centro de la bola de fuego en m  
 $X_s$  es la distancia directa de la flama al objetivo en m  
 $Dm_{BLEVE}$  es la distancia a la que se encuentra el receptor o la distancia probable de muerte en m  
 $\tau_a$  es la transmisividad atmosférica (fracción de energía transmitida: 0 a 1)  
 $P_w$  es la presión parcial del agua en Pa  
 $RH$  es el porcentaje de humedad relativa  
 $T_a$  es la temperatura del aire en K  
 $E$  es el flux de emisión de radiación en  $\text{kJ/m}^2\text{s}$   
 $R$  es la fracción de radiación del calor de combustión 0.4 adimensional  
 $H_{comb}$  es el calor de combustión del material en  $\text{kJ/kg}$   
 $F_{21}$  es un factor de vista adimensional  
 $E_r$  es el flux de emisión de radiación recibida por un receptor cuerpo negro en  $\text{kJ/m}^2\text{s}$

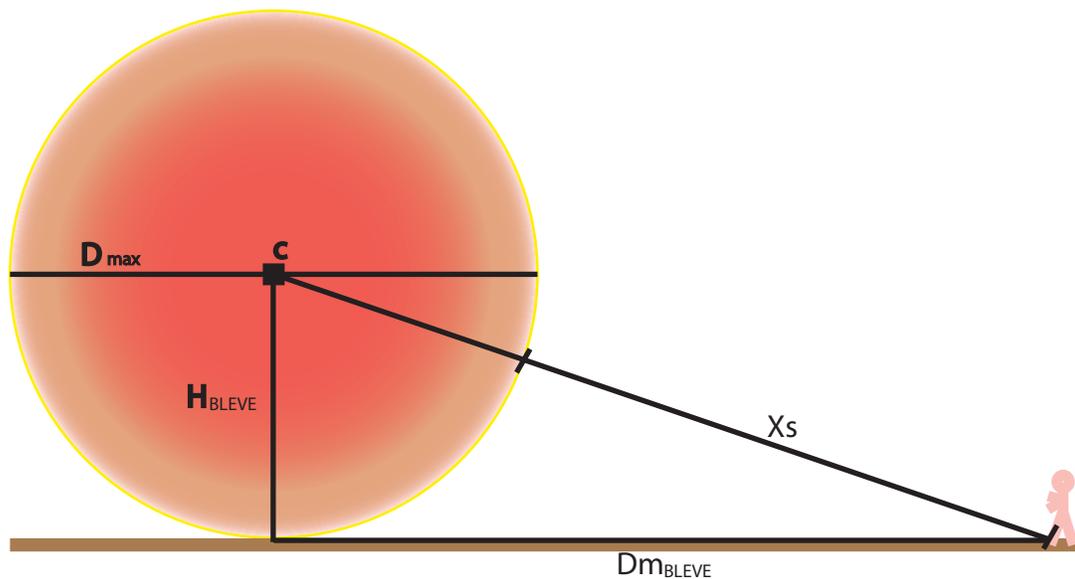


Figura 3 Geometría en una BLEVE

### Explosión de una Nube No Confinada de Vapor

Una explosión de una nube no confinada de vapor (UVCE del inglés unconfined vapor cloud explosion) se produce por una liberación instantánea de material que se dispersa en la atmósfera y encuentra ignición cuando llega a la zona con trabajadores. El mayor

peligro en una UVCE es la sobrepresión ( $p^o$ ) generada debido a la explosión. El modelo de equivalencia trinitrotolueno (TNT) es simple y es usado para calcular la magnitud de una posible explosión. La idea del modelo está basada en la suposición de equivalencia de la masa y entalpía del material inflamable ( $m_{total}H_{comb}$ ) a las del TNT ( $WH_{TNT}$ ) corregido por un factor de eficiencia de explosión ( $\eta_e$ ). La Ecuación (6) muestra la representación matemática para el cálculo de pico de sobrepresión ocasionado por la explosión.

$$\left. \begin{aligned}
 W &= \frac{\eta_e m_{total} H_{comb}}{H_{TNT}} \\
 Z &= \frac{Dm_{UVCE}}{W^{1/3}} \\
 \log_{10}(p^o) &= \sum_{i=0}^{12} c_i (a + b \log_{10} Z)^i \\
 a &= -0.2144 \\
 b &= 1.3503 \\
 c_i &= [2.7808, -1.6959, -0.1542, 0.5141, 0.0989, -0.2939, \\
 &\quad 0.0268, 0.1091, 0.0016, -0.0215, 0.0001, 0.0017]
 \end{aligned} \right\} (6)$$

Donde

$W$  es el equivalente en masa de TNT (kg)

$\eta_e$  factor de eficiencia de la explosión

$m_{total}$  es la masa del material inflamable (kg)

$H_{comb}$  es la energía de combustión del material inflamable (kJ/kg)

$H_{TNT}$  es la energía de combustión del TNT (4686 kJ/kg)

$Z$  es un intervalo de escala en  $m/kg^{1/3}$

$Dm_{UVCE}$  es la distancia del receptor o la distancia probable de muerte en m

$p^o$  es la sobrepresión generada por la explosión en kPa

$c_i$ ,  $a$  y  $b$  son constantes del modelo

### Llamarada Continua o Instantánea

Una llamarada puede ser originado por cualquier tipo de liberación (FFI por el inglés flash fire due to instantaneous release y FFC por el inglés flash fire due to continuous release) que al dispersarse encuentra las condiciones atmosféricas favorables y se prende. Los fenómenos involucrados en una llamarada son tan complejos que no existe

un modelo bien aceptado en la literatura. Es por esto que en general la afectación derivada del incidente se considera total dentro de la distancia a la que la concentración de la nube dispersada es igual al límite inferior de inflamabilidad (Rew et al., 1996). Así, toda persona dentro de la distancia al límite inferior de inflamabilidad se considera como fatalidad, y las personas fuera de esta zona se considera que no sufren heridas mortales. La distancia a la que la concentración es igual al límite inferior de inflamabilidad se calcula usando los modelos de dispersión mostrados en las Ecuaciones (3) y (4).

### Incendio Tipo Jet

Un incendio tipo jet (JF del inglés jet fire) se produce por la combustión del material liberado a presión continuamente desde la unidad de proceso, el cual se prende inmediatamente después de su liberación. En general el JF sólo tiene consecuencias importantes en las cercanías del recipiente de proceso, pero dependiendo de las condiciones de operación las consecuencias pueden llegar a afectar a la zona analizada. Al igual que para una BLEVE, el mayor peligro en un JF es la radiación térmica. La radiación ( $E_r$ ) es función del flujo de liberación de material ( $\dot{m}_r$ ), el tamaño de la flama ( $L_{flama}$ ), el calor de combustión del material ( $H_{comb}$ ) y el factor de recepción del individuo ( $F_p$ ). El modelo se muestra en la Ecuación (7).

$$\left. \begin{aligned} \frac{L_{flama}}{d_j} &= \frac{15}{C_T} \sqrt{\frac{M_a}{M_f}} \\ X_s &= \sqrt{Dm_{JF}^2 + L_{flame}^2} \\ P_w &= 1013.25(RH) \exp\left(14.4114 - \frac{5328}{T_a}\right) \\ \tau_a &= 2.02(P_w X_s)^{-0.09} \\ F_p &= \frac{1}{4\pi x^2} \\ E_r &= \tau_a \eta_j \dot{m}_r H_{comb} F_p \end{aligned} \right\} (7)$$

Donde

$L_{flama}$  es la altura de la flama en m

$d_j$  es el diámetro del jet que es el diámetro fijo del inyector en m

$C_T$  es la fracción molar en una mezcla estequiométrica combustible-aire adimensional

$M_a$  es el peso molecular del aire

$M_f$  es el peso molecular del combustible

$\tau_a$  es la transmisividad atmosférica (fracción de energía transmitida: 0 a 1)

$P_w$  es la presión parcial del agua (Pascuales, N/m<sup>2</sup>)

$Dm_{JF}$  es la distancia del receptor o la distancia probable de muerte en m

$X_s$  es la distancia directa de la flama al objetivo (m)

$F_p$  es el factor de visión (distancia<sup>-2</sup>)

$E_r$  es el flux de radiación recibido por el objetivo (energía/área-tiempo)

$\eta_j$  es la fracción del total de energía convertido en radiación (para combustibles igual o mayores a C<sub>5</sub> 0.4 adimensional)

## Intoxicaciones

Una intoxicación es producida por cualquiera de los dos tipos de liberación (IntI derivada de una liberación instantánea y IntC derivada de una liberación continua) cuando el material es tóxico, además de inflamable, y la nube no encontró fuente de ignición. La variable característica de una intoxicación es la dosis recibida por un individuo (*Dosis*) durante el tiempo de exposición ( $t_e$ ). La dosis recibida se modela dependiendo del tipo de fuga que origina la exposición (ver Ecuación (8)). En una liberación continua, el cálculo de la dosis ( $Dosis_c$ ) es directo, puesto que la concentración del material se calcula en estado estable y se conoce el tiempo de exposición al material. El parámetro  $n$  está relacionado con la toxicidad del material liberado. Para una liberación instantánea, el modelo de la dosis recibida ( $Dosis_i$ ) ha sido resuelto por Mannan y Lees (2005).

$$Dosis = \int_0^{\infty} C^n dt_e$$

$$Dosis_c = C^n \Delta t_e \quad (8)$$

$$Dosis_i = \left[ \frac{2m_{total}}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \frac{\pi^{1/2}}{(2\pi)^{1/2}} \right]^n \frac{\sigma_x}{u} \left[ 1 + erf \left( \frac{n^{1/2} Dm_{IT}}{2^{1/2} \sigma_x} \right) \right] exp \left( -n \frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right)$$

Donde

$Dosis_c$  es la dosis recibida derivada de una fuga continua en ppm\*s

$C$  es la concentración en el aire del material tóxico en ppm  
 $n$  es una constante relacionada con el grado de toxicidad del material  
 $t_e$  es tiempo de exposición a cierta concentración  $C$  en segundos  
 $Dosis_i$  es la dosis recibida derivada de una fuga instantánea en ppm\*s  
 $m_{total}$  es la masa liberada dada una liberación instantánea en Kg  
 $\sigma_x$  es el coeficiente de dispersión en la coordenada x en m  
 $\sigma_y$  es el coeficiente de dispersión en la coordenada y en m  
 $Dm_{IT}$  es la distancia del receptor o la distancia probable de muerte en m  
 $u$  es la velocidad del viento en m/s  
 $y$  es la coordenada perpendicular a la dirección del viento en m

### 2.2.1.4 Modelo Probit

En la realidad, las consecuencias no toman la forma de funciones discretas, sino que se comportan como funciones con una distribución probabilística. Un método estadístico para cuantificar consecuencias es el método dosis-respuesta. El método probit provee una función generalizada dependiente del tiempo, la cual puede ser usada para efectos tóxicos, térmicos y de sobrepresión. El modelo probit general se muestra en la Ecuación (9). La variable característica ( $V$ ) está relacionada con el mayor peligro de cada uno de los incidentes catastróficos. La variable  $P$  es el porcentaje de daño a la zona analizada. La variable probit ( $Y$ ) relaciona al porcentaje de daño con la variable característica del incidente catastrófico. Los parámetros  $k_1$  y  $k_2$  están relacionados al tipo de variable característica analizada.

$$P = 50 \left[ 1 + \frac{Y - 5}{|Y - 5|} \operatorname{erf} \left( \frac{|Y - 5|}{\sqrt{2}} \right) \right] \quad (9)$$

$$Y = k_1 + k_2 \ln V$$

La Tabla 1 muestra los valores de los parámetros del modelo probit para calcular riesgo de muerte. Con el método probit el modelo para la cuantificación de las consecuencias está completo, Ecuaciones (1)-(9).

Tabla 1 Constantes Usadas en el Modelo Probit

Tipo de peligro	$k_1$	$k_2$	$V$
Radiación térmica (BLEVE, JF)	-14.9	2.56	$\left(\frac{t_e * E_r^{4/3}}{10^4}\right)$
Sobrepresión (UVCE)	-77.1	6.91	$p^o$
Dosis tolueno (IntC, IntI)	-6.794	0.408	<i>Dosis</i>

## 2.2.2 Definición de los Índices de Riesgo

El riesgo es función de la probabilidad de ocurrencia y de las consecuencias. En este trabajo, las consecuencias se consideran como la muerte de trabajadores y se manejan dos índices de riesgo. El primero se denomina riesgo social, y representa un promedio del porcentaje de fatalidades de una sociedad en zona de riesgo. Este índice requiere la especificación de la ubicación de la zona donde se encuentran las personas con respecto a la unidad peligrosa, además de la dirección del viento. El segundo se denomina distancia probable de muerte, y representa la distancia a la que el riesgo individual de muerte es igual al 50%. Este índice no requiere del conocimiento de la ubicación de la zona en riesgo y la dirección del viento se considera directa al individuo.

### 2.2.2.1 Riesgo Social

El riesgo social representa un promedio del número probable de personas fallecidas debido a los incidentes catastróficos y sus probabilidades de ocurrencia. La Ecuación (10) muestra la representación matemática del riesgo social. El riesgo social ( $RS_j$ ) de la unidad  $j$  es la sumatoria sobre el conjunto de incidentes catastróficos posibles ( $IC$ ) del número de personas muertas ( $Pm$ ) en cada incidente catastrófico  $i$  y su probabilidad de ocurrencia ( $Po$ ), suponiendo que las personas se encuentran expuestas durante la duración total del incidente. La ubicación de las personas es un parámetro que debe ser especificado dentro del cálculo del riesgo social.

$$RS_j = \sum_i^{IC} P_{o_i} P_{m_i} \quad (10)$$

### 2.2.2.2 Distancia Probable de Muerte

El riesgo individual es la representación de riesgo en probabilidad de muerte que tiene un individuo a cierta distancia. La distancia probable de muerte es un promedio de la distancia a la que existe un riesgo individual de muerte de 50% originado por todos los incidentes catastróficos y su probabilidad de ocurrencia. Para este trabajo, la distancia probable de muerte ( $DD$ ) de la unidad de proceso  $j$  es igual a la sumatoria sobre el conjunto de incidentes catastróficos  $IC$  de la multiplicación de la distancia de muerte ( $Dm$ ) del incidente catastrófico  $i$  y su probabilidad de ocurrencia ( $Po$ ) para todos los incidentes dentro del conjunto de incidentes catastróficos  $IC$ . La Ecuación (11) muestra la ecuación para el cálculo de la distancia probable de muerte.

$$DD_j = \sum_i^{IC} P_{o_i} D_{m_i} \quad (11)$$

### 2.2.3 Algoritmo de Cálculo

La probabilidad de ocurrencia ( $Po$ ) de los incidentes catastróficos se calcula con la ayuda de un análisis de frecuencias descrito a detalle en el Apéndice A. Las consecuencias que en el caso de riesgo social es el número de personas muertas  $Pm$  y para el índice distancia probable de muerte es la distancia de muerte  $Dm$  de los incidentes se calculan mediante el análisis de consecuencias. Las consecuencias se obtienen resolviendo el modelo del análisis de consecuencias (Ecuaciones (1), (2), (3), (4), (5), (6) (7), (8) y (9)) y las definiciones de los índices de riesgo (Ecuaciones (10) y (11)). Para el cálculo del riesgo social, el símbolo distancia  $DD_i$  dentro del análisis de consecuencias se considera un parámetro definido como la distancia a la que se encuentran los individuos en riesgo y la variable de interés es el porcentaje de afectación. Para el cálculo de la distancia probable de muerte, el parámetro de porcentaje de

afectación se considera 50% por definición del índice ( $P = 50$ ) y las variables de interés son las distancias individuales  $Dm_i$ .

## 2.3 Análisis de Sensibilidad

El diseño de sistemas de destilación es una tarea compleja porque se deben considerar varios criterios. Generalmente la seguridad es considerada hasta la parte final del diseño siguiendo un análisis de capas de protección para minimizar el riesgo. El diseño conceptual no considera la seguridad.

El objetivo de este análisis es conocer y entender el comportamiento de varios criterios de diseño debido a variaciones en las variables convencionales del diseño conceptual. Los criterios analizados en el análisis de sensibilidad son dos índices de riesgo, el costo total anual de la unidad de destilación y la pureza alcanzada del producto del domo. El comportamiento de los índices de riesgo denota la importancia de los principios de seguridad inherente y su efectiva aplicación en el diseño temprano.

### 2.3.1 Metodología

La Figura 4 Metodología General muestra el diagrama de flujo general para el análisis de sensibilidad. El primer paso es seleccionar la unidad de proceso de estudio  $P$ . Una vez seleccionado  $P$ , se define el conjunto de variables convencionales de diseño  $V$  en las que se tiene interés por conocer la sensibilidad en los criterios de diseño. El análisis de sensibilidad incluye un análisis de riesgo para la cuantificación de los índices de riesgo definidos con anterioridad. Para llevar a cabo el análisis de riesgo se requiere de un análisis de frecuencias. En caso que no exista un análisis de frecuencias previamente desarrollado la metodología considera el desarrollo del mismo. El análisis de frecuencias se debe desarrollar pensando en un diseño con diferentes condiciones de operación tal que sea aplicable para el intervalo de variación de  $V$ . El conjunto de incidentes catastróficos  $IC$  se acota con el análisis de frecuencias. El análisis de sensibilidad se realiza considerando cada una de las variables en  $V$  de forma individual. Por ello, el valor inicial de las variables de diseño ( $V^0$ ) se mantiene fijo exceptuando la

variable analizada. Se define el intervalo de variación de la variable en análisis. Para cada punto del intervalo de análisis de la variable  $V$  se lleva a cabo la simulación rigurosa en ASPEN Plus. Se usa ASPEN Plus para realizar las simulaciones del proceso, de donde se obtienen las dimensiones del equipo, requerimientos de energía y la pureza del producto del domo. Los resultados del diseño se usan para realizar el análisis de consecuencias. El análisis de consecuencias incluye el cálculo de la fuente de liberación, el cálculo de su dispersión en la atmósfera, la caracterización del incidente catastrófico y el cálculo de los efectos consecuencia de la variable característica del incidente para ambos índices de riesgo ( $Pm_i; Dm_i$ ). Una vez que se ha realizado el análisis de consecuencias de todos los incidentes catastróficos dentro de  $IC$ , se realiza el cálculo de los criterios de diseño: los dos índices de riesgo ( $RS_j; DD_j$ ), el costo total anual y la pureza del producto. Se utiliza MATLAB para calcular el costo y los índices de riesgo, siguiendo el modelo de un análisis cuantitativo de riesgo. El análisis de sensibilidad termina cuando todos los intervalos de todas las variables han sido analizados. Existen cuatro resultados principales de la metodología propuesta. El análisis de los resultados permite obtener tres datos importantes en cuanto a la seguridad del proceso. El primero es la identificación de la variable de diseño que tiene un mayor impacto en la seguridad. El segundo es la priorización de los principios de seguridad inherente relacionada a las variables de diseño del proceso. El tercero es la identificación del peor escenario en términos de riesgo. Adicionalmente, el comportamiento de diferentes criterios de diseño se conoce con el objetivo de tomar mejores decisiones en la asignación de los valores de las variables convencionales de diseño.

