



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

SIMULACIÓN DE UN SISTEMA DE EVAPORACIÓN PARA EL PROCESO CLORO-SOSA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
RAÚL ALEJANDRO VÁZQUEZ ROJAS

TUTOR PRINCIPAL
DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ
Facultad de Química, UNAM

MÉXICO, D. F. JUNIO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda

Secretario: Dr. José Fernando Barragán Aroche

Vocal: Dr. Reynaldo Sandoval González

1^{er} Suplente: Dr. Simón López Ramírez

2^{do} Suplente: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio 101 de Ingeniería Electroquímica, Edificio F de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez

FIRMA

**SIMULACIÓN DE UN SISTEMA DE EVAPORACIÓN PARA EL
PROCESO CLORO-SOSA**

A mi madre Esther Rojas

Sin quien nada de esto hubiera sido posible

Agradecimientos

Quiero aprovechar estas líneas agradecer a Dios por las bendiciones recibidas durante toda mi vida y por los dones que hacen posible la materialización de este trabajo.

A mi familia por el apoyo incondicional que me han brindado durante todos estos años lejos de casa. A mi tía Vicky y a mis primos Aris, Clides, Homero y Yaz.

A mis colegas y amigos con quienes compartí gratas experiencias durante esta etapa de formación profesional.

A los catedráticos integrantes del jurado por su tiempo y dedicación para la revisión del presente trabajo, mi respeto y admiración.

A los Doctores Fernando Barragán, Reynaldo Sandoval y Simón López, por sus comentarios y valiosas aportaciones para la mejora de esta tesis.

Al Dr. Ángel Chávez en cuya pasión por la academia encontré la motivación para realizar siempre un trabajo de análisis profundo.

Al Dr. Enrique Bazúa por las múltiples sesiones de asesoría, así como por sus amables y acertados consejos.

En forma muy especial a mi tutor el Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez por el apoyo otorgado durante la realización de este proyecto, por brindarme un espacio para trabajar y compartir experiencias siempre enriquecedoras y ser un ejemplo personal y profesional a seguir.

A la empresa Mexichem S.A. de C.V. y en particular a los ingenieros Félix Gómez, Nelson Huitrón y Manuel Mera por permitirme trabajar en conjunto con la empresa para llevar a cabo este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por el apoyo económico brindado mediante la Beca Nacional para Estudios de Posgrado para la realización de esta tesis y la conclusión de mis estudios de posgrado.

Y a la Facultad de Química de la UNAM por brindarme un lugar en esta tan competitiva búsqueda de superación profesional y proveer de un incomparable ambiente para el desarrollo académico y humanístico de sus alumnos.

Tabla de Contenido

Simbología.....	III
Índice de figuras.....	V
Índice de Tablas.....	VI
Abstract.....	VII
Resumen.....	VIII
Introducción.....	1
Objetivo general.....	4
Objetivos particulares.....	4
Capítulo 1 Antecedentes.....	5
1.1. Evaporación.....	5
1.2 Contexto del proceso industrial.....	6
1.2.1 Principios básicos de evaporación.....	10
1.3 Simulación de sistemas de evaporación múltiple efecto.....	17
1.4 Cálculo de propiedades termodinámicas.....	17
Capítulo 2 Termodinámica de los Sistemas Electrolíticos.....	22
2.1 Soluciones electrolíticas.....	22
2.2 Equilibrio en el licor de celdas.....	27
2.3 Cálculo de la Energía Libre.....	30
2.4 Modelo de Composición Local para electrolitos en soluciones líquidas.....	31
2.4.1 Contribuciones de largo alcance.....	32
2.4.2 Contribuciones de corto al alcance.....	34
2.4.3 Soluciones Multicomponentes.....	36
Capítulo 3 Simulación de Procesos.....	41
3.1 Simulación de Procesos Químicos.....	42
3.2 Modelado en Aspen Plus.....	43
3.2.1 Planteamiento del modelo en Aspen Plus.....	45
3.2.1.1 Procedimiento para la simulación.....	45
3.3 Validación del cálculo del equilibrio en Aspen Plus.....	47
3.4 Validación del sistema multicomponente.....	51
3.5 Descripción del proceso.....	55

3.6 Metodología de la simulación del evaporador	58
3.6.1 Equipos Acoplados	59
3.6.2 Lazos y convergencia.....	61
Capítulo 4 Resultados.....	64
4.1 Análisis del punto de ebullición de la solución cáustica y las fases sólidas	65
4.2 Análisis de temperatura del tanque flash	68
4.3 Análisis de presión en el tanque flash.....	71
4.4 Modelado del evaporador de triple efecto.....	74
4.5 Resultados del modelo en Aspen Plus del evaporador de triple efecto	75
4.5.1 Análisis de sensibilidad.....	76
4.5.2 Especificación del caso base del modelo	76
4.6 Análisis de la presión en el tercer efecto	78
4.7 Integración de una Columna de Elutriación en el primer efecto	80
4.8 Optimización	84
4.8.1 Prueba de optimización con la columna de elutriación teórica.....	87
4.9 Análisis de Resultados	90
Capítulo 5 Conclusiones	91
Anexos	95
ANEXO A. Gráficas de los datos de solubilidad para el sistema $H_2O-NaOH-NaCl-Na_2SO_4$	95
Anexo B. Información de diseño del evaporador de triple efecto.....	98
Anexo C. Cálculos de las corrientes de proceso.....	100
Bibliografía	104

Simbología

ca	molécula de electrolito
Na^+	ión sodio
H^+	ión hidronio
OH^-	ión hidroxilo
Cl^-	ión cloruro
SO_4^-	ión sulfato
NaOH	Hidróxido de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
Na_2SO_4	Sulfato de sodio
(ac)	Sistema acuoso
(s)	Sistema sólido
$\text{Na}_4\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{OH}$	Sal triple (también: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{NaOH}$)
a_i	actividad del componente i
m	molalidad
K_{sol}	Constante de solubilidad
G	Energía libre de Gibbs
x_i	fracción molar del componente i
T	Temperatura
P	Presión
Q	Calor transferido

ENRTL	Modelo Non-Random Two Liquids para soluciones electrolíticas
$\frac{G^{ex*}}{RT}$	Energía libre de Gibbs en Exceso (definición del modelo de Chen)
pdh	Término Pitzer-Debye-Hückel para las contribuciones de largo alcance
lc	Término de composición local para las contribuciones de corto alcance
$born$	Término para cuantificar la contribución de disolventes adicionales al agua
APE	Aumento en el punto de ebullición
EME	Evaporador de Múltiple Efecto

Índice de figuras

Figura 1-1 Evaporador de circulación forzada (Kern, 1965).....	11
Figura 1-2 Líneas de Dühring para el aumento en el punto de ebullición en soluciones acuosas de NaOH (Holland, 1975).	14
Figura 1-3 Diagrama de bloques del proceso Cloro-Sosa con tecnología de diafragmas.	16
Figura 1-4 Propiedades de soluciones acuosas saturadas de NaOH-NaCl (O'Brien, Bommaraju, & Hine, 2008).....	18
Figura 2-1 Diferentes arreglos de celdas con a) molécula, b) catión y c) anión, como partícula central.	34
Figura 3-1 Diagrama de fases de soluciones acuosas de NaOH (O'Brien, Bommaraju, & Hine, 2008).	47
Figura 3-2 Cálculo de la regla de Dühring con la base de datos estándar de Aspen Plus (sin equilibrio de disociación de NaOH).....	49
Figura 3-3 Cálculo de la regla de Dühring con los parámetros completos.....	50
Figura 3-4 Esquema de la simulación de un tanque flash en Aspen Plus.	53
Figura 3-5 Diagrama General del evaporador de triple efecto en planta.	56
Figura 3-6 Diagrama de flujo de proceso del evaporador en Aspen Plus.	60
Figura 3-7 Diagrama de bloques del primer lazo.	62
Figura 3-8 Diagrama del lazo de la recirculación de condensado en IC-2.....	62
Figura 3-9 Diagrama de bloques del lazo entre el segundo y el tercer efecto.....	62
Figura 4-1 Esquema de simulación del evaporador de triple efecto.	65
Figura 4-2 Punto de burbuja de licor con variación de NaOH.....	66
Figura 4-3 Punto de burbuja de licor con variación de NaCl.....	66
Figura 4-4 Punto de burbuja del licor con variación de Na ₂ SO ₄	67
Figura 4-5 Variación de la concentración de agua y sosa en el licor a la salida del Tanque Flash...	68
Figura 4-6 Variación de la concentración de cloruro y sulfato de sodio en el licor a la salida del Tanque Flash.	69
Figura 4-7 Fracción normalizada de las sales precipitadas en la salida del Tanque Flash.	70
Figura 4-8 Variación en el flujo de sales precipitadas en la salida del tanque Flash.....	70
Figura 4-9 Variación de las concentraciones en el Flash con respecto a la presión.	71
Figura 4-10 Variación en las concentraciones en el flash con respecto a la presión (continuación).	72
Figura 4-11 Variación de la fracción de sales en el tanque flash con la presión.....	73
Figura 4-12 Flujo másico total de sales precipitadas en el tanque flash con respecto a la presión.	73
Figura 4-13 Variación de la cantidad de agua evaporada respecto al flujo de vapor alimentado al proceso.....	78
Figura 4-14 Cálculo de la economía del evaporador para la variación en la presión del primer efecto.	80
Figura 4-15 Diagrama del evaporador con una columna de elutriación en el primer efecto.	81