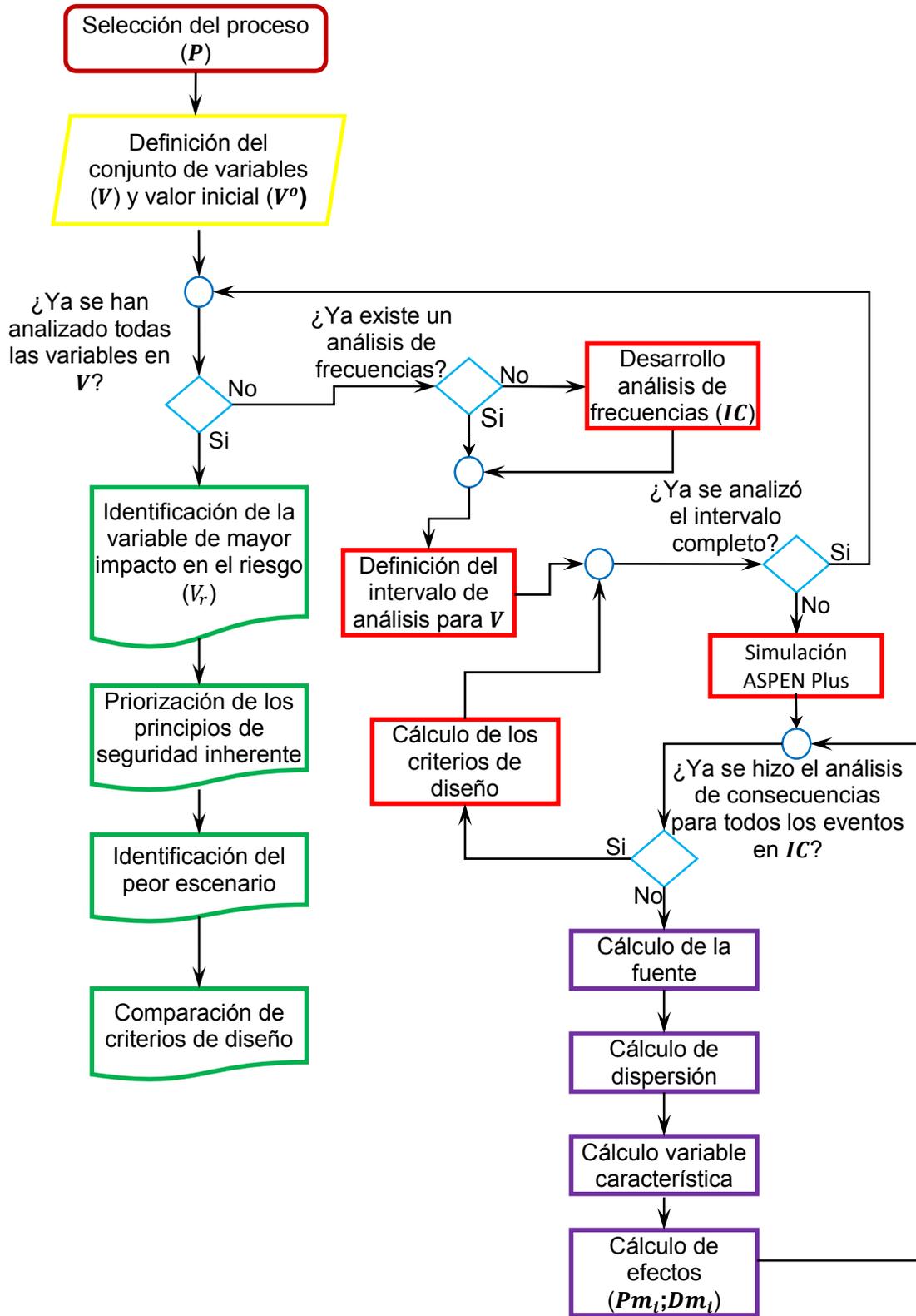


Figura 4 Metodología General

Para el análisis a un sistema de destilación,  $P$  se define como una unidad de destilación convencional (ver Figura 2). Las variables convencionales de diseño del sistema de destilación ( $V$ ) son: número de etapas, relación de reflujo y presión. Los criterios monitoreados dentro del análisis de sensibilidad son costo total anual, pureza alcanzada del producto, distancia probable de muerte y riesgo social.

De los principios de seguridad inherente discutidos en el capítulo anterior, se pueden aplicar en el diseño conceptual de sistemas de destilación el de minimización y atenuación, referidos a la cantidad de material dentro del proceso y a las condiciones del proceso respectivamente. Entonces, inicialmente se puede relacionar a la presión con el principio de atenuación y al número de etapas y a la relación de reflujo con el principio de minimización, ya que la presión representa las condiciones a las que el proceso trabaja en estado estable, y el número de etapas y la relación de reflujo dimensionan al equipo. Sin embargo es importante recordar que las variables de diseño no son independientes y que el cambio de una variable afecta a las otras cuando existen especificaciones de diseño. El análisis de sensibilidad del riesgo respecto a cambios en las variables convencionales de diseño confirmará la relación real entre estas variables y los principios de seguridad inherente.

### **2.3.2 Intervalo de Análisis**

Las variables de interés en este análisis son el número de etapas de equilibrio, la relación de reflujo y la presión de diseño. Existen reglas heurísticas que ayudan a diseñar los sistemas de destilación respecto al costo de operación del sistema de destilación (Henley et al., 2011). Estas heurísticas son utilizadas para delimitar el intervalo de variación para las variables de diseño.

El intervalo de la presión de diseño se define entre las presiones de burbuja y rocío de las condiciones en el destilado a una temperatura máxima de 120°F ó 49°C.

Para la razón de reflujo, una heurística recomienda usar entre 1.2 a 1.5 veces la relación mínima de reflujo. Sin embargo, para este trabajo el intervalo de variación para la relación de reflujo tiene como cota mínima el reflujo mínimo 1.1 veces y como cota

máxima el reflujo mínimo 18 veces ( $1.1 R_{min} < R_r < 18 R_{min}$ ). Un intervalo más amplio permite conocer el comportamiento e identificar relaciones.

El intervalo de variación para el número de etapas fue arbitrario ( $N_{min} + a < N_{análisis} < N_{max}$ ). De este modo se puede observar el impacto de esta variable en la pureza del producto.

## **2.4 Casos de estudio**

Se presentan dos casos de estudio para el análisis de sensibilidad en sistemas simples de destilación. El primero es la separación de una mezcla de hidrocarburos con alto riesgo de inflamabilidad. En el segundo, la separación se realiza para una mezcla de aromáticos, los cuales son considerados materiales tóxicos y tienen riesgo de intoxicación.

### **2.4.1 Caso Hidrocarburos**

El caso hidrocarburos es un sistema de destilación para la separación de una corriente de alimentación de 16.7 kg/s de los hidrocarburos n-hexano/n-heptano con composiciones de 0.58 y 0.42 base peso respectivamente. La Figura 5 muestra el diagrama del proceso y las especificaciones de producción, las cuales son una corriente de destilado de 10 kg/s con una pureza mínima de hexano de 0.97. Se pretende analizar el impacto en los índices de riesgo, la pureza del producto y el costo de la variación de las variables convencionales de diseño. La Tabla 2 muestra las propiedades físicas relevantes de los componentes para este caso de estudio. Por simplicidad, se considera que el material liberado es n-hexano puro.

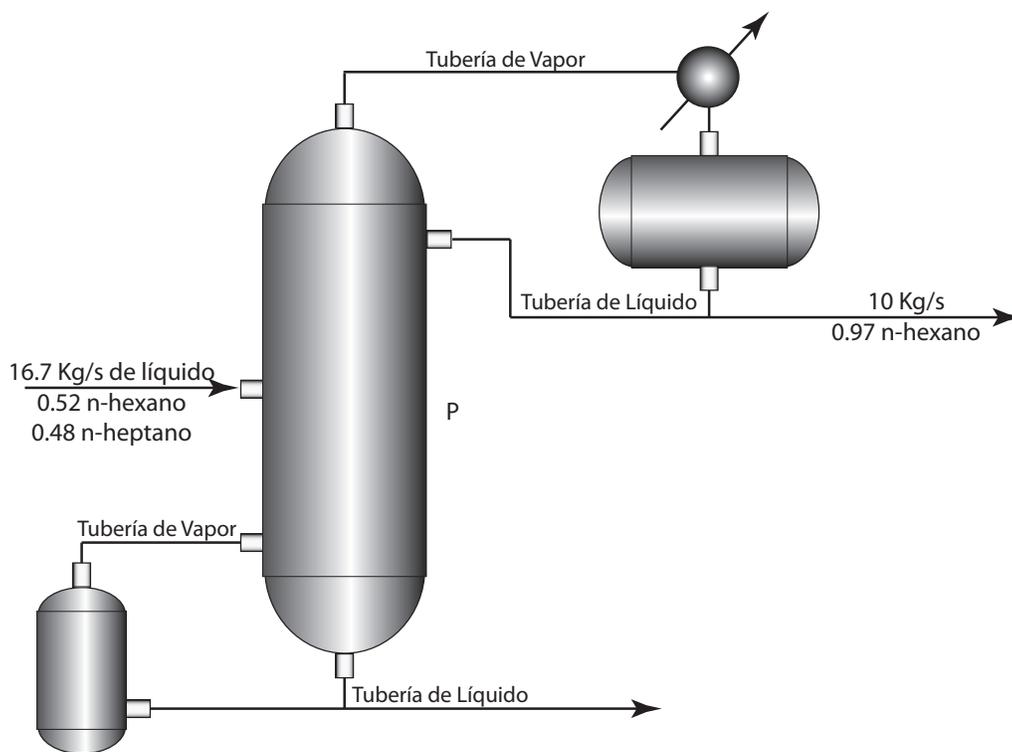


Figura 5 Diagrama de Flujo Caso Hidrocarburos

Tabla 2 Propiedades Físicas de los Componentes Caso Hidrocarburos

Propiedad	n-hexano	n-heptano
Punto de ebullición °C	69	99
Peso molecular	86	100
Límite superior de inflamabilidad	7.5	7.0
Límite inferior de inflamabilidad	1.2	1.0
Calor de combustión en J/kg	$4.5 \times 10^7$	$4.5 \times 10^7$
Relación de calores específicos	1.063	1.054
Densidad del líquido en el punto de ebullición $\text{kg/m}^3$	615	614
Calor de vaporización al punto de ebullición J/kg	$3.4 \times 10^5$	$3.2 \times 10^5$
Cp líquido J/kg-K	$2.4 \times 10^3$	$2.8 \times 10^3$
Densidad relativa del vapor ( $\rho_{\text{aire}}=1$ )	3.0	3.46

En la Figura 6 se muestra la distribución de planta que se utiliza para el cálculo del riesgo social dentro del análisis de riesgo. La distribución de planta fue tomada del ejemplo del CCPS (AIChE, 2000). Una zona de 100 x 100 m con 200 personas distribuidas uniformemente se encuentra en dirección del viento respecto al sistema de destilación. El viento viaja a una velocidad de 1.5 m/s en dirección directa a la zona con personas (condiciones peor escenario).



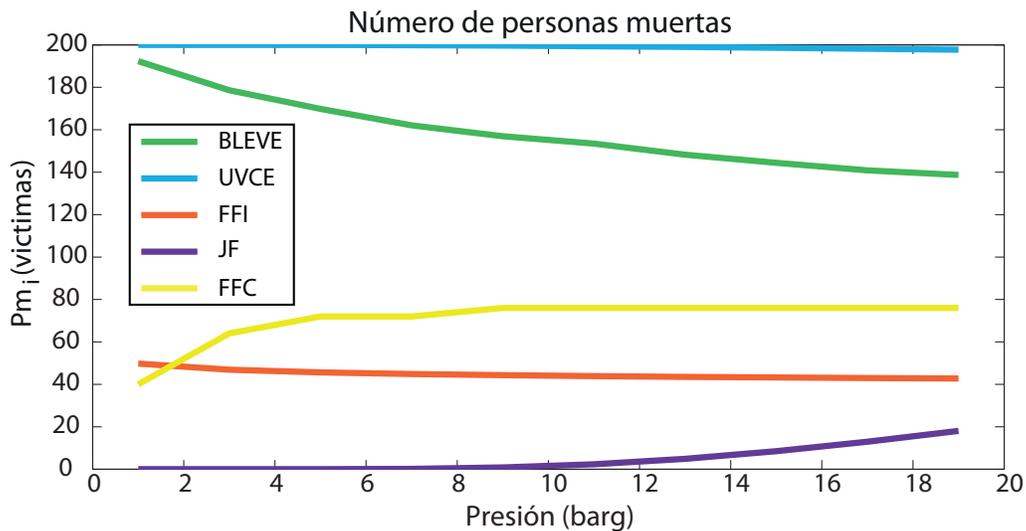
**Figura 6 Distribución de Planta**

Dado que los hidrocarburos no son tóxicos, se encontró que existen cinco eventos catastróficos (BLEVE, UVCE, FFI, JF y FFC), y se conoce su probabilidad de ocurrencia mediante el análisis de frecuencias (ver Tabla 10). Una vez obtenidas la probabilidad de ocurrencia de cada evento catastrófico se procedió al cálculo del riesgo, el cual se lleva a cabo en el programa MATLAB.

Los resultados del análisis de sensibilidad para este caso de estudio se presentan a continuación. Primero se presenta el análisis individual de cada una de las variables de diseño analizadas. Se reportan los dos tipos de consecuencias relacionadas con los índices de riesgo y que servirán para identificar el peor escenario en términos pesimistas. Además se presentan los resultados de los cuatro criterios de diseño respecto al cambio en las variables individuales. Finalmente, se presentan gráficas de superficie para analizar el comportamiento al variar pares de las variables de diseño para identificar cuál de ellas es más importante en los cuatro criterios.

### 2.4.1.1 Presión

El intervalo de variación para la presión de diseño fue 1-19 bar. Los resultados en la Figura 7 (a) muestran el número de víctimas relacionado con el riesgo social. La Figura 7 (b) muestra la distancia de afectación de cada uno de los incidentes catastróficos relacionado a la distancia probable de muerte. La presión tiene un importante impacto en los índices de riesgo, ya que en los incidentes debidos a una fuga continua (JF y FFC) las consecuencias incrementan al aumentar la presión de diseño. Por otro lado, las consecuencias de los incidentes debidos a una fuga instantánea tienen una relación indirecta respecto al cambio en la presión. El incidente FFC es el que muestra mayor cambio en términos de distancia de afectación, mientras que en términos de número de víctimas es la BLEVE. El incidente JF, que en algunas ocasiones no se considera de consecuencias importantes, puede tener consecuencias graves bajo ciertos diseños donde la presión es alta.



(a)

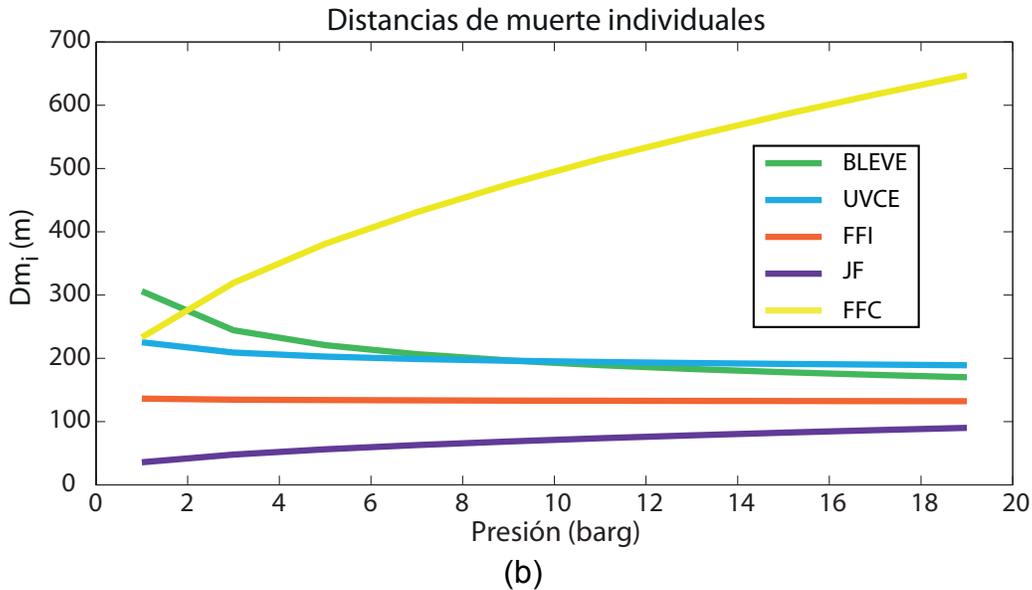


Figura 7 Consecuencias Variando Presión Caso Hidrocarburos

La Figura 8 muestra los cuatro criterios analizados (a) riesgo social, (b) distancia probable de muerte, (c) costo total anual y (d) pureza del producto. El comportamiento del riesgo social permite identificar el intervalo de 1-5 bar donde el riesgo se incrementa altamente, mientras que en el intervalo de presión 7-19 bares el riesgo aumenta pero a una tasa menor. El cambio en la presión afecta de forma directa la distancia promedio de muerte, la cual varía aproximadamente desde 0.065 a 0.165 m/año. Por otro lado, el CTA se ve afectado de forma negativa. La pureza del producto cambia negativamente en el orden de diezmilésimas. Se concluye que la presión tiene mayor impacto en los índices de riesgo que en el costo y un efecto despreciable en la pureza del equipo. Es importante mencionar que la presión es inversa al diámetro de la columna. Estos resultados son importantes porque ahora se tiene conocimiento real del comportamiento de los criterios de diseño respecto a la presión. Entonces, la presión es muy importante en el riesgo del equipo, no sólo por las condiciones de operación (principio de atenuación) sino porque al incrementar la presión de diseño el diámetro de las columnas disminuye (principio de minimización), afectando la capacidad de la columna.

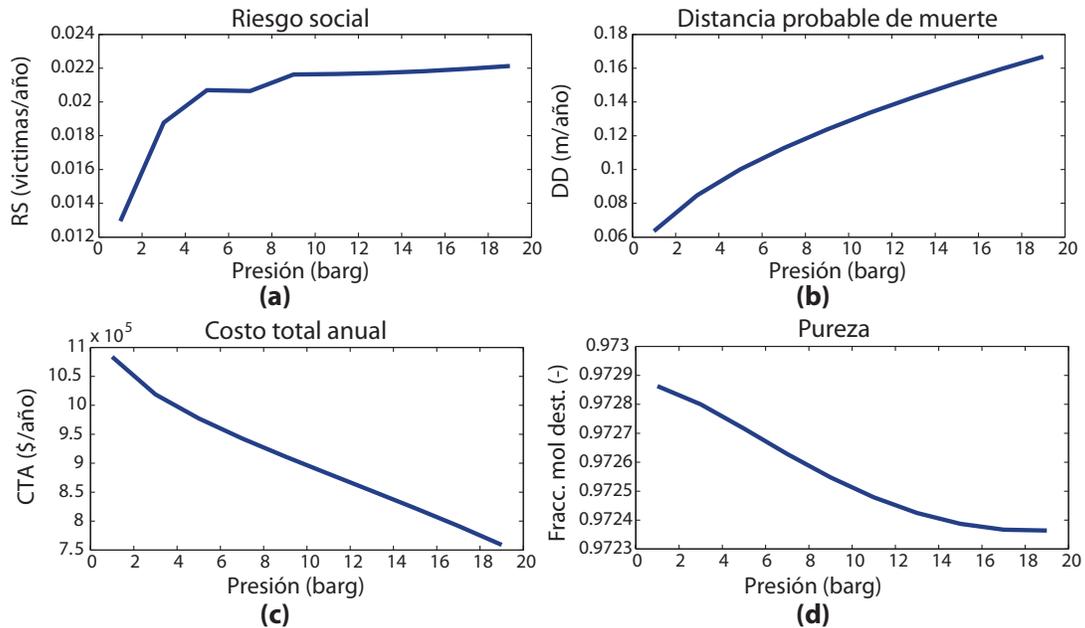


Figura 8 Análisis de Sensibilidad Presión Caso Hidrocarburos

#### 2.4.1.2 Relación de Reflujo

La relación de reflujo se varió en un intervalo de 1.31 a 21.56 en base molar. La Figura 9 muestra los resultados del análisis de los índices de riesgo respecto a la variación de la relación de reflujo. Se puede observar que los eventos debidos a una fuga instantánea (BLEVE, UVCE y FFI) son los que se ven directamente afectados por el cambio de la relación de reflujo. Los eventos debidos a una fuga continua (JF y FFC) no se ven afectados por el cambio en la relación de reflujo. La BLEVE es el incidente que tiene mayor incremento en el número de víctimas (ver parte (a)) y distancia de afectación respecto al cambio en la relación de reflujo (ver parte (b)).

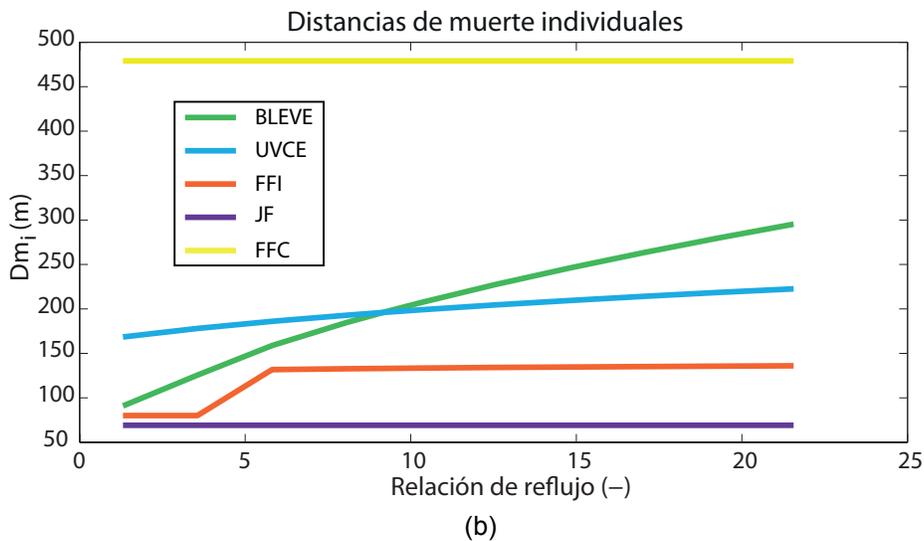
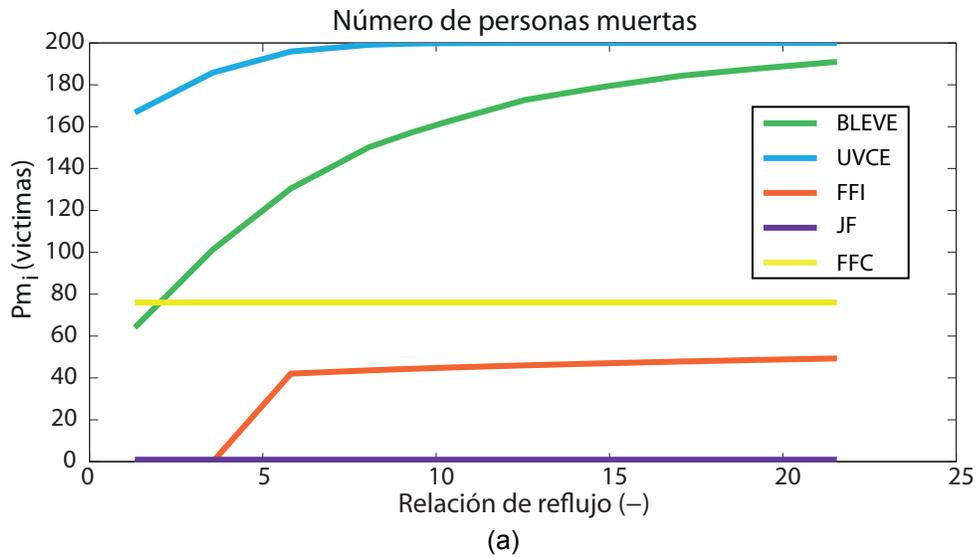


Figura 9 Consecuencias Variando Relación de Reflujo Caso Hidrocarburos

La Figura 10 muestra los comportamientos de los criterios respecto al cambio de la relación de reflujo: (a) riesgo social, (b) distancia probable de muerte, (c) costo total anual y (d) pureza del producto. Al igual que con la presión, la tendencia en el riesgo social permite identificar dos zonas donde hay un cambio de pendiente. En la primera el riesgo social se ve afectado considerablemente para cambios pequeños en la relación de reflujo. En la segunda el riesgo se ve afectado de forma no tan significativa respecto al cambio de la relación de reflujo. De esta información se puede concluir que un diseño inherentemente más seguro es aquel que tiene una relación de reflujo baja. Esto tiene

sentido ya que la relación de reflujo se relaciona al principio de minimización, y una mayor relación de reflujo implica mayor inventario de material dentro de la columna.

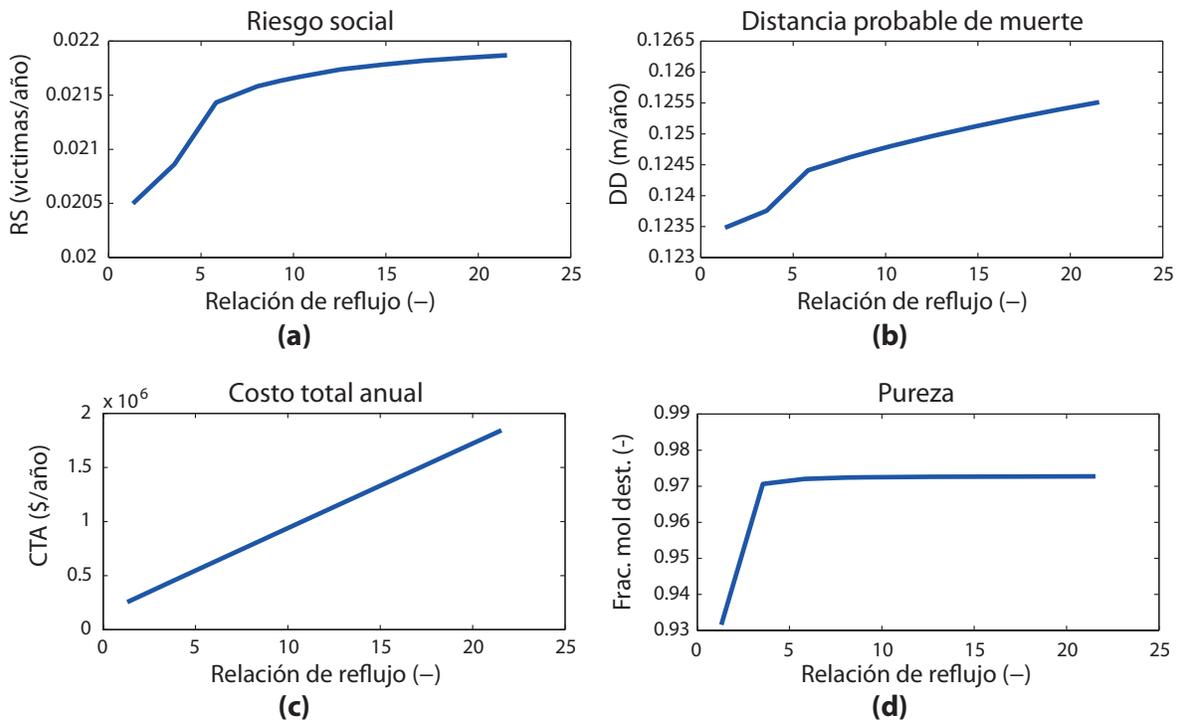
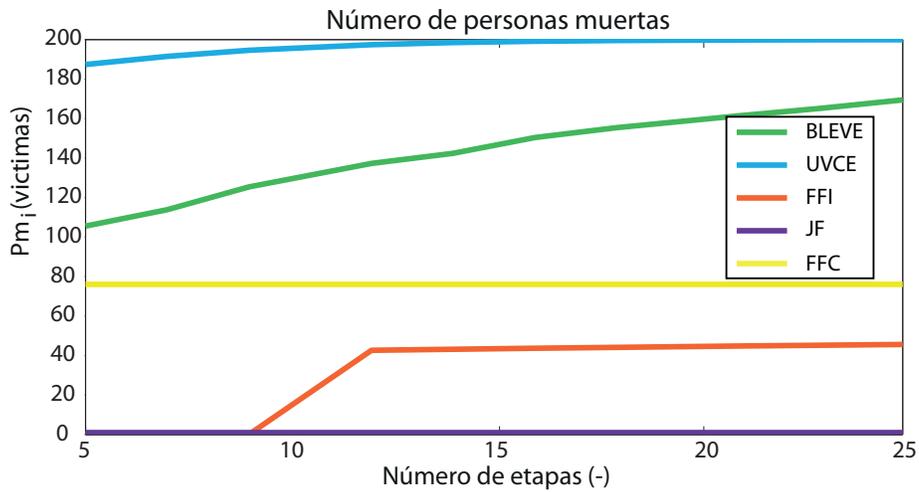


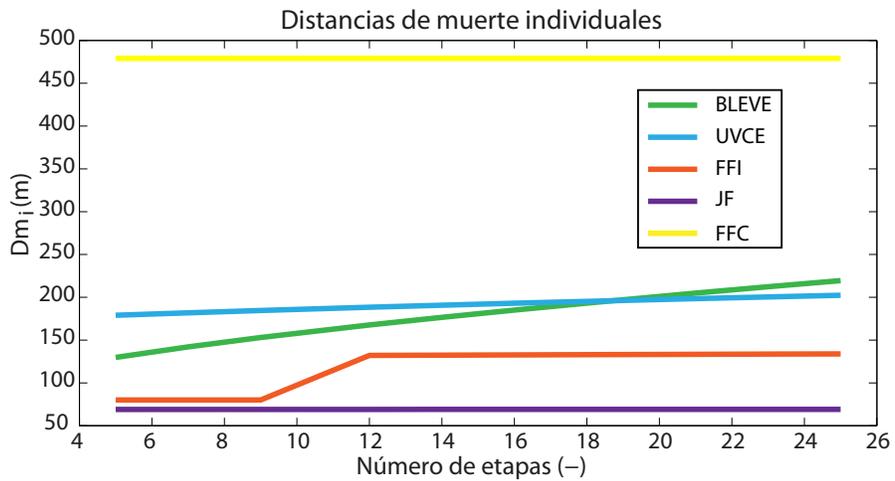
Figura 10 Análisis de Sensibilidad Relación de Reflujo Caso Hidrocarburos

### 2.4.1.3 Número de Etapas

La variación del número de etapas se hizo considerando un intervalo entre 5 y 25 etapas. La Figura 11 muestra el comportamiento del número de víctimas (parte (a)), y las distancias de muerte, (parte (b)), obtenidas respecto al número de etapas de equilibrio dentro de la columna. El cambio en el número de etapas tiene un efecto similar a la relación de reflujo, es decir, tienen mayor impacto en los incidentes ocasionados tras una liberación instantánea, mientras que no tiene efecto significativo en los incidentes debidos a fugas continuas.



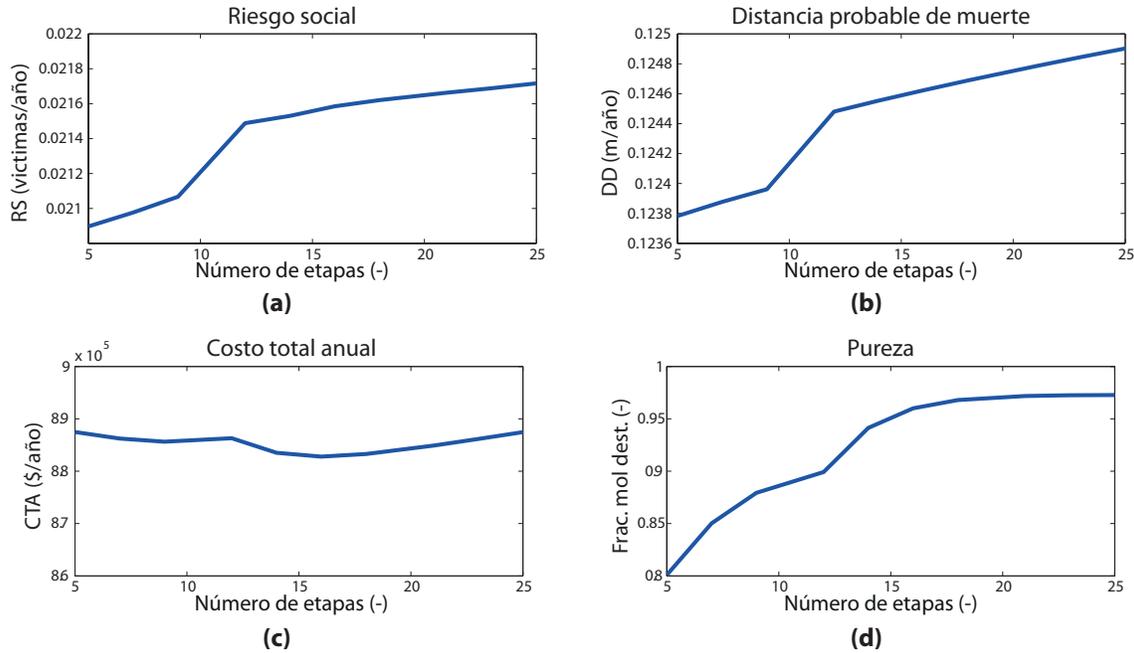
(a)



(b)

Figura 11 Consecuencias Variando Número de Etapas Caso Hidrocarburos

En la Figura 12, se puede ver que hay una variación considerable en la pureza del producto respecto al número de etapas (parte (d)), así como un menor impacto en el riesgo social (parte (a)), la distancia probable de muerte (parte (b)) y el costo total anual (parte (c)). Al igual que para la relación de reflujo, se puede concluir que el número de etapas se relaciona con el principio de minimización.



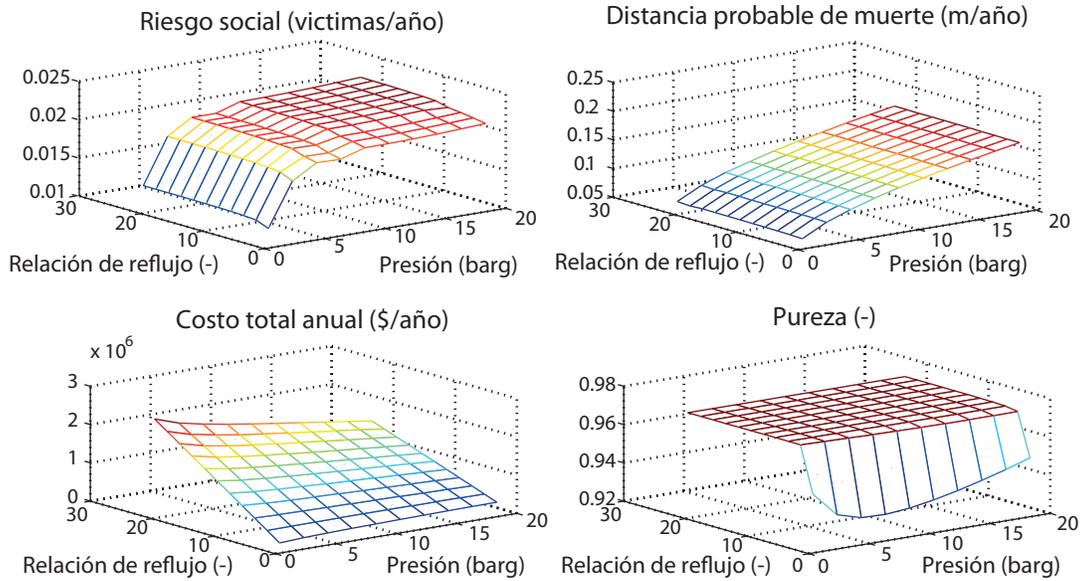
**Figura 12 Análisis de sensibilidad Número de Etapas Caso Hidrocarburos**

#### 2.4.1.4 Gráficas de Superficie

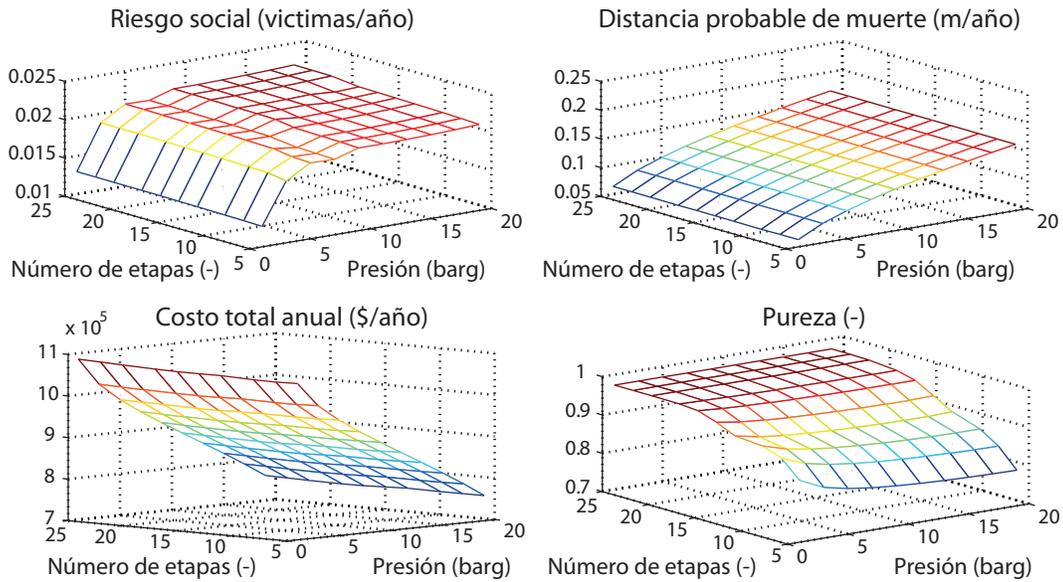
Las gráficas de superficie se usan para comparar el efecto del cambio de dos variables de diseño. De esta manera se puede identificar cuál de las variables tiene mayor impacto en los criterios.

La Figura 13 muestra los resultados de la comparación en pares de las variables de diseño. En la parte (a) se presenta la comparación entre presión y relación de reflujo. La parte (b) muestra la comparación de presión y número de etapas. Finalmente en la parte (c) se comparan la relación de reflujo y el número de etapas. De estas comparaciones se concluye que la presión tiene un mayor impacto en los dos índices de riesgo, seguido por la relación de reflujo. En términos económicos la variable de mayor impacto es la relación de reflujo, seguido por el número de etapas. En términos de pureza del producto la variable de mayor impacto es el número de etapas. Las variables de diseño se relacionan con los principios de seguridad de la siguiente forma: presión con atenuación y minimización, y el número de etapas y la relación de reflujo con el principio de minimización. Con esta relación se puede concluir que en términos de seguridad

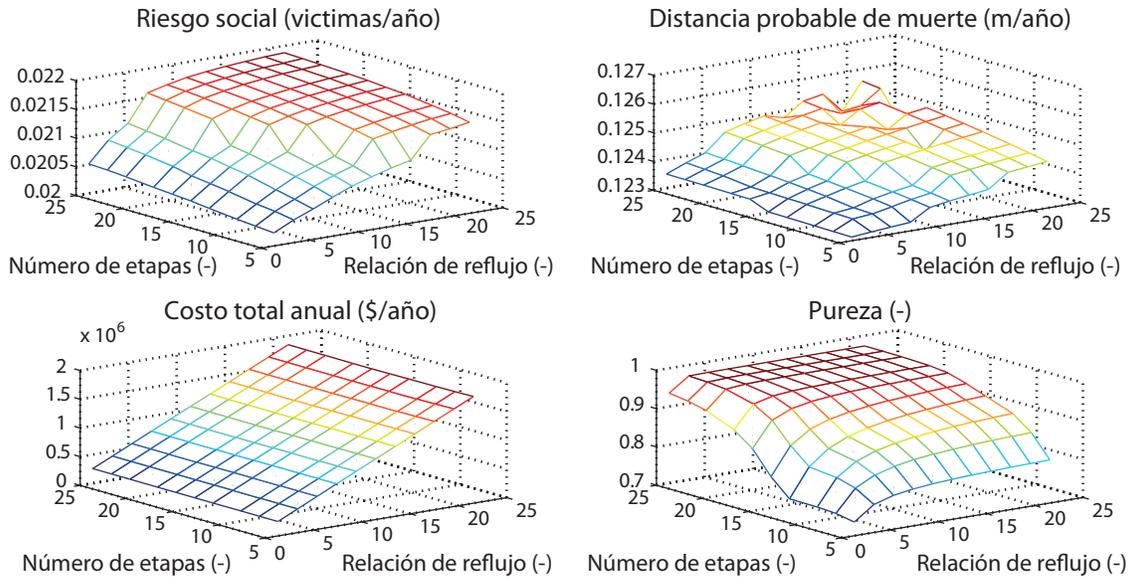
inherente el principio de mayor impacto en la administración de riesgo es el de atenuación.



(a)



(b)



(c)

Figura 13 Gráficas de Superficie Caso Hidrocarburos

### 2.4.2 Caso Aromáticos

Este caso consiste en la separación de benceno y tolueno con una alimentación de 15 kg/s que contiene 0.46 y 0.54 fracción masa respectivamente. La especificación de diseño es un producto de 5.85 kg/s con una fracción masa de al menos 0.97 de benceno. El diagrama del sistema de destilación se muestra en la Figura 14 y las propiedades físicas relevantes del benceno y tolueno en la

Tabla 3. A diferencia del caso de los hidrocarburos, los componentes en este caso son considerados tóxicos, tal que en caso de exposición por inhalación se presentarían efectos adversos a la salud, y dependiendo del tiempo y concentración incluso la muerte. En la

Tabla 3 se muestran los límites de inflamabilidad de los componentes. El intervalo de inflamabilidad del benceno es mayor, por lo que en los cálculos de consecuencias en escenarios inflamables se considerará el material liberado como benceno puro y en cálculos de toxicidad tolueno puro.