Índice de Tablas

Tabla 2-1 Parámetros para el cálculo de la variación de la constante de solubilidad	29
Tabla 2-2 Coeficientes de interacción binaria a 298.15 K	40
Tabla 3-1 Componentes utilizados en la simulación.	48
Tabla 3-2 Cálculo de la concentración del licor en la salida de los tres efectos.	52
Tabla 3-3 Porcentaje del error relativo del cálculo con respecto a los datos de diseño.	52
Tabla 3-4 Información de diseño de la corriente de alimentación al tanque flash.	53
Tabla 3-5 Comparación de resultados del tanque flash en Aspen Plus.	54
Tabla 3-6 Cálculo del tanque flash modificando la temperatura a 85.4 °C.....	54
Tabla 3-7 Equipos del proceso.	56
Tabla 3-8 Corrientes de proceso.	57
Tabla 3-9 Flujos de proceso en el diagrama de simulación.	60
Tabla 3-10 Equipos de proceso en el diagrama de simulación.	61
Tabla 3-11 Estimados iniciales de los flujos másicos por componente para las corrientes de corte L3 y V1B.....	63
Tabla 4-1 Resultados del análisis de sensibilidad para el enfriamiento del condensado C3	77
Tabla 4-2 Impacto de la variación en la presión del tercer efecto.....	79
Tabla 4-3 Porcentaje en peso de licor de los efectos 1 y 2 que se separa como magma.	81
Tabla 4-4 Resultados de las corrientes del evaporador, integrando una columna de elutriación en el tercer efecto.....	83
Tabla 4-5 Resultados de los flujos de agua en el evaporador.....	84
Tabla 4-6 Resultados de la optimización del proceso modificando únicamente las variables de proceso.....	87
Tabla 4-7 Resultados de la optimización del evaporador integrando una columna de elutriación teórica en el tercer efecto.....	88

Abstract

Diaphragm Chlor-Alkali process is the main method for the production of Sodium Hydroxide ($NaOH$) in Mexico. Sodium Hydroxide, also known as Caustic Soda is one of the most important chemical in the processing and production of paper, detergents, alumina, organics, food, etc. In the product handling step, a caustic soda solution (or cell liquor) must be concentrated from ~11% to 50% in weight, which is achieved through a multiple effect evaporator. In some cases, the brine used as raw material carries small amounts of other components that cannot be separated prior feeding it to the process, one example of this substances is sodium sulfate (Na_2SO_4). The presence of sulfates and chlorides among with elevated NaOH concentrations and high temperatures in the evaporator triggers the precipitation of a triple salt ($Na_2SO_4 \cdot NaCl \cdot NaOH$), which presence reduces the overall process efficiency, therefore a simulation of a triple effect evaporator was developed in Aspen Plus including the salt precipitation phenomena. With the final model and plant data, several analysis were made to estimate the performance of a real triple effect evaporator. Based on those results, it was concluded that the process variables had a minimum impact in the triple salt precipitation, so the most viable option is removing the precipitated salts between the last effect and the flash tank using an elutriation column or a bypass.

Resumen

El proceso Cloro-Sosa es el principal método para la obtención de Hidróxido de Sodio (NaOH) en México. El hidróxido de sodio, también conocido como Sosa Cáustica, es uno de los compuestos químicos más importantes en la producción de: papel, detergentes, aluminio, orgánicos, alimentos, entre otros.