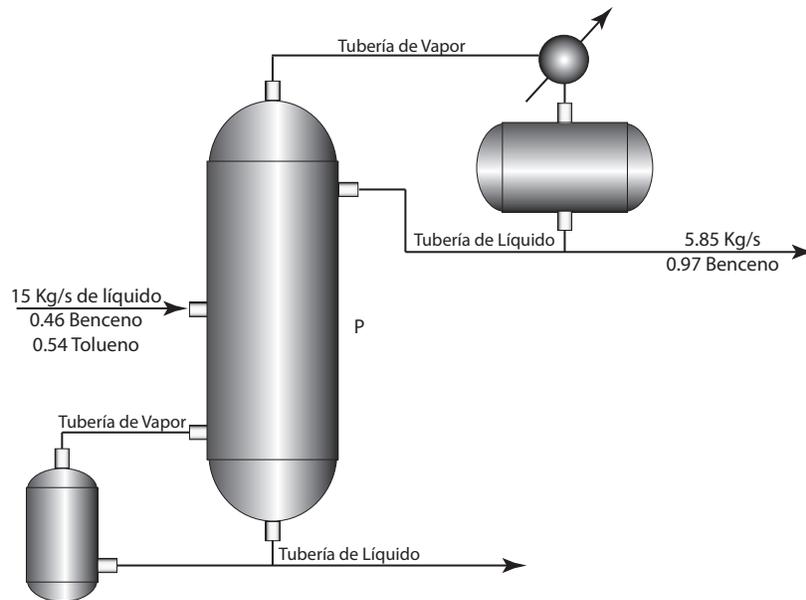


Figura 14 Diagrama de Flujo Caso Aromáticos

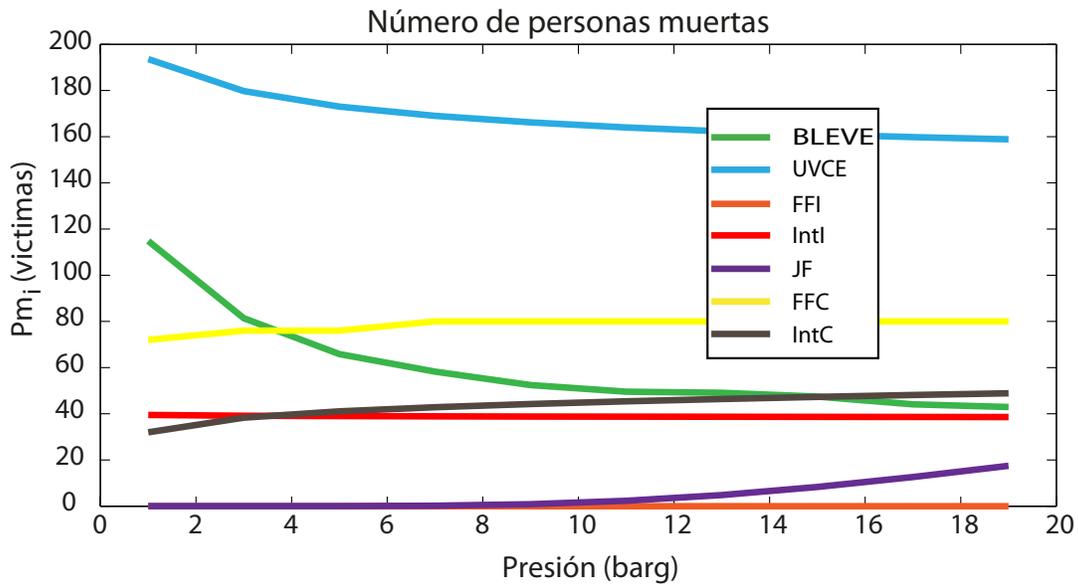
Tabla 3 Propiedades Físicas de los Componentes Caso Aromáticos

Propiedad	Benceno	Tolueno
Punto de ebullición °C	80.1	110.6
Peso molecular	78	92
Límite superior de inflamabilidad	7.1	6.7
Límite inferior de inflamabilidad	1.4	1.4
Concentración máxima PEL en ppm durante 10 min.	50	500
Calor de combustión en J/kg	4.19x10 <sup>7</sup>	4.25x10 <sup>7</sup>
Relación de calores específicos	1.41	1.37
Densidad del líquido en el punto de ebullición kg/m <sup>3</sup>	876.5	866.9
Calor de vaporización al punto de ebullición J/kg	3.9x10 <sup>5</sup>	3.6x10 <sup>5</sup>
Cp líquido J/kg-K	1.72x10 <sup>3</sup>	1.68x10 <sup>3</sup>
Densidad de la mezcla vapor-aire a 20 °C kg/m <sup>3</sup>	1.2	1.01

La distribución de planta usada en el análisis de consecuencias es la misma que en el caso anterior (ver Figura 6). Dado que los materiales son tóxicos, el análisis de frecuencias obtuvo siete posibles incidentes catastróficos (ver Apéndice A). Los incidentes derivados de una fuga instantánea son BLEVE, UVCE, FFI e Intl. Los incidentes debidos a una liberación continua son JF, FFC e IntC.

### 2.4.2.1 Presión

El intervalo de análisis para la presión fue de 1 a 19 bar. La Figura 15 muestra la sensibilidad de las consecuencias, en la parte (b) la distancia de afectación y parte (a) el número de víctimas. La distancia reportada para los incidentes de intoxicación son las distancias a la que la nube no es peligrosa; es decir, la concentración de la nube es cero. En la Figura 15 se puede ver que los índices de los incidentes presentan un comportamiento similar al del caso de hidrocarburos, en donde los incidentes provenientes de una liberación continua se ven afectados de forma creciente y los incidentes provenientes de una fuga instantánea de manera decreciente. Las distancias de afectación de una Intl son significativamente mayores a las distancias de los otros seis incidentes. Sin embargo, el número de víctimas es menor que para otros incidentes, lo cual se atribuye al tiempo de exposición de la zona de riesgo a la nube toxica.



(a)

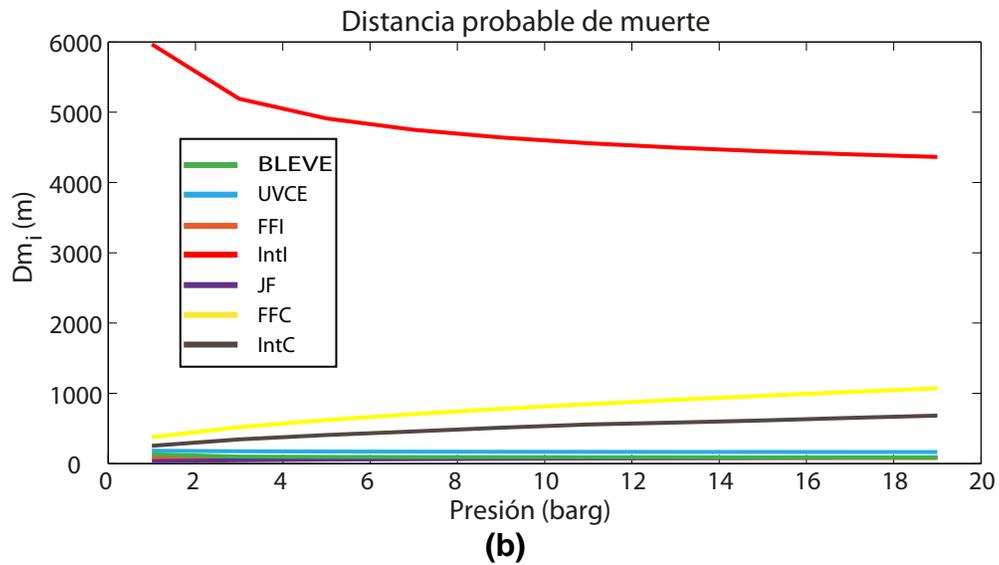


Figura 15 Consecuencias Variando Presión Caso Aromáticos

Las gráficas de índices de riesgo visibles en la parte superior de la Figura 16 muestran la importancia de la presión, pues el riesgo puede elevarse de aproximadamente 0.0228 víctimas/año a 0.026 víctimas/año y de 0.12 a 0.34 m/año para la distancia probable de muerte. El costo total anual para este caso se incrementa con el incremento de la presión. La pureza se ve afectada en el orden de centésimas.

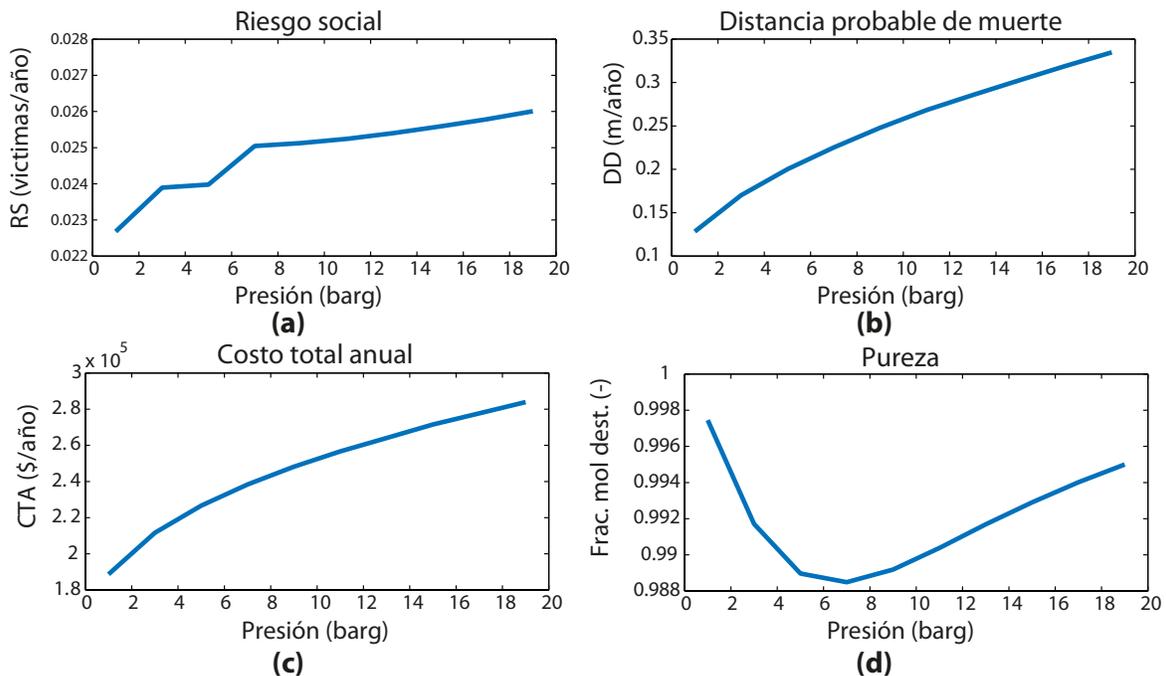


Figura 16 Análisis de Sensibilidad Presión Caso Aromáticos

### 2.4.2.2 Relación de Reflujo

El intervalo de variación para la relación de reflujo fue de 1.57- 29.88 en base molar. La Figura 17 muestra los resultados del análisis de sensibilidad para los incidentes catastróficos. Las tendencias son congruentes con los resultados obtenidos en el caso anterior. Los incidentes provenientes de una liberación instantánea son sensibles a la relación de reflujo, y los incidentes provocados tras una liberación continua no muestran impacto. La distancia de afectación debido a intoxicación por una liberación instantánea es mucho mayor a las distancias del resto de los incidentes.

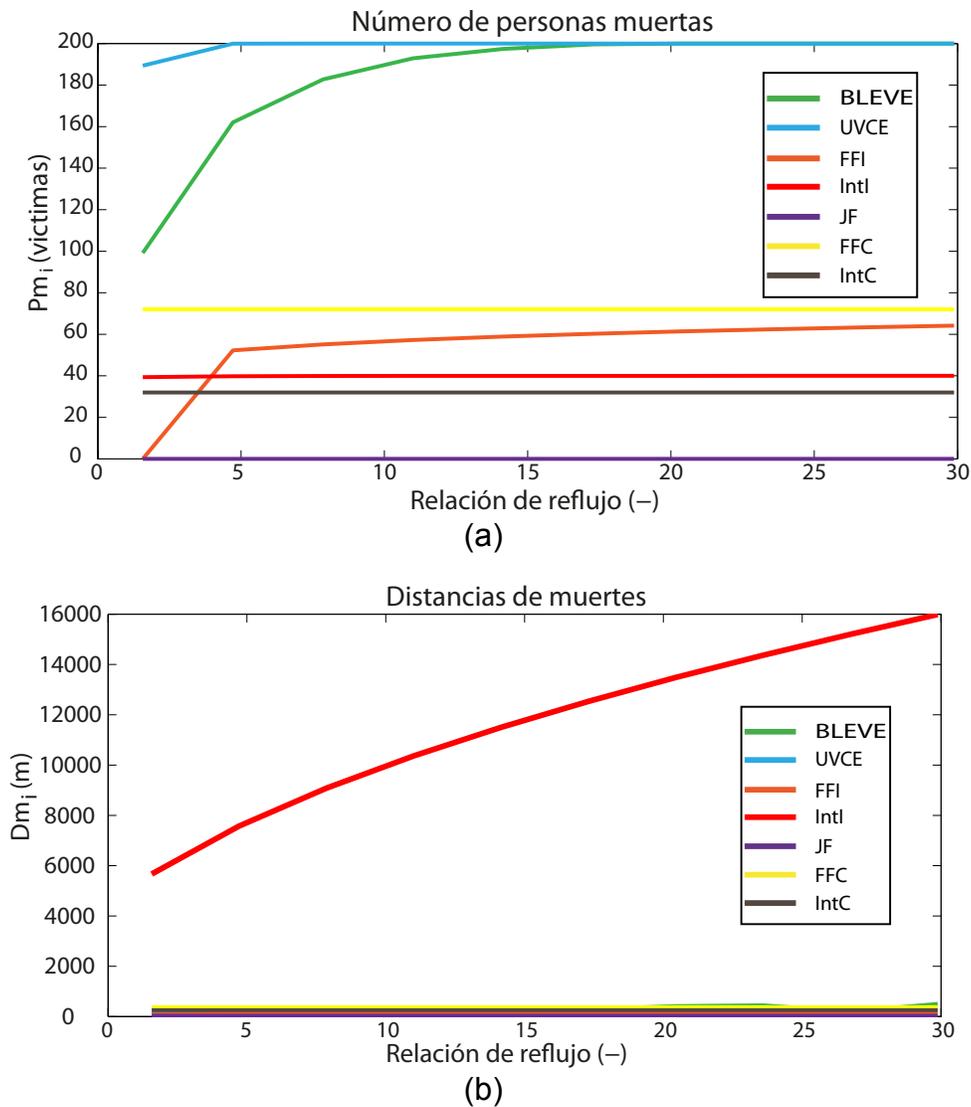


Figura 17 Consecuencias Variando Relación de Reflujo Caso Aromáticos

La Figura 18 muestra el comportamiento de los criterios respecto a la relación de reflujo: (a) riesgo social, (b) distancia probable de muerte, (c) costo total anual y (d) pureza del producto. La variación en el reflujo deriva en cambios del costo total anual desde  $\$ 2 \times 10^5/\text{año}$  a  $\$ 11 \times 10^5/\text{año}$ . En cuanto al riesgo social, se puede observar que a valores pequeños de reflujo se tiene una tendencia clara de incremento para después estabilizarse.

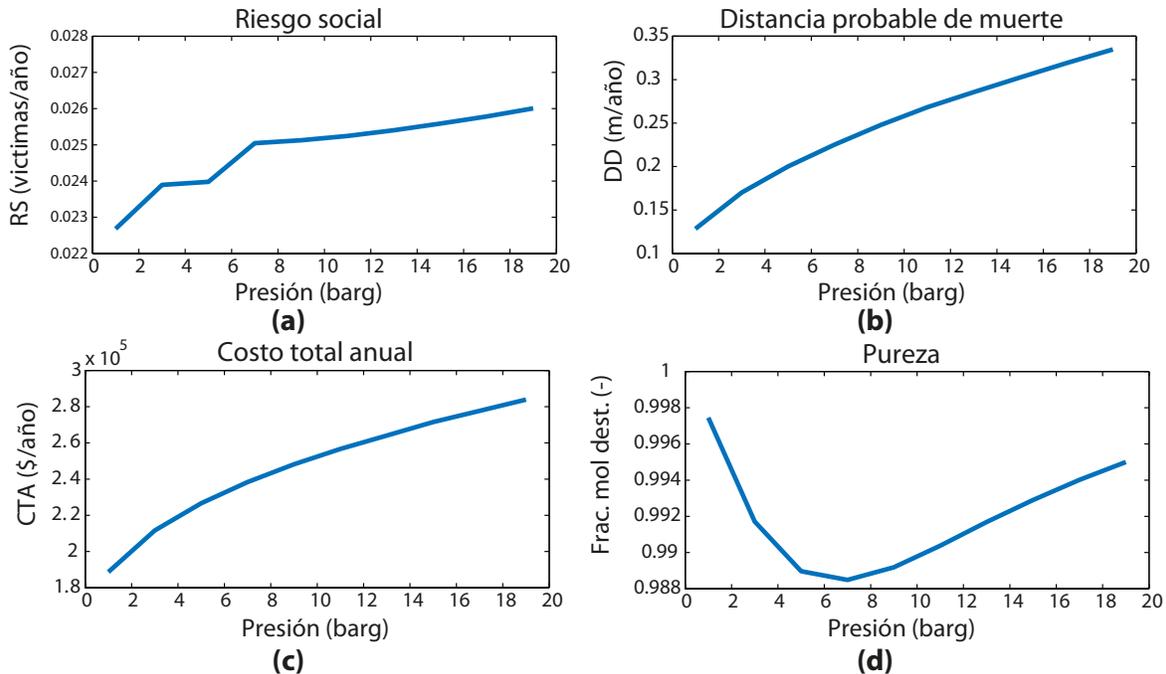
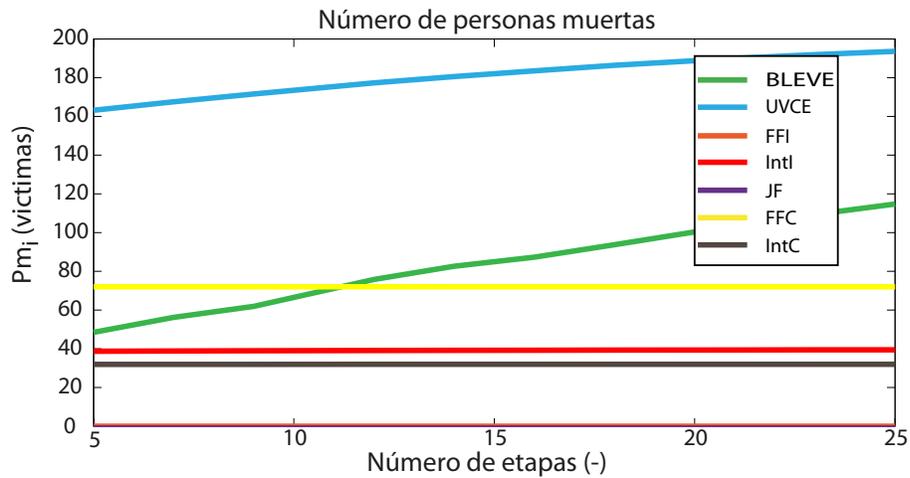


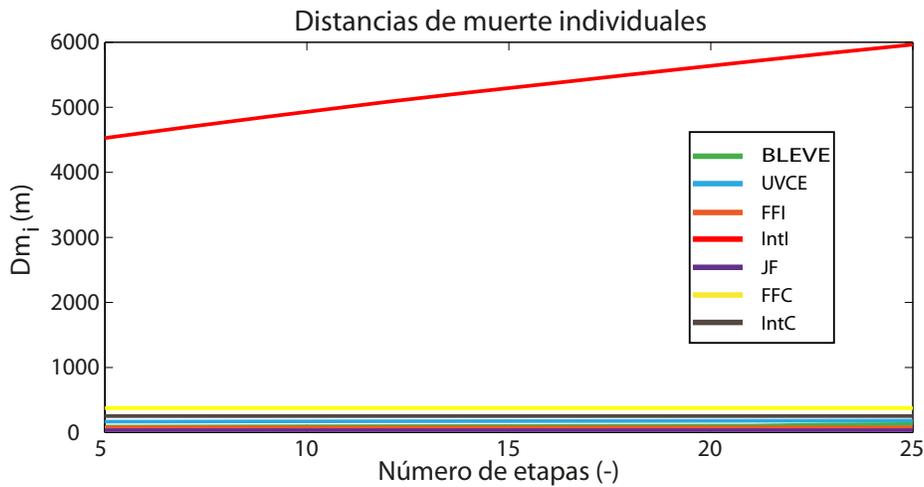
Figura 18 Análisis de Sensibilidad Relación de Reflujo Caso Aromáticos

### 2.4.2.3 Número de Etapas

El intervalo de la variación del número de etapas analizado es de 5 a 25 etapas y la etapa de alimentación se considera a la mitad de la columna. En la Figura 19 se muestra cómo los incidentes producto de una liberación instantánea son afectados por el número de etapas, y las consecuencias de los incidentes provenientes de una liberación continua no se ven afectadas por el cambio del número de etapas. Comparando estos resultados con los resultados de las otras variables, puede observarse que con la variación del número de etapas se obtiene el menor número de muertes, lo cual indica que el número de etapas es una variable de menor impacto para las consecuencias.