En determinado punto del proceso, una disolución de hidróxido de sodio o licor de celdas debe ser concentrada hasta 50 por ciento en peso, lo cual se logra por medio de un sistema de evaporación de múltiple efecto. En algunos casos, la salmuera utilizada como materia prima contiene alguna cantidad de otros componentes, los cuales no pueden ser separados antes de alimentarla al proceso, un ejemplo de estas sustancias es el sulfato de sodio (Na_2SO_4). La presencia de sulfatos y cloruros, junto con elevadas concentraciones de hidróxido de sodio y altas temperaturas en el evaporador, provocan la precipitación de una sal triple cuya presencia impacta negativamente en el desempeño del proceso, por lo que se desarrolló una simulación del evaporador en Aspen Plus que incluyera el fenómeno de precipitación de sales y con ello observar el impacto de las variables de operación sobre la formación de sal triple. Con el modelo final y datos de planta se realizaron varios análisis para estimar el desempeño de un evaporador de triple efecto real. En base a estos resultados, se concluyó que las variables de proceso tienen un efecto mínimo en la precipitación de sal triple, por lo cual, la opción más viable es extraer la mayor cantidad de sales precipitadas entre el último efecto y el tanque flash por medio de una columna de elutriación o una derivación.



Introducción

El proceso Cloro-Sosa es el principal método para la producción de Hidróxido de Sodio (NaOH) y Cloro (Cl_2) de grado industrial a nivel mundial. Una importante etapa de las actuales tecnologías de este proceso es la concentración de la solución de Hidróxido de Sodio (licor cáustico) por medio de evaporadores de múltiple efecto (EME). La construcción de estos equipos depende enormemente de las concentraciones de NaOH que estarán manejando, así como el intervalo de temperatura en el que operarán. Debido a esto, las últimas etapas de los sistemas de evaporación suelen estar fabricadas o recubiertas a base de Níquel (Ni), ya que este material presenta una mayor resistencia a la corrosión provocada por el contacto con soluciones cáusticas concentradas. Sin embargo, en las etapas finales de evaporación la presencia de Sulfato de Sodio (Na_2SO_4) como impureza contrae una serie de problemas de operación, puesto que el Sulfato de Sodio precipita como una sal compuesta o Sal Triple ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{NaCl}$), (Silcock, 1979). Además del sulfato de sodio se requieren determinadas condiciones temperatura y la presencia de Hidróxido de Sodio y Cloruro de Sodio (NaCl) para precipitar dicha sal, la cual presenta una mayor dureza debido a que los cristales son de mayor tamaño en relación a los cristales de Cloruro de Sodio, que precipita en todas las etapas del evaporador. Esto ocasiona un desgaste físico por efecto de pulido en las paredes de los equipos, principalmente en el intercambiador de calor o calandria del efecto que opera a condiciones que promueven la formación de esta sal triple, adicionando impurezas de Níquel en el producto final que son difíciles de erradicar, además de una considerable aceleración de la corrosión en las tuberías de los efectos y en los equipos auxiliares, causando continuos periodos de paro por mantenimiento para reparar o reemplazar los equipos.



Una propuesta a este problema es el uso de Hidrógeno (H_2) para reducir los agentes oxidantes y disminuir el efecto del ataque cáustico en las paredes de los equipos, de igual forma, agregar borohidruros metálicos que promuevan la formación de hidrógeno *in situ*, por ejemplo, el Borohidruro de Sodio ($NaBH_4$) (EU Patente n° 4,585,579, 1986). Sin embargo, pese a que está demostrada la efectividad de la adición de este compuesto en la reducción de la corrosión de las estructuras de níquel, su continua adición al proceso representa un alto costo adicional que a la larga resulta económicamente poco viable.

Con un simulador de procesos, es posible desarrollar un modelo del evaporador de triple efecto que calcule el comportamiento de las variables de operación en planta y observar el impacto en la formación de la sal triple, así como en la concentración del producto final. Lo anterior abre una pauta para hacer propuestas sobre la modificación de alguna de estas variables que ayude a erradicar o reducir el problema de la formación de la sal triple.