(a)



(b)

Figura 19 Consecuencias Variando Número de Etapas Caso Aromáticos

La Figura 20 muestra los resultados del análisis de sensibilidad de los criterios variando el número de etapas: (a) riesgo social, (b) distancia probable de muerte, (c) costo total anual y (d) pureza del producto. Se puede observar de este gráfico que el intervalo de la pureza en cuanto a las otras variables es mucho mayor, por lo que se puede concluir que la pureza del producto es más sensible a esta variable. El CTA se ve afectado levemente por el cambio del número de etapas, al igual que los índices de riesgo.

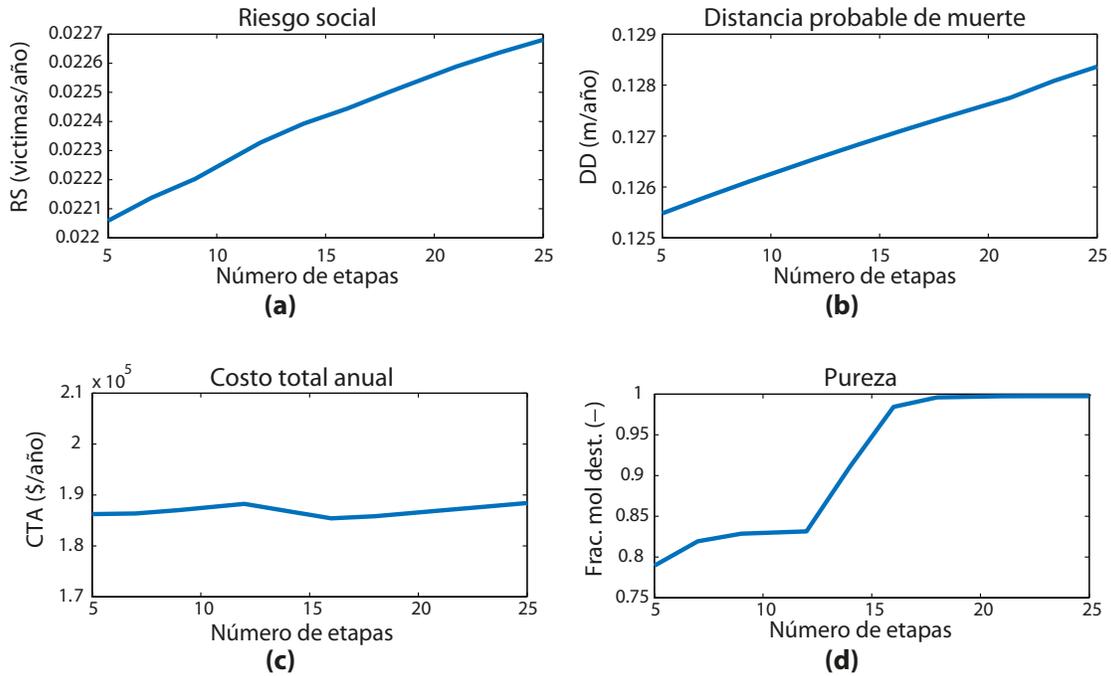
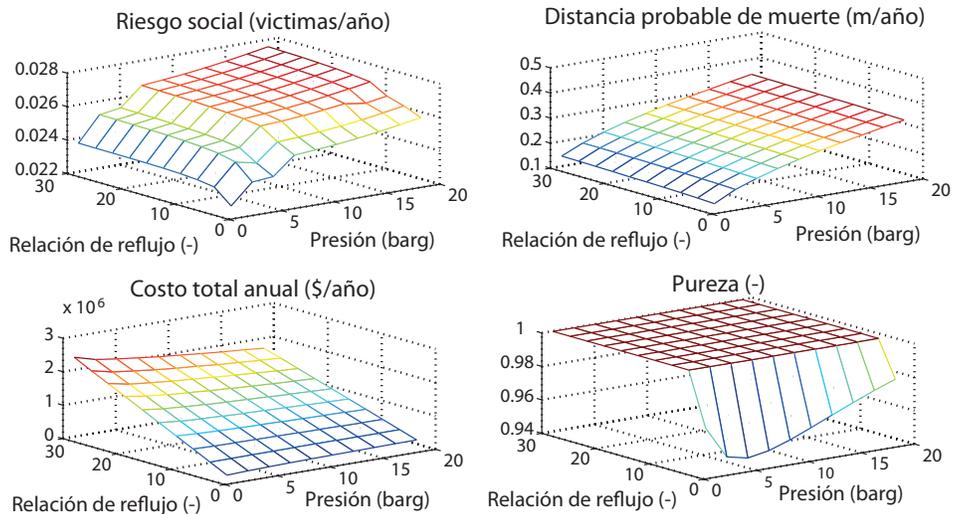


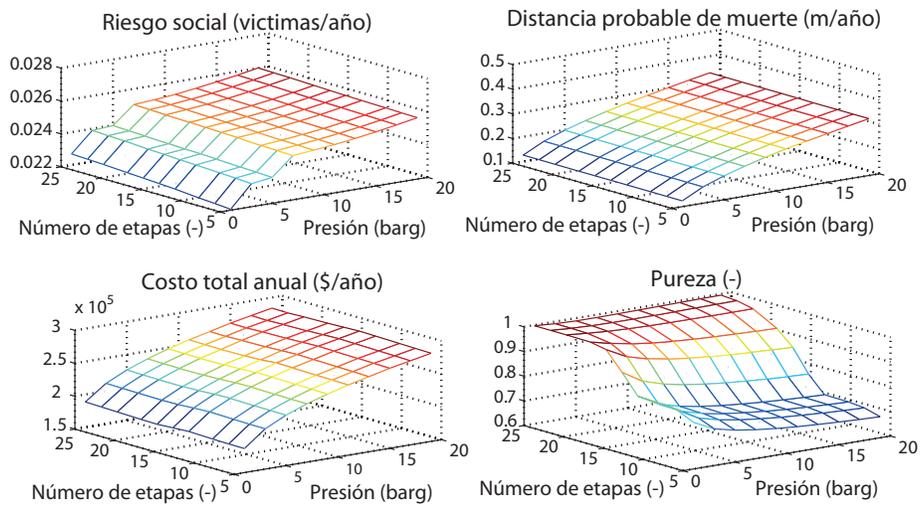
Figura 20 Análisis de Sensibilidad Número de Etapas Caso Aromáticos

#### 2.4.2.4 Gráficas de Superficies

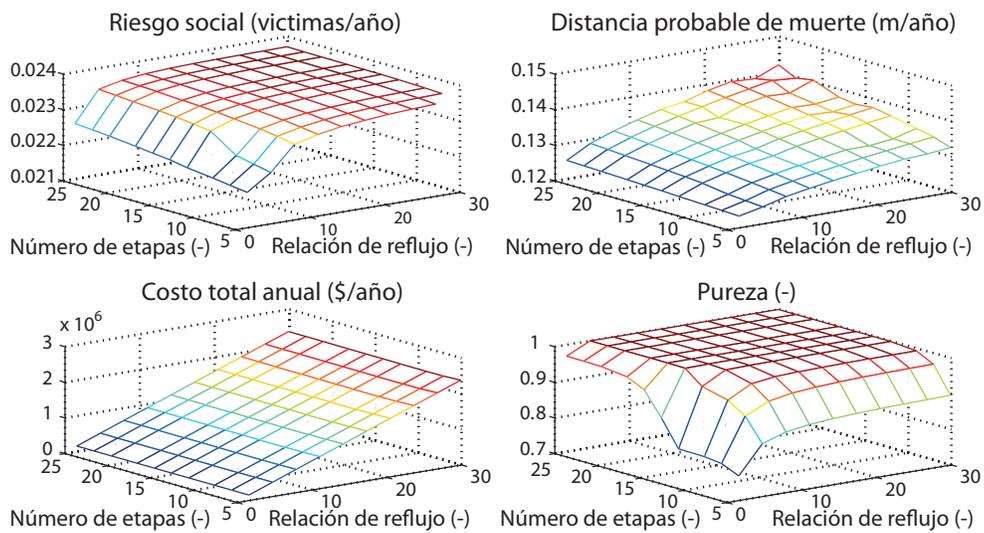
Las gráficas de superficie para la separación de la mezcla de aromáticos se presentan en la Figura 21. Comparando el efecto en los criterios al cambio de las variables, se concluye que la presión juega un papel importante con respecto al riesgo social y la distancia probable de muerte. El número de etapas de equilibrio tiene importante impacto con respecto a la pureza y un menor impacto tanto en el costo como en el riesgo. Al igual que en el caso de los hidrocarburos, se puede concluir que el principio de atenuación relacionado con la presión tiene un mayor impacto en la seguridad inherente del diseño de sistemas de destilación simple.



(a)



(b)



(c)

Figura 21 Gráficas de Superficie Caso Aromáticos

## 2.5 Sumario

En este capítulo se presentó una metodología para el análisis de la implementación de seguridad inherente y reducción de riesgo en el diseño de sistemas simples de destilación. Primero se analizó en la literatura trabajos donde se considera la seguridad en sistemas de destilación desde diferentes enfoques identificando la ausencia de investigación de seguridad inherente desde el punto de vista del diseño. Después se presentó el análisis cuantitativo de riesgo, el cual incluye el modelo de análisis de consecuencias, la definición de los índices de riesgo y el algoritmo del cálculo. Finalmente se presentaron dos casos de estudio en los que se aplicó el análisis de sensibilidad monitoreando los dos índices de riesgo, el costo y la pureza del destilado. Los casos de estudio fueron una mezcla de hidrocarburos y una mezcla de aromáticos, la primera con alto riesgo de inflamabilidad y la segunda de toxicidad.

De los resultados obtenidos en los casos de estudio, se concluye que el principio de atenuación tiene prioridad sobre el principio de minimización en el diseño inherentemente más seguro de sistemas de destilación para los casos inflamables y tóxicos. Además, se identificó que la presión de diseño tiene relación con los principios principio de atenuación y minimización, mientras que al número de etapas y la relación de reflujo con el principio de minimización. Inicialmente la propuesta era relacionar la presión de diseño al principio de atenuación. Sin embargo, los resultados muestran que el cambio en la presión de diseño afecta al tamaño del equipo, por lo que el principio de minimización también es afectado por la presión.

Los casos presentados para analizar el impacto y la importancia de las variables de diseño en la seguridad de sistemas de destilación poseen diferentes niveles de peligrosidad. El caso de hidrocarburos, con alto riesgo de inflamabilidad, permite notar la importancia de análisis de riesgo completo, especialmente en las cercanías del equipo. Se puede concluir que los peores escenarios basados en riesgo son los incidentes relacionados con fugas continuas, ya que aunque las consecuencias son menores sus probabilidades de ocurrencia son altas, lo que resulta en un mayor riesgo. Por otro lado, en el caso de aromáticos tóxicos las consecuencias de intoxicación son distancias

considerablemente largas, lo que se traduce en una mayor afectación de la población habitando esas áreas.

# Capítulo 3

## Destilación extractiva y selección de solventes: Sustitución

---

### 3.1 Introducción

La destilación extractiva es un tipo de destilación compleja donde la separación de mezclas no ideales o de difícil separación se lleva a cabo por medio de la adición de un nuevo componente. El nuevo componente interacciona modificando las volatilidades relativas del comportamiento binario, lo que facilita la separación. Este nuevo componente adicionado es generalmente un solvente comercial. La selección del solvente en este tipo de sistemas es una de las decisiones más importante y difíciles, ya que varios criterios deben ser considerados en la toma de la decisión.

### 3.2 Selección de Solventes

La búsqueda de solventes candidatos para una separación dada es un reto en el diseño de procesos y puede llevarse a cabo utilizando diferentes criterios. Por ejemplo, Luyben y Chien (2011) proponen en su libro un procedimiento de selección para solventes basado en curvas de isovolatilidad, equivolatilidad y diagramas binarios de equilibrio vapor líquido. Este procedimiento es rápido y evalúa a los solventes antes del diseño del equipo.

Otro enfoque fue el propuesto por Kossack et al. (2008), quienes desarrollaron una estructura para la selección de solventes basada en propiedades acoplada a un método de optimización para el diseño del proceso. Estos trabajos son ejemplo de los esfuerzos para desarrollar metodologías para selección de solventes. Sin embargo, un factor relevante como lo es la seguridad típicamente se considera de forma inapropiada o nula, a pesar de la relación de la seguridad y el uso y selección de solventes.

La base de datos Hazardous Substances Emergency Events Surveillance (HSEES) es una colección de información de incidentes de emergencia debido a la liberación de algún químico dentro de 14 estados de USA. En el periodo de 1996-2004, dentro de esta base de datos, se reportaron 9 incidentes donde hubo liberación de solventes (Surveillance, 2009). En estos 9 incidentes 14 personas perdieron la vida dentro de las 72 horas siguientes a liberación del solvente, revelando que los solventes son un riesgo latente para la industria química y la sociedad (ver Figura 22). De hecho, debido a la limitación de la base de datos es probable que haya mayor número de incidentes relacionados con solventes, y por lo tanto mayores consecuencias a las ya mencionadas.

Atacando a este punto, el trabajo pionero de Patel et al. (2010) propone una metodología de selección de solventes basada en propiedades de seguridad usando diseño molecular asistido por computadora (CAMD) para encontrar candidatos más seguros para un proceso de extracción líquido-líquido. Una limitante de este trabajo es que no se realiza la optimización del diseño.

Los sistemas de destilación extractiva tienen gran potencial de reducción de riesgo debido al principio de sustitución de seguridad inherente. La selección del solvente se relaciona al principio de sustitución, pero es importante hacer un análisis profundo al respecto, ya que un solvente con propiedades de seguridad mejores no asegura un diseño inherentemente más seguro. Un análisis de los requerimientos de masa y las condiciones de operación del equipo utilizando el solvente candidato es necesario para aplicar efectivamente el principio de seguridad inherente.

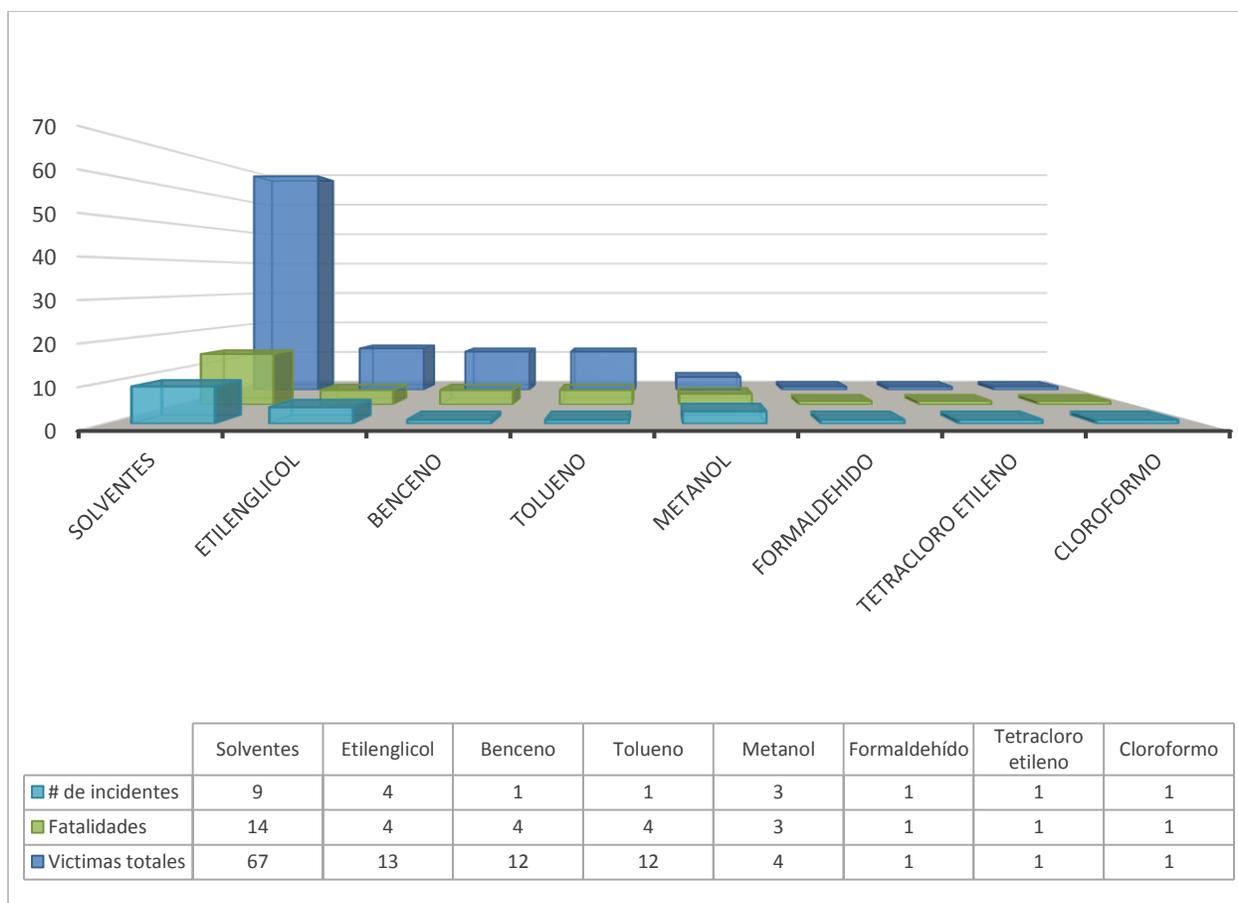


Figura 22 Incidentes con Solventes en la Base de Datos HSEES

### 3.3 Enfoque Propuesto

El enfoque para la selección de solventes fue desarrollado para encontrar los mejores compromisos de dos criterios importantes, costo y seguridad, en la optimización del diseño de sistemas de destilación extractiva. La Figura 23 muestra el esquema del enfoque propuesto. El enfoque consta de dos partes principales, la pre-selección del solvente y la optimización del diseño. En la etapa de pre-selección se encuentran candidatos inherentemente más seguros usando la herramienta ProCAMD dentro del software ICAS. El análisis de propiedades de seguridad permite identificar los candidatos con potencial en términos de seguridad. La etapa de optimización del diseño se hizo usando algoritmos genéticos implementado en MATLAB, y acoplado con las simulaciones rigurosas en ASPEN Plus, considerando como objetivos el costo total anual

y la distancia probable de muerte. Los principios de moderación y minimización son aplicados en esta parte. Al final la aplicación efectiva del principio de sustitución deberá contemplar un análisis de propiedades de seguridad y el comportamiento del solvente dentro del proceso. Finalmente el diseño de sistemas de destilación extractivo será inherentemente más seguro.

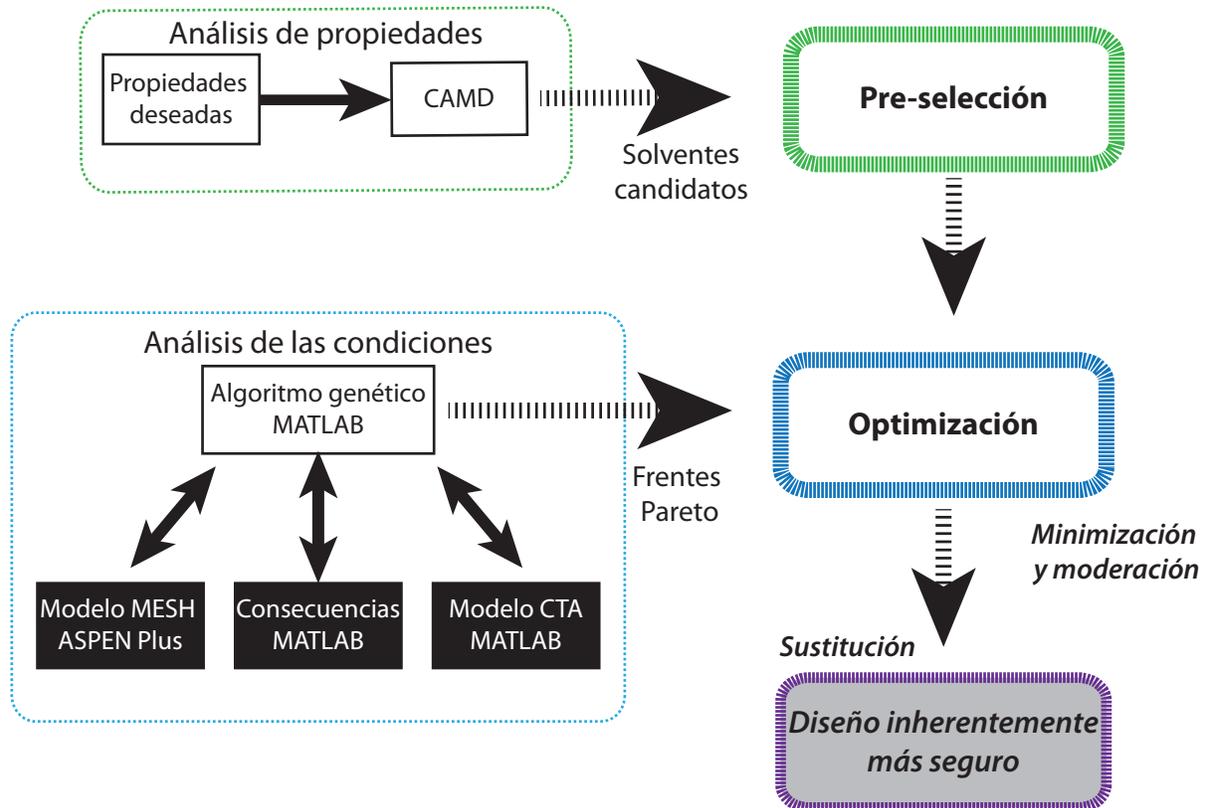


Figura 23 Enfoque para la Selección de Solventes en Sistemas Óptimos De Destilación Extractiva

### 3.3.1 Pre-selección

El objetivo de la preselección es encontrar solventes que sean inherentemente más seguros. Para esto, los candidatos deben cumplir con valores específicos de las propiedades de seguridad que aseguren que no son considerados como materiales peligrosos. Una herramienta para encontrar solventes con ciertas características deseadas es ProCAMD dentro del software ICAS.

ICAS (Integrated computer aided system) es un software desarrollado por el grupo del Prof. Gani en la Universidad Técnica de Dinamarca. ICAS fue desarrollado para ayudar en los problemas de síntesis de procesos. Una de las herramientas con las que cuenta el software es ProCAMD. ProCAMD es una herramienta para la selección de solventes mediante diseño molecular. ProCAMD tiene un conjunto de propiedades al que el usuario puede asignar valores deseados. Las propiedades dentro de ProCAMD son estimadas usando el método de contribución de grupos.

Las propiedades de seguridad seleccionadas en ProCAMD son el punto flash y el  $LC_{50}$  relacionada al coeficiente de partición octanol/agua. El coeficiente de partición octanol/agua es una medida de la relación de solubilidad del material en dos fases inmiscibles (orgánica/acuosa). El coeficiente de partición está relacionado con la toxicidad del componente a través de la concentración letal ( $LC_{50}$ ) y puede ser calculado usando el método de contribución de grupos (Marrero y Gani, 2002; Veith, 1983). El punto flash está relacionado con la inflamabilidad ya que es la temperatura más baja a la que el material se evapora y forma una mezcla combustible con el aire. Para no ser considerada como peligrosa, una sustancia debe tener un punto flash mayor a 300-330 K y un  $LC_{50}$  mayor a 2 mg/lit (Hassim y Hurme, 2010; Heikkilä et al., 1996; Patel et al., 2010). Existen otras propiedades de seguridad importantes como la reactividad o  $LD_{50}$  pero para los intereses del trabajo el  $LC_{50}$  y el punto flash representan los peligros más probables.

Adicionalmente, existen propiedades relativas al desempeño en el proceso que se especificaron. Una de ellas es que el solvente tenga un punto de ebullición mayor al punto de ebullición del componente pesado dentro de la mezcla a separar ( $T_b^{solvente} > T_b^{pesado}$ ). También se especifica que no haya formación de nuevos azeótropos con ninguno de los componentes dentro de la mezcla.

ProCAMD obtiene un conjunto de potenciales solventes de los cuales se seleccionarán aquellos con mayor potencial para ser analizados en la siguiente etapa de optimización del diseño.

### 3.3.2 Aplicación de la Metodología

El grupo selecto de candidatos se analiza para encontrar los diseños óptimos que tienen el mejor compromiso entre los dos criterios. Es importante recordar que la sustitución de un componente por otro inherentemente más seguro no garantiza que el proceso globalmente sea más seguro, por lo que es necesario analizar el comportamiento del sistema utilizando los candidatos para asegurar que el diseño sea globalmente más seguro.

Los dos objetivos de la optimización multi-objetivo son el costo total anual (CTA) y la distancia probable de muerte DD. En este caso no usaremos el riesgo social porque ese índice requiere de una distribución de planta específica, la cual no está disponible en etapas iniciales del diseño. Además, no existen heurísticas sobre valores seguros de la distancia probable de muerte, por lo que el modelo de optimización no puede ser planteado con una restricción adicional para el nivel de la distancia probable de muerte.

Las variables de diseño a optimizar son la presión, el número de etapas totales, las etapas de alimentación para ambas columnas, y el flujo del solvente y su etapa de alimentación. El diagrama de flujo del sistema de destilación analizado se muestra en la Figura 24.

El algoritmo genético incluido dentro de MATLAB es utilizado para encontrar el diseño óptimo. Los algoritmos genéticos son técnicas de optimización libres de derivadas, las cuales han mostrado ser particularmente útiles cuando el modelo es altamente no lineal o presenta problemas de convergencia (Conn et al., 2009; Rios y Sahinidis, 2013).

El modelo de optimización funciona con tres subrutinas trabajando como cajas negras dentro del algoritmo (ver Figura 23). La primera caja negra es una subrutina donde los cálculos para la obtención de la distancia probable de muerte son realizados siguiendo el modelo del análisis de consecuencias. La segunda caja negra es el modelo MESH, que se lleva a cabo en ASPEN Plus y está acoplado a MATLAB donde los resultados de tamaño de equipo y requerimientos de energía son obtenidos. La tercera es el cálculo del costo total anual siguiendo la formulación de Luyben (2013).

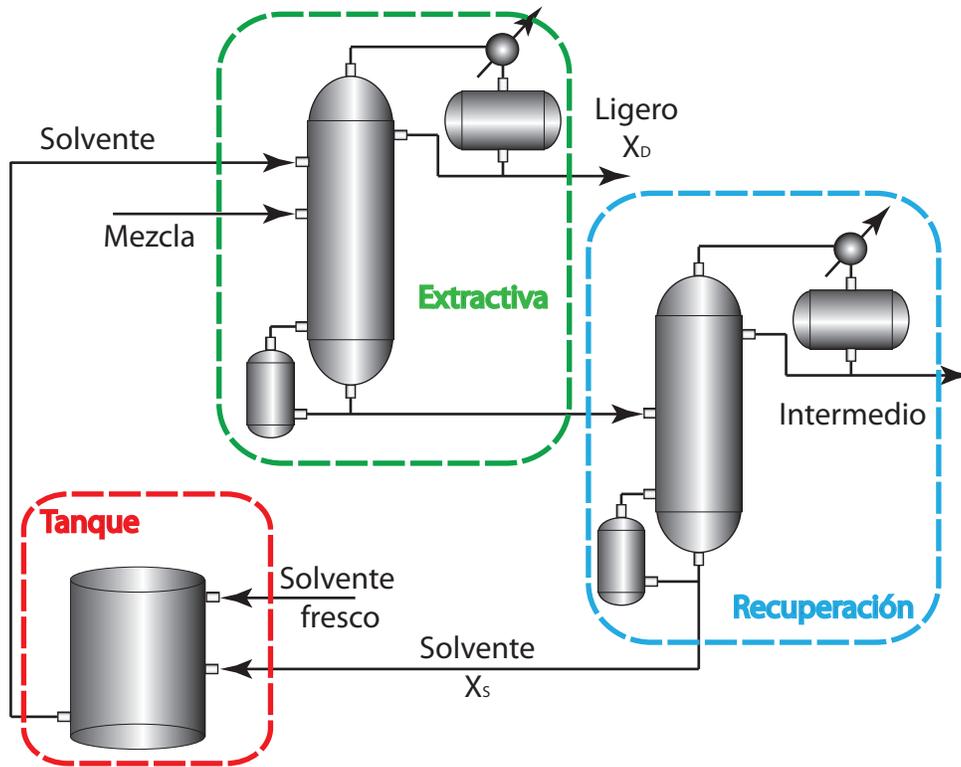


Figura 24 Diagrama de Flujo del Sistema de Destilación Extractiva

### 3.3.2.1 Subrutina DD

Esta subrutina calcula la distancia probable de muerte a través de un análisis cuantitativo de riesgo. El solvente es considerado como el material peligroso y se considera como componente puro en los cálculos. Para el sistema de destilación extractiva se consideran 3 unidades de riesgo, que son la columna extractiva, la columna de recuperación y el tanque de almacenamiento.

En la primera parte, el análisis de frecuencias, por simplicidad se supone que el análisis de frecuencia desarrollado en el Apéndice A para sistema de destilación simple aplica igualmente para las dos unidades de destilación. Para la unidad tanque de almacenamiento se supone que los árboles de falla tienen una estructura diferente debido a que la unidad sólo tiene conexiones de tuberías medianas y las frecuencias de falla se asignaron como el doble respecto a las del sistema de destilación (ver Apéndice A).

En la segunda parte, el análisis de consecuencias, se supone que el modelo presentado en el capítulo 2 aplica de igual forma para los dos sistemas de destilación. El análisis de consecuencias para la unidad tanque de almacenamiento también sigue el modelo del capítulo anterior pero cambia únicamente en la parte del modelo de la liberación instantánea tal que la Ecuación (2) se sustituye por la Ecuación (12). La cantidad de masa liberada del tanque de almacenamiento se calcula a través del volumen del tanque,  $V_{tanque}$ , la densidad, y el nivel del solvente en el tanque,  $N_{tanque}$ , (ver Ecuación (12)). Las dimensiones del tanque de almacenamiento se consideran parámetros dentro del modelo de optimización.

$$\left. \begin{aligned} V_{tanque} &= \pi * H_{tanque} * \frac{D_{tanque}^2}{4} \\ m_{tanque} &= V_{tanque} * N_{tanque} * \rho \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

La distancia probable de muerte será un promedio de las distancias de muerte de todos los incidentes individuales para todas las unidades. Las distancias probables de muerte representan la distancia a la que hay un riesgo de muerte del 50%. Así, se sustituye el porcentaje de daño en el modelo Probit igual al 50% ( $P = 50$  en la Ecuación (9)), obteniendo el valor de la variable característica  $V$ . La cantidad de material liberado se calcula con las Ecuaciones (1), (2) y (12). Las distancias probables de los incidentes BLEVE, UVCE, JF, Intl e IntC son calculadas con los modelos de caracterización Ecuaciones (5), (6), (7) y (8). Para el flash fire se calcula la distancia a la que la concentración es igual al límite inferior de inflamabilidad Ecuaciones (3) y (4). La subrutina usa la Ecuación (11) para calcular el valor de la distancia probable de muerte de cada unidad. La distancia probable de muerte total es la suma de las tres unidades (ver Ecuación (13)).

$$DD = \sum_j DD_j \quad (13)$$

### 3.3.2.2 Subrutina de simulación en ASPEN Plus

La Figura 24 muestra el diagrama de flujo para el sistema de destilación extractiva. En ASPEN Plus, la corriente de solvente recirculada tiene una especificación de diseño para asegurar que el flujo y pureza de entrada a la columna extractiva sean iguales. Además, hay una especificación de diseño para la pureza del producto del domo en la columna extractiva. En ambas especificaciones de diseño la relación de reflujo es la variable de diseño. La información de entrada necesaria para la subrutina son los valores asignados a las ocho variables de optimización por el algoritmo genético. Entonces, los valores son asignados en la simulación pre-arreglada en ASPEN Plus y los resultados de la simulación son enviados a la subrutina en MATLAB. La subrutina obtiene como resultado las dimensiones del equipo y los requerimientos energéticos, y los comparte con el algoritmo de optimización.

### 3.3.2.3 Subrutina CTA

Se implementaron las ecuaciones económicas propuestas por Luyben (2013) para sistemas de destilación extractiva en la subrutina para el cálculo del costo total anual. El modelo para el cálculo del CTA incluye costos de capital y energía. El modelo económico considera una longitud de las columnas igual al número de etapas con 2 ft de espaciamiento y un 20% extra. Los coeficientes de transferencia de energía son iguales a 0.852 y 0.568 kW/K-m<sup>2</sup> para los reboilers y los condensadores respectivamente. El costo del tanque de almacenamiento es considerado como un recipiente de proceso de tamaño fijo. El periodo de retorno de la inversión se fija en 3 años. El costo del vapor es \$4.7/KJ. La Tabla 4 muestra el modelo resumido para el cálculo. El CTA no incluye el costo del solvente porque se supone que no hay pérdidas significativas dentro del proceso.

Tabla 4 Parámetros y Modelo del Costo Total Anual

Recipiente (diámetro y altura en metros)
Capital = 17,640 (D) <sup>1.066</sup> (L) <sup>0.802</sup>
Condensadores (área en m <sup>2</sup> )
Capital = 7296 (área) <sup>0.65</sup>
Reboilers (área en m <sup>2</sup> ):
Capital = 7296(área) <sup>0.65</sup>
$CTA = \frac{capital}{periodo\ de\ retorno} + costo\ de\ energía$

### 3.3.2.4 Algoritmo de la optimización

La Ecuación (14) muestra el modelo de la optimización. El modelo de optimización es la minimización del costo total anual y de la distancia promedio de muerte, sujeto a restricciones del equipo, el modelo MESH, el modelo de la distancia promedio de muerte, el modelo del costo total anual y los límites de las variables de optimización.

$$\begin{aligned}
 & \min(CTA, DD) \\
 & \quad st. \\
 & F_{S_e} - NT_e \leq -1 \\
 & SS_e - F_{S_e} \leq -1 \\
 & F_{S_r} - NT_r \leq -1 \quad (14) \\
 & \text{Modelo } DD; f(x) = 0 \\
 & \text{Modelo } MESH; g(x) = 0 \\
 & \text{Modelo } CTA; h(x) = 0 \\
 & x^L \leq x \leq x^U
 \end{aligned}$$

Donde  $x$  es el conjunto de variables a optimizar,  $F_{S_e}$ ,  $NT_e$ , and  $SS_e$ , son las etapas de alimentación de la mezcla, el número total de etapas y la etapa de alimentación del solvente para la columna extractiva.  $F_{S_r}$ , and  $NT_r$  son la etapa de alimentación y el número total de etapas de la columna de recuperación. El modelo  $DD$  se procesa en la subrutina  $DD$ , el modelo  $MESH$  en la subrutina de simulación de ASPEN Plus y el modelo  $CTA$  en la subrutina  $CTA$ .

Para la optimización multi-objetivo, se usa el método  $\epsilon$ -épsilon. El primer paso es minimizar el objetivo  $CTA$  libre de restricciones de  $DD$ . Después, la  $DD$  es minimizada sin restricciones de  $CTA$ . Estas dos minimizaciones establecen el intervalo de la  $DD$  en

la curva Pareto ( $\varepsilon^{min} \leq DD_{aver} \leq \varepsilon^{max}$ ). Finalmente una serie de optimizaciones se llevan a cabo minimizando el CTA sujeto a diferentes niveles de distancia promedio de muerte dentro de ese intervalo ( $DD \leq \varepsilon$ ), además de las restricciones mostradas en la Ecuación (13).

### **3.4 Caso de estudio**

Se analiza en esta sección el caso de la purificación de bio-etanol anhidro. En estos días la producción de bio-etanol se ha incrementado debido a su adición a la gasolina como combustible de motores de autos. La separación es una etapa clave, ya que representa una alta proporción del requerimiento energético del proceso. Después de un proceso de concentración mediante destilación ordinaria, la separación usando destilación extractiva es necesaria debido a que la mezcla presenta un punto azeótropo.

Para ejemplificar el enfoque propuesto se analiza una corriente con un flujo de 100 kmol/hr a una fracción mol de 0.8 de etanol como mezcla problema. La mezcla etanol-agua se separa a una alta pureza para que las máquinas de combustión interna sean eficientes sin necesidad de cambios estructurales. La especificación de pureza para el etanol es 0.96847 base molar. Dos solventes comunes para este proceso son el etilenglicol y la dimetilformamida, que fueron utilizados como punto de comparación.

Se usó el enfoque propuesto para encontrar solventes candidatos del proceso con potencial en términos de seguridad y económicos. Los resultados obtenidos se presentan en dos partes. En la primera parte se presentan los resultados de la etapa de pre-selección del solvente y en la segunda parte los resultados de la optimización multi-objetivo del diseño.

#### **3.4.1 Pre-selección**

Las especificaciones de las propiedades en la herramienta ProCAMD cumplen con las reglas para que los componentes no sean considerados peligrosos. La especificación para el punto de ebullición se fijó en mayor a la ebullición del agua ( $T_b < 100^\circ\text{C}$ ). El punto

flash se fijó mayor a  $80^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{FP}} > 353 \text{ K}$ ) y el  $\text{LC}_{50}$  mayor a  $2 \text{ mg/lit}$  traducido al coeficiente octanol/agua ( $\log K_{\text{ow}} > 3$ ). Además se especificó que no exista formación de nuevos azeótropos.

ProCAMD diseñó 282 componentes que cumplen con las propiedades deseadas. La Figura 25 muestra las propiedades de seguridad de los componentes encontrados por ProCAMD mediante diseño molecular. Los círculos azules representan a los componentes que no se encuentra dentro de la base de datos del software ASPEN Plus. Solamente 15 de los 282 componentes propuestos están dentro de la base de datos de ASPEN Plus, identificados en cruz roja en la figura. De estos 15 se seleccionaron los 2 componentes que presentan los valores de mayor potencial en las propiedades de seguridad, cuadros negros. Es importante resaltar que algunos solventes que no están dentro de la base de datos de ICAS tienen mayor potencial que los candidatos seleccionados, pero su implementación requiere de estudios más profundos sobre factibilidad de comercialización.

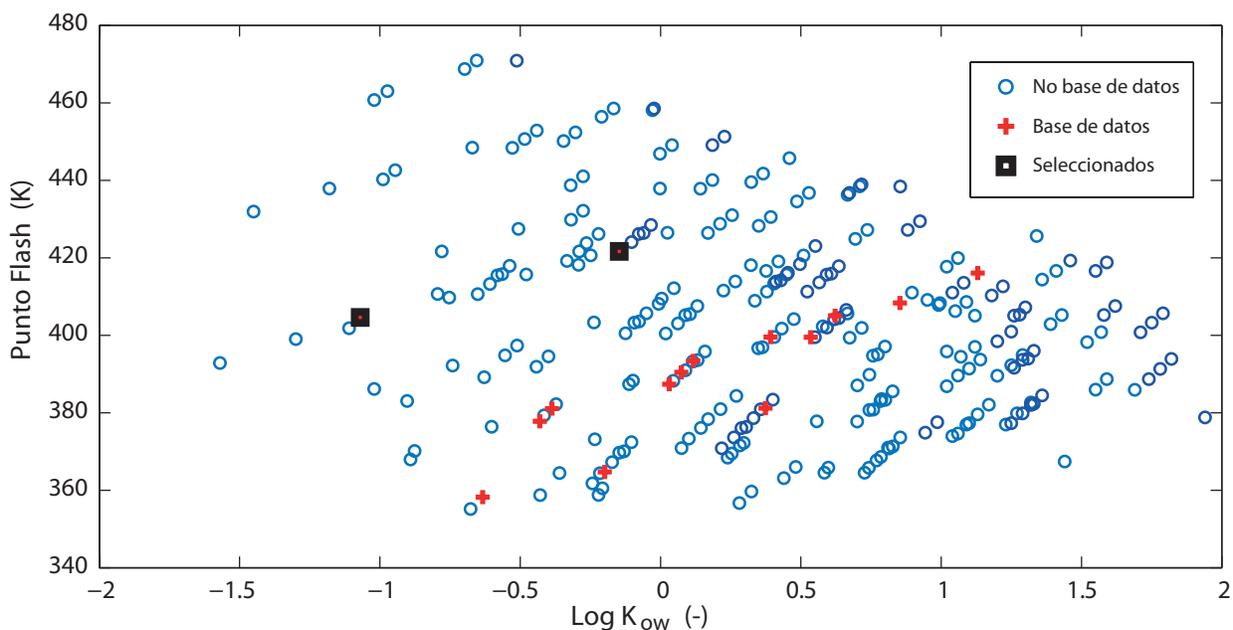


Figura 25 Solventes Encontrados en ProCAMD

El dipropilenglicol es el solvente más seguro respecto al peligro de inflamabilidad ( $T_{FP} = 421.65K$ ) y el dietilenglicol es el más seguro respecto a toxicidad ( $\log K_{ow} = -1.07$ ). Los solventes seleccionados no forman nuevos azeótropos con la mezcla. Las temperaturas de ebullición son 507.19 K para el dipropilenglicol y 486.71K para el dietilenglicol. Entonces, la optimización del diseño del equipo se hizo para cuatro solventes: dipropilenglicol, dietilenglicol, etilenglicol y dimetilformamida. El etilenglicol y la dimetilformamida se usaron para comparar con los solventes que comúnmente se utilizan en este proceso.

### 3.4.2 Frentes de Pareto

Las variables de diseño se optimizaron con el algoritmo genético dentro de MATLAB usando los parámetros recomendados por Gutiérrez-Antonio et al. (2011).

Para el modelo del análisis de consecuencias, no fue posible encontrar constantes de los candidatos de solvente para el modelo Probit de intoxicación, por lo que los incidentes catastróficos de intoxicación, Intl e IntC, no se incluyeron. Entonces, el análisis de consecuencias considera los cinco incidentes catastróficos (BLEVE, UVCE, FFI, JF y FFC) de las tres unidades de proceso, lo que da un total de 15 diferentes incidentes catastróficos.

Como resultado de la optimización del sistema con los diferentes solventes se obtienen frentes de Pareto reportados en la Figura 26. Las curvas Pareto muestran los mejores compromisos entre la distancia probable de muerte y el costo total anual. Los diseños más seguros son los que usan dimetilformamida como agente acarreador. Sin embargo, es importante mencionar que la dimetilformamida ha sido relacionada con casos de cáncer en trabajadores (Chen et al., 1988) y es necesario hacer un análisis más profundo al respecto para su implementación segura. Por otro lado, los diseños más baratos se encuentran usando el dipropilenglicol, propuesto por ICAS. Además, se identificó un área de oportunidad donde el uso del dipropilenglicol en vez de etilenglicol ahorra alrededor de \$200000/año, con distancias probables de muerte similares al uso del etilenglicol, el solvente más usado en la industria.

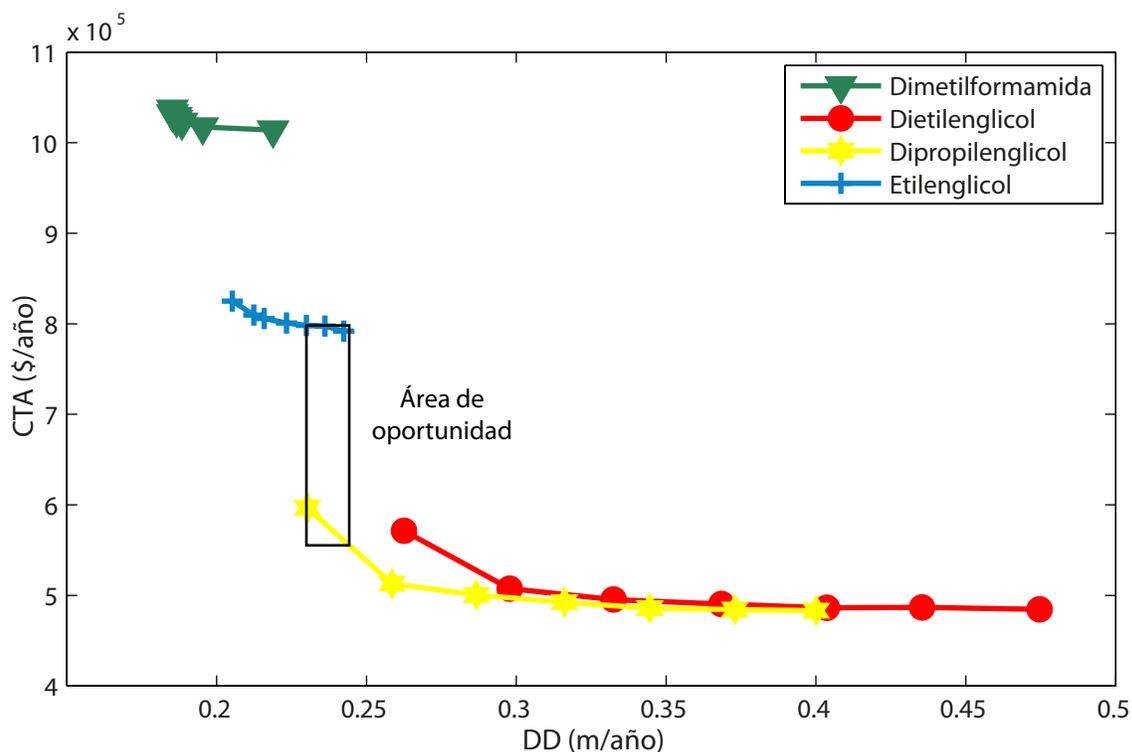


Figura 26 Frentes Pareto

La Tabla 5 muestra los valores óptimos de los diseños obtenidos usando el método  $\epsilon$  para optimización multi-objetivo. Los diseños usando etilenglicol requieren una columna extractiva de mayores dimensiones pero menor flujo de solvente. Los diseños usando los solventes propuestos como los más seguros en la etapa de preselección requieren equipo de mayores dimensiones y mayores flujos (equivalentes de 4-7 veces los flujos del etilenglicol y dimetilformamida).

Tabla 5 Diseños Óptimos

$\varepsilon$ (m/año)	$NT_e$ (-)	$F_{S_e}$ (-)	$SS_e$ (-)	Flujo solvente, $\times 10^{-2}$ (Kmol/s)	$NT_r$ (-)	$F_{S_r}$ (-)	P1 (bar)	P2 (bar)	DD (m/año)	CTA (\$/año)
<b>Dimetilformamida</b>										
<b>Min DD</b>	48	38	6	0.8212	21	11	1.00	1.00	0.18525	1036785
<b>0.1908</b>	47	37	6	0.8212	19	10	1.00	1.00	0.18523	1031803
<b>0.1964</b>	44	36	8	0.8212	19	10	1.00	1.00	0.18652	1028731
<b>0.2020</b>	42	35	7	0.7812	18	10	1.02	1.05	0.18662	1025334
<b>0.2076</b>	42	33	8	0.7489	18	10	1.09	1.05	0.18840	1022439
<b>0.2132</b>	32	24	8	0.7540	18	8	1.31	1.32	0.19535	1017354
<b>Min CTA</b>	44	36	6	0.8212	19	11	1.00	2.96	0.21885	1013846
<b>Dietilenglicol</b>										
<b>Min DD</b>	48	40	22	3.501	20	15	1.00	1.00	0.26259	571142
<b>0.2979</b>	42	38	5	4.526	19	16	3.49	1.13	0.29774	507459
<b>0.3333</b>	48	41	25	3.501	14	9	6.72	1.53	0.33245	495370
<b>0.3686</b>	45	39	3	3.501	20	15	5.71	3.75	0.36845	490365
<b>0.4040</b>	41	38	20	3.463	18	12	6.42	5.73	0.40363	486241
<b>0.4393</b>	43	39	17	3.245	21	14	8.16	7.27	0.43540	486678
<b>Min CTA</b>	40	35	9	4.538	22	13	8.50	10.32	0.47465	484629
<b>Dipropilenglicol</b>										
<b>Min DD</b>	50	41	4	4.328	12	7	1.00	1.00	0.23031	596486
<b>0.2589</b>	47	44	2	4.526	12	8	2.13	1.75	0.25851	512807
<b>0.2875</b>	42	40	13	4.526	11	7	6.00	1.75	0.28670	500330
<b>0.3161</b>	47	41	3	4.526	11	7	10.00	2.16	0.31608	492472
<b>0.3447</b>	50	44	5	6.835	9	5	12.55	3.00	0.34459	485783
<b>0.3733</b>	47	42	3	4.526	10	6	12.85	5.27	0.37294	484286
<b>min CTA</b>	37	33	5	4.526	19	12	9.02	9.62	0.40004	483130
<b>Etilenglicol</b>										
<b>Min DD</b>	23	21	7	0.7188	9	5	1.00	1.01	0.20521	825035
<b>0.2126</b>	22	19	5	0.7188	9	5	1.55	1.01	0.21237	809654
<b>0.2176</b>	22	18	5	0.7200	9	5	1.86	1.01	0.21584	805694
<b>0.2238</b>	22	18	6	0.7200	9	5	2.56	1.01	0.22328	800838
<b>0.2300</b>	22	18	7	0.7200	9	5	3.31	1.01	0.22997	798218
<b>0.2362</b>	22	18	7	0.7200	9	5	4.01	1.01	0.23617	797518
<b>min CTA</b>	22	17	9	1.137	10	5	4.84	1.01	0.24243	791866

El dipropilenglicol y el dietilenglicol no son tan eficientes para llevar a cabo la separación como lo son los dos solventes comunes, lo que afecta el tamaño y las condiciones de operación del sistema de destilación extractiva. Estos solventes requieren mayor inventario dentro del sistema de separación, lo que afecta la seguridad inherente del proceso a través del principio de minimización. Además el uso de estos solventes deriva en una mayor presión de diseño para lograr la separación, lo cual está relacionado al principio de atenuación. Esto causa que las consecuencias de los incidentes catastróficos se traduzcan a valores más altos de la distancia probable de muerte.

Es interesante observar que los solventes con las mejores propiedades de seguridad resultaron tener un mayor índice global de riesgo. Esto exhibe la complejidad de la buena aplicación de la seguridad inherente en el diseño de procesos químicos. Así, el análisis de las propiedades individuales de los solventes debe ser complementado con un análisis de riesgo del proceso para tener una mejor administración de riesgo y asegurar diseños inherentemente más seguros.

### **3.5 Sumario**

En este capítulo se presentó un enfoque para la selección de solventes inherentemente más seguros en sistemas óptimos de destilación extractiva. Nuestro enfoque consiste de dos partes. Una pre-selección del solvente donde candidatos son obtenidos a través de diseño molecular asistido por computadora, usando especificaciones de seguridad deseadas para que los candidatos no sean considerados como materiales peligrosos. La optimización del diseño se planteó como un modelo multi-objetivo donde a través de curvas Pareto es posible identificar los mejores compromisos del índice de riesgo distancia probable de muerte y el costo del proceso. La distancia probable de muerte se calcula mediante un análisis cuantitativo de riesgo que considera tres unidades peligrosas dentro de la configuración del sistema de destilación.

Se puede concluir que en sistemas de destilación extractiva el principio de sustitución no puede ser relacionado directamente con el uso de solventes con propiedades más seguras. El principio de sustitución debe ser relacionado con los diseños globalmente

más seguros. Se deben analizar los principios de minimización y atenuación para asegurar que la sustitución de materiales realmente lleva a una disminución global del riesgo. La purificación del etanol a través de destilación extractiva es un ejemplo claro de la complejidad de la implementación de la seguridad inherente en las plantas químicas.

El enfoque aquí presentado une dos importantes áreas en la industria química, ya que considera la seguridad dentro de sistemas con especificaciones de diseño. La decisión final del mejor solvente dependerá de las políticas de la empresa y de cuánto se esté dispuesto a pagar por seguridad.

# Capítulo 4

## Conclusiones

---

### 4.1 Conclusiones

En este trabajo se ha analizado la implementación de los principios de seguridad dentro del diseño de sistemas de destilación simple y extractiva. La medición de la seguridad inherente se maneja a través de un análisis cuantitativo de riesgo. Se han considerado dos índices de riesgo: riesgo social y distancia probable de muerte. Los índices de riesgo permiten analizar el efecto de la implementación de los principios a través de las variables de diseño de los sistemas de destilación.

La implementación eficiente de seguridad inherente en sistemas de destilación es una tarea compleja por varias razones. La efectividad de la seguridad inherente es mayor en las etapas iniciales del diseño, por lo que se plantearon enfoques desde un punto de vista de diseño que sirvan como precedente para la implementación de seguridad inherente en este tipo de procesos. Otro reto es la medición de la seguridad inherente, ya que no existe un método estandarizado. Se presentó un análisis cuantitativo de riesgo como alternativa para la medición de la seguridad inherente. Un reto adicional es el seguimiento adecuado de los principios de seguridad inherente, especialmente cuando existe contradicción entre ellos. En este trabajo se relacionó las variables convencionales del sistema con los principios de seguridad inherente para priorizarlos en la implementación de la seguridad inherente.

Se propuso una metodología para hacer un análisis de sensibilidad de criterios de diseño respecto a variables convencionales en el diseño conceptual de sistemas de destilación simple. Se presentaron dos casos de estudio ilustrativos con diferentes riesgos de inflamabilidad y toxicidad. Se relacionó a los principios de seguridad inherente minimización y atenuación con las variables convencionales de diseño, y se realizó un análisis de sensibilidad. Los resultados muestran que el principio de atenuación

relacionado con la presión de diseño es muy importante para la obtención de diseños inherentemente más seguros, tanto para sistemas inflamables como tóxicos. Sin embargo, los sistemas de destilación deben cumplir con especificaciones de diseño que en ocasiones sólo es posible cumplir cuando se tienen condiciones extremas de presión.

Además se presentó un enfoque para la implementación de seguridad inherente en sistemas de destilación extractiva. El enfoque propuesto incluye seguridad y costos, dos importantes criterios en el diseño de procesos para la industria química. El principio de sustitución se relacionó con la selección de los diseños globalmente más seguros, comparando diseños con solventes que tienen diferentes propiedades de seguridad. Los resultados muestran que la selección del solvente basada únicamente en propiedades de seguridad puede llevar a diseños globalmente más peligrosos, y se requiere de un análisis de riesgo del sistema para asegurar diseños inherentemente más seguros. Se obtiene una mejor administración y priorización del riesgo cuando se hace un análisis cuantitativo de riesgo del sistema global. La selección final del solvente dependerá de las políticas de seguridad de la empresa, es decir, cuánto se esté dispuesto a gastar en seguridad.

Para la implementación en procesos reales de los análisis mostrados en este trabajo se recomienda usar datos de frecuencias de falla propios de la planta para mejorar la exactitud de los resultados. Adicionalmente, se recomienda un análisis completo de la planta utilizando un índice de seguridad inherente para asegurar que la implementación de seguridad inherente en un proceso no genera migración del riesgo a otro proceso. Es importante remarcar que los resultados del análisis son conservadores, ya que solamente se analizan incidentes catastróficos de graves consecuencias pero con probabilidades de ocurrencia bajas.

## **4.2 Recomendaciones**

El análisis de sensibilidad presentado para sistemas simples de destilación puede ser extendido a diferentes procesos peligrosos tales como reactores y otros separadores. La clave de este análisis es relacionar adecuadamente los principios de seguridad inherente

a las variables convencionales de diseño para obtener guías efectivas de implementación de seguridad inherente para cada proceso. Si bien la implementación individual de la seguridad inherente en un proceso no asegura mayor seguridad global en la planta, se puede considerar como un paso inicial para conseguirlo.

El enfoque en sistemas de destilación extractiva puede ser extendido a otros sistemas donde el uso de solventes sea necesario, como en sistemas de extracción líquido-líquido. En la parte de pre-selección de este enfoque se descartaron candidatos que no estaban dentro de la base de datos de ICAS. Sin embargo, es posible que alguno de ellos tenga un mejor compromiso costo-riesgo, por lo que se recomienda hacer un análisis económico de la comercialización de los candidatos y un análisis de ciclo de vida para su uso potencial.

Los resultados del sistema extractivo mostraron que la unidad tanque de almacenamiento es la unidad más peligrosa. Esto puede deberse a que la frecuencia de falla utilizada es mayor y/o al tamaño del tanque. Se recomienda extender el análisis a la implementación de reciclo directo dentro del sistema y diferentes tamaños de tanque considerando que la controlabilidad del sistema se ve afectada con este tipo de sistemas.

La disminución de riesgo a través del análisis cuantitativo de riesgo propuesto se consigue mediante la minimización de las consecuencias. Se debe tener en cuenta que el riesgo es función de las consecuencias pero también de la probabilidad de ocurrencia de los incidentes. Entonces, se recomienda estudiar la minimización de riesgo a través de las frecuencias de falla. Una idea es considerar la frecuencia como una variable adicional al modelo matemático, relacionando la longitud de tuberías al tamaño de equipos.

# Bibliografía

---

- AICHe, C. C. P. S. (2000). Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis (2 ed.). New York, New York.
- AICHe, C. C. P. S. (2010). Inherently Safer Chemical Processes: A Life Cycle Approach: Wiley.
- Alkhalwaldeh, A. y Kožuh, M. (2011). Process Safety Research Agenda for the 21st Century: Policy Document Developed by a Representation of the Global Process Safety Academia, October 21-22, 2011, College Station, Texas: Mary Kay O'Connor Process Safety Center.
- Chen, J. L., Fayerweather, W. E. y Pell, S. (1988). Cancer Incidence of Workers Exposed to Dimethylformamide and/or Acrylonitrile. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 30, 813-818.
- Conn, A. R., Scheinberg, K. y Vicente, L. N. (2009). Introduction to Derivative-free Optimization: Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM, 3600 Market Street, Floor 6, Philadelphia, PA 19104).
- COVO, C. (1982). A Risk Analysis of 6 Potentially Hazardous Industrial Objective in the Rijnmond Area- A Pilot Study. In (pp. 793). Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Company.
- CSB. (2007). BP Texas City Investigation Report Refinery Explosion and Fire. In U. S. C. S. A. H. I. BOARD (Ed.).
- Gentile, M., Rogers, W. J. y Mannan, M. S. (2003). Development of a Fuzzy Logic-Based Inherent Safety Index. *Process Safety and Environmental Protection*, 81, 444-456.
- Gutierrez-Antonio, C., Briones-Ramírez, A. y Jiménez-Gutiérrez, A. (2011). Optimization of Petlyuk sequences using a multi objective genetic algorithm with constraints. *Computers & Chemical Engineering*, 35, 236-244.
- Hassim, M. H. y Hurme, M. (2010). Occupational chemical exposure and risk estimation in process development and design. *Process Safety and Environmental Protection*, 88, 225-235.
- Heikkilä, A.-M., Hurme, M. y Järveläinen, M. (1996). Safety considerations in process synthesis. *Computers & Chemical Engineering*, 20, S115-S120.
- Hendershot, D. C. (1995). Conflicts and decisions in the search for inherently safer process options. *Process Safety Progress*, 14, 52-56.
- Henley, E. J., Seader, J. D. y Roper, D. K. (2011). Separation Process Principles: John Wiley & Sons, Limited.
- Hymes, I. (1983). The physiological and pathological effects of thermal radiation, SRD R275 . In H. S. Office (Ed.). London.
- Jung, S., Ng, D., Lee, J.-H., Vazquez-Roman, R. y Mannan, M. S. (2010). An approach for risk reduction (methodology) based on optimizing the facility layout and siting in toxic gas release scenarios. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 23, 139-148.
- Khan, F. I. y Amyotte, P. R. (2004). Integrated inherent safety index (I2SI): A tool for inherent safety evaluation. *Process Safety Progress*, 23, 136-148.
- Kletz, T. A. (1978). "What you don't have can't leak". *Chemistry & Industry*, 287-292.

- Kletz, T. A. (1984). *Cheaper, Safer Plants or Wealth and Safety at Work –Notes on Inherently Safer and Simpler Plants* UK: The Institution of Chemical Engineers.
- Kletz, T. A. y Amyotte, P. (2012). *Process Plants: A Handbook for Inherently Safer Design*, Second Edition: Taylor & Francis.
- Kossack, S., Kraemer, K., Gani, R. y Marquardt, W. (2008). A systematic synthesis framework for extractive distillation processes. *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 781-792.
- Leong, C. T. y Shariff, A. M. (2008). Inherent safety index module (ISIM) to assess inherent safety level during preliminary design stage. *Process Safety and Environmental Protection*, 86, 113-119.
- Louvar, J. F. y Crowl, D. A. (2002). *Chemical Process Safety Fundamentals with Applications* (Second ed.): Prentice Hall International Series.
- Luyben, W. L. (2013). Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation. *Computers & Chemical Engineering*, 50, 1-7.
- Luyben, W. L. y Chien, I. L. (2011). *Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes*: Wiley.
- Luyben, W. L. y Hendershot, D. C. (2003). Dynamic Disadvantages of Intensification in Inherently Safer Process Design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 384-396.
- Mannan, S. (2014). Chapter 11 - Emission, Dispersion, and Toxic Release. In S. Mannan (Ed.), *Lees' Process Safety Essentials* (pp. 161-200). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Mannan, S. y Lees, F. P. (2005). Lees' loss prevention in the process industries hazard identification, assessment, and control. In (3rd ed.). Amsterdam ; Boston: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Markowski, A. S. y Kotynia, A. (2011). "Bow-tie" model in layer of protection analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 89, 205-213.
- Marrero, J. y Gani, R. (2002). Group-Contribution-Based Estimation of Octanol/Water Partition Coefficient and Aqueous Solubility. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 6623-6633.
- Meel, A. y Seider, W. D. (2008). Real-time risk analysis of safety systems. *Computers & Chemical Engineering*, 32, 827-840.
- Meel, A., Seider, W. D. y Oktem, U. (2008). Analysis of management actions, human behavior, and process reliability in chemical plants. II. Near-miss management system selection. *Process Safety Progress*, 27, 139-144.
- Mudan, K. S. y Croce, P. A. (1988). *Fire Hazard Calculations for Large Open Hydrocarbon Fires*: Nation Fire Protection Association.
- Ni, H., Chen, A. y Chen, N. (2010). Some extensions on risk matrix approach. *Safety Science*, 48, 1269-1278.
- Patel, S. J., Ng, D. y Mannan, M. S. (2010). Inherently safer design of solvent processes at the conceptual stage: Practical application for substitution. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 23, 483-491.
- Rahman, M., Heikkilä, A.-M. y Hurme, M. Comparison of inherent safety indices in process concept evaluation. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 18, 327-334.

- Rew, P. J., Deaves, D. M., Hockey, S. M. y Lines, I. G. (1996). Review of Flash Fire Modelling. In H. a. S. Executive (Ed.).
- Rios, L. y Sahinidis, N. (2013). Derivative-free optimization: a review of algorithms and comparison of software implementations. *Journal of Global Optimization*, 56, 1247-1293.
- Suardin, J., Sam Mannan, M. y El-Halwagi, M. (2007). The integration of Dow's fire and explosion index (F&E) into process design and optimization to achieve inherently safer design. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20, 79-90.
- Surveillance, H. S. E. E. (2009). Database Report. In D. o. H. a. H. Services (Ed.).
- Veith, G. D., Call, D. J. Brooke, L. T. (1983). Estimating the Acute Toxicity of Narcotic Industrial Chemicals to Fathead Minnows. In *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Sixth Symposium* (pp. 90-97). Philadelphia, PA, USA.
- Venkatasubramanian, V., Rengaswamy, R. y Kavuri, S. N. (2003a). A review of process fault detection and diagnosis: Part II: Qualitative models and search strategies. *Computers & Chemical Engineering*, 27, 313-326.
- Venkatasubramanian, V., Rengaswamy, R., Kavuri, S. N. y Yin, K. (2003b). A review of process fault detection and diagnosis: Part III: Process history based methods. *Computers & Chemical Engineering*, 27, 327-346.
- Venkatasubramanian, V., Rengaswamy, R., Yin, K. y Kavuri, S. N. (2003c). A review of process fault detection and diagnosis: Part I: Quantitative model-based methods. *Computers & Chemical Engineering*, 27, 293-311.

# Apéndice A

## Análisis de Frecuencias

---

### A.1 Introducción

Dentro de un análisis cuantitativo de riesgo, el objetivo de un análisis de frecuencias es identificar los incidentes catastróficos derivados de una falla dentro del sistema para calcular la probabilidad de ocurrencia y en conjunto con el análisis de consecuencias cuantificar el riesgo.

La pregunta que se hace inicialmente en el análisis de frecuencias es ¿Qué podría salir mal en el sistema de destilación? Esta pregunta es difícil de contestar porque existe una cantidad innumerable de situaciones que podrían salir mal dentro del sistema. Así que por simplicidad, sólo se consideran las fallas más comunes de los equipos.

El análisis de frecuencias está conformado de dos herramientas de visualización, un árbol de fallas y un árbol de eventos. El árbol de fallas identifica las fallas más comunes que originan una fuga de material peligroso y después calcula la frecuencia de la fuga. El árbol de eventos identifica los posibles incidentes catastróficos originados por una fuga de material para finalmente calcular la probabilidad de ocurrencia.

### A.2 Árboles de Fallas

#### A.2.1 Sistema de Destilación

Las fallas más comunes de consecuencias importantes que se consideran dentro del análisis son: ruptura de algún recipiente de proceso dentro del sistema y la ruptura de tuberías, las cuales originan fuga de líquido y/o fuga de vapor. Las rupturas del equipo

pueden ser de dos tipos serias o catastróficas. Dependiendo de la severidad de la ruptura pueden originarse dos tipos de liberación de material, instantánea o continua. La Figura 27 muestra los árboles de fallas para la liberación continua e instantánea. Los valores de las frecuencias de fallas fueron tomados del reporte del área de Rijnmond (COVO, 1982).

Para el cálculo de la frecuencia de una liberación continua se consideran orificios de máximo 20% del diámetro de las tuberías y rupturas serias de los recipientes de proceso. La Figura 27 (a) muestra el árbol de fallas y los valores de las frecuencias de las mismas. La frecuencia de una fuga continua se calcula en la Tabla 6. Se supone una longitud de 55m para tuberías medianas y 25m de longitud para las tuberías grandes.

En la Figura 27 (b) se presenta el árbol de fallas para generar una liberación instantánea de material. El cálculo de la frecuencia de una liberación instantánea se muestra en la Tabla 7, suponiendo 55m para la tubería de líquido (mediana) y 25m para la tubería de vapor (grande).

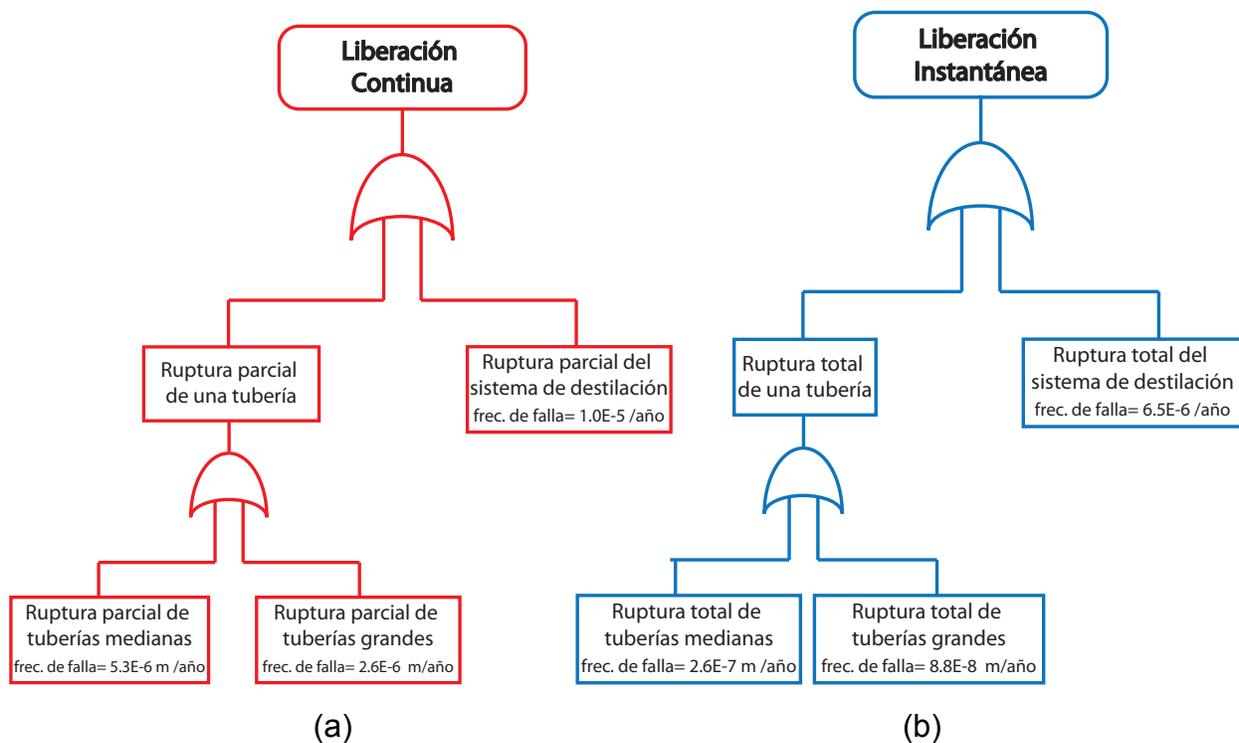


Figura 27 Árboles de Fallas Sistemas de Destilación

Tabla 6 Cálculos Árbol de Fallas Liberación Continua

<b>Rupturas serias en:</b>	
<b>55m de tubería mediana</b>	$55 \times 5.3 \times 10^{-6} = 2.92 \times 10^{-4} \text{años}^{-1}$
<b>25m de tubería grande</b>	$25 \times 2.6 \times 10^{-6} = 6.5 \times 10^{-5} \text{años}^{-1}$
<b>Ruptura seria del sistema de destilación:</b>	$1.0 \times 10^{-5} \text{años}^{-1}$
<b>Frecuencia de una liberación continua</b>	<b><math>3.67 \times 10^{-4} \text{años}^{-1}</math></b>

Tabla 7 Cálculos Árbol de Fallas Liberación Instantánea

<b>Ruptura total de:</b>	
55m de tubería mediana	$55 \times 2.6 \times 10^{-7} = 1.43 \times 10^{-5} \text{años}^{-1}$
25m de tubería grande	$25 \times 8.8 \times 10^{-8} = 2.20 \times 10^{-6} \text{años}^{-1}$
<b>Ruptura catastrófica (total) del sistema de destilación:</b>	$6.5 \times 10^{-6} \text{años}^{-1}$
<b>Frecuencia de una liberación instantánea</b>	<b><math>2.3 \times 10^{-5} \text{años}^{-1}</math></b>

## A.2.2 Tanque de Almacenamiento

El procedimiento para la identificación de los incidentes catastróficos y el cálculo de su probabilidad de ocurrencia en una unidad de almacenamiento es el mismo que en el sistema de destilación. La configuración de la unidad de almacenamiento se considera como el recipiente con interconexiones de tubería de tamaño mediano. La Figura 28 muestra los árboles de fallas aplicables a la unidad de almacenamiento. Para la unidad tanque de almacenamiento se supone que la unidad solo tiene conexiones de tuberías medianas con longitud de 55 m y las frecuencias de falla se asignaron como el doble respecto a las del sistema de destilación, como una aproximación a la alta tasa de falla del almacenamiento de líquidos.

La Figura 28 (a) muestra el árbol de fallas para que una liberación continua de material se genere, mientras que la Figura 28 (b) muestra el árbol de fallas para una liberación instantánea. Las fallas de tubería y recipiente que generan fuga se consideran

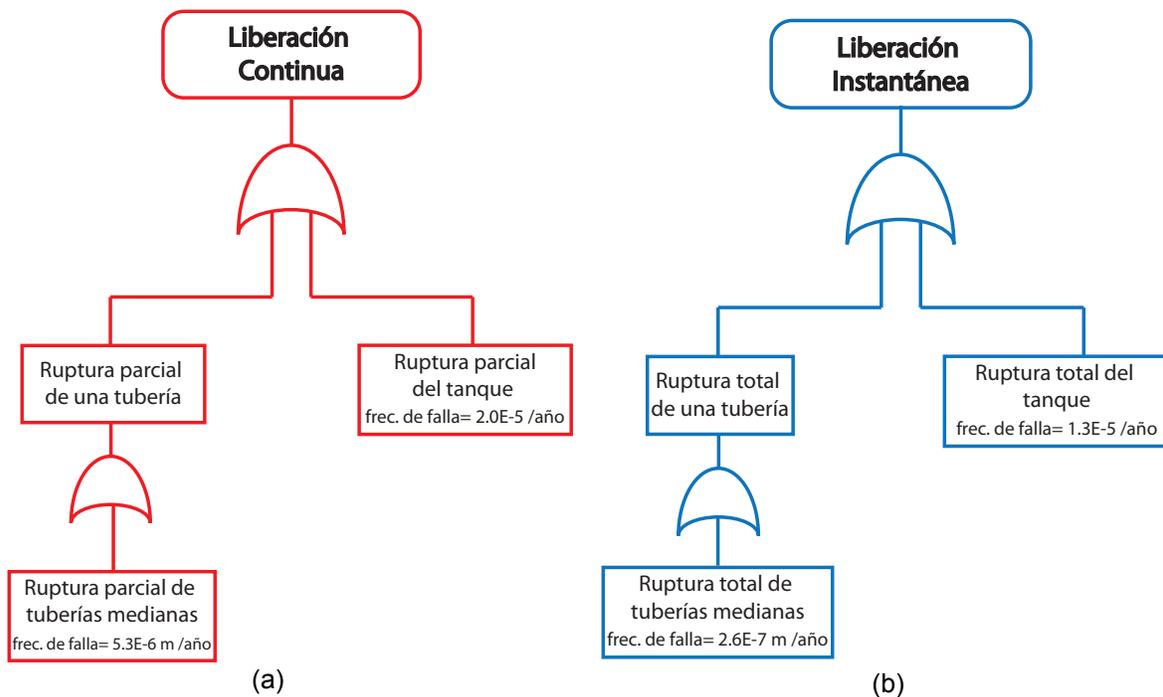


Figura 28 Árboles de Falla Unidad de Almacenamiento

rupturas menores al 20% del diámetro para una liberación continua e igual o mayores al 20% de diámetro para una liberación instantánea. Las frecuencias de liberación totales son iguales a  $3.12E-4 \text{ años}^{-1}$  para la liberación continua y  $2.7E-5 \text{ años}^{-1}$  para la liberación instantánea.

### A.3 Árboles de Eventos

Una vez identificados los tipos de fugas, se identifican los posibles eventos que producirían incidentes catastróficos en caso de darse una liberación de material. Los eventos que llevarían a un evento catastrófico son la ignición inmediata o retardada, la no ignición y las condiciones atmosféricas que permitirían la formación de nubes. La Figura 29 muestra los árboles de eventos con los eventos iniciales de una liberación instantánea y continua.

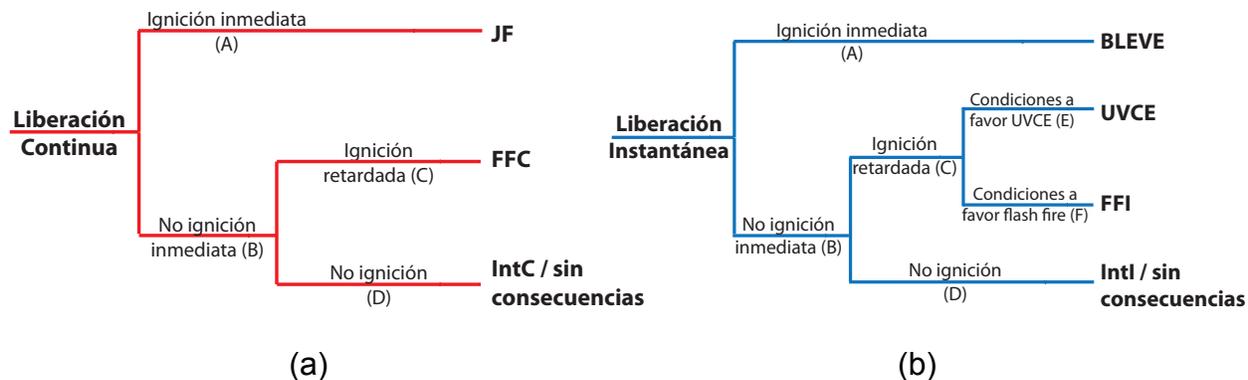


Figura 29 Árboles de Eventos

Con los árboles de eventos se identificaron siete posibles incidentes catastróficos, los cuales son BLEVE, UVCE, FFI, Intl, JF, FFC e IntC. La rama del escenario de la intoxicación o no consecuencias se refiere a que cuando el material es tóxico la liberación produce intoxicación sino es tóxico entonces no hay consecuencias de la liberación del material. La probabilidad de ocurrencia de los incidentes catastróficos se calcula usando la frecuencia de la fuga obtenida en los árboles de fallas y juicio de expertos para asignar las probabilidades a las ramas en los árboles de eventos.

La asignación de las probabilidades usadas en este estudio estará basada en el juicio ingenieril del libro del CCPS (AIChE, 2000). La Tabla 8 y la Tabla 9 muestran las bases de la asignación de probabilidades a los árboles de eventos de una liberación continua e instantánea respectivamente.

Tabla 8 Criterio de Asignación de Probabilidades Liberación Continua

Rama	Probabilidad	Bases
A	0.1	Baja probabilidad debido a pocas fuentes de ignición en las cercanías y baja velocidad de liberación
B	0.9	Axioma de probabilidad
C	0.75	La probabilidad de ignición aumenta cuando existe un área con personas porque el número de fuentes de ignición es mayor
D	0.25	Axioma de probabilidad

**Tabla 9 Criterio de Asignación de Probabilidades Liberación Instantánea**

<b>Rama</b>	<b>Probabilidad</b>	<b>Bases</b>
<b>A</b>	0.25	Las liberaciones instantáneas generalmente se producen tras eventos anómalos por lo que existir fuego y la liberación inicialmente se extiende a un área amplia
<b>B</b>	0.75	Axioma de probabilidad
<b>C</b>	0.9	La probabilidad de ignición aumenta cuando existe un área con personas porque el número de fuentes de ignición es mayor
<b>D</b>	0.1	Axioma de probabilidad
<b>E</b>	0.5	Probabilidad grande de UVCE dada la gran cantidad de material liberado
<b>F</b>	0.5	Axioma de probabilidad

## **A.4 Probabilidades de Ocurrencia**

La probabilidad de ocurrencia de los posibles incidentes catastróficos es igual a la multiplicación de cada una de las probabilidades asignadas a las ramas en el curso del incidente. La Tabla 10 muestra los siete posibles incidentes y su probabilidad de ocurrencia para sistemas de destilación. La Tabla 11 muestra las probabilidades de ocurrencia para la unidad de almacenamiento.

**Tabla 10 Probabilidades de Ocurrencia de los Incidentes Catastróficos para el Sistema de Destilación**

<b>Incidente catastrófico</b>	<b>Probabilidad (año<sup>-1</sup>)</b>
<b>BLEVE</b>	5.75E-06
<b>UVCE</b>	7.76E-06
<b>FFI</b>	7.76E-06
<b>IntI/No consecuencias</b>	1.73E-06
<b>JF</b>	3.67E-05
<b>FFC</b>	2.48E-04
<b>IntC/No consecuencias</b>	8.26E-05

**Tabla 11 Probabilidades de Ocurrencia de los Incidentes Catastróficos para Unidad de Almacenamiento**

<b>Incidente catastrófico</b>	<b>Probabilidad (año<sup>-1</sup>)</b>
<b>BLEVE</b>	6.83E-06
<b>UVCE</b>	9.21E-06
<b>FFI</b>	1.02E-06
<b>IntI/No consecuencias</b>	2.05E-06
<b>JF</b>	3.12E-05
<b>FFC</b>	2.10E-04
<b>IntC/No consecuencias</b>	7.01E-05