En este caso la simulación de procesos por computadora permite observar el comportamiento del cambio de concentración del licor a través de los efectos del evaporador, además de otros medidores del desempeño como lo son: el consumo energético y la concentración de sosa cáustica a la salida del evaporador, la cual no debe ser menor al 49.7% en masa (Cloro de Tehuantepec, S.A. de C.V., 1980). Para el caso del evaporador de triple efecto, se encontró que el modelo termodinámico propuesto por Chen (Chen & Song, 2004) con los datos ajustados incluidos en la base de datos del simulador de procesos Aspen Plus calcula con precisión el comportamiento del sistema en lo referente a:

- Equilibrio Líquido-Vapor entre la solución acuosa y vapor puro
- Precipitación de sales
- Balance de energía
- Aumento en el punto de ebullición de soluciones de NaOH a diferentes concentraciones



Una vez validado el modelo, se realizó el análisis de sensibilidad sobre algunas variables propuestas o modificaciones al proceso entre las que destacan:

- el flujo de vapor alimentado al proceso
- la presión de operación
- la extracción de sales previo a la etapa final de evaporación

Para demostrar la precisión de los resultados se utilizaron datos reales de planta proporcionados amablemente por la empresa Mexichem S.A. de C.V., realizando las adecuaciones pertinentes en lo referente a la configuración del proceso para esquematizar el modelo lo más cercano posible al sistema real.

Finalmente, en los últimos capítulos se presenta el análisis de los resultados obtenidos, así como las conclusiones y propuestas a las que se llegó en base a éstos; no sin olvidar que dicho análisis fue realizado bajo ciertas observaciones y suposiciones. Por lo cual, realizar una modificación en el proceso real implicaría un proyecto más complejo en lo referente al comportamiento del equipo de evaporación en fenómenos más específicos como: la clasificación de los cristales precipitados, diseño de equipo adicional requerido, perfiles internos de mezclado y temperatura, etc.



Objetivo general

El objetivo general de éste trabajo es desarrollar la simulación mediante un modelo computacional de un sistema de evaporación de múltiple efecto real, utilizado para concentrar el licor cáustico obtenido en el proceso Cloro-Sosa.

Objetivos particulares

- Utilizar las herramientas del simulador de procesos de Aspen Plus para realizar la simulación y análisis de un evaporador de triple efecto para concentrar sosa cáustica en operación.
- Validar los cálculos y determinar el error estimado, a través de información disponible de un sistema de evaporación real.
- Observar el cambio de las principales variables del proceso, así como su efecto en la formación de sal triple y en los medidores de desempeño como: la concentración final de la solución cáustica, la economía del vapor, etc.



Capítulo 1 Antecedentes

1.1. Evaporación

La tecnología de evaporación ha sido estudiada desde mediados del siglo XIX. Para sistemas de evaporación de sustancias inorgánicas y en particular de soluciones de Hidróxido de Sodio **NaOH**, los casos de estudio encontrados en la literatura (Zain & Kumar, 1996), (Irahola, 2012) se encuentran enfocados en sistemas con un disolvente y un soluto, en equilibrio con el disolvente en fase vapor a la temperatura de ebullición de la mezcla, excluyendo la precipitación de sólidos. En otro caso (Kern, 1965) se presenta un ejemplo práctico donde se incluye Cloruro de Sodio **NaCl** como un soluto adicional y la precipitación del mismo durante la evaporación. A nivel industrial, particularmente en las plantas con tecnología de diafragmas, estos dos casos son difícil de obtener ya que este proceso arroja un producto con una cantidad considerable de cloruro de sodio, sin mencionar otros contaminantes provenientes ya sea de la materia prima como los sulfatos, o formados durante la etapa de electrólisis como los cloratos.

Así mismo, algunos artículos publicados referentes a la simulación de procesos de evaporación, como la concentración de la pulpa en la industria del papel (Khanam & Mohanty, 2011) o de soluciones de azúcar, demuestran como la sencillez de los cálculos de un modelo simplificado, permite el modelado de adecuaciones a evaporadores ya existentes para una mejor operación. Entre estas adecuaciones, se consideran: la alimentación en un efecto distinto al establecido, linealización del sistema de ecuaciones, etc.



1.2 Contexto del proceso industrial

El hidróxido de sodio o sosa cáustica es uno de los principales productos de la industria química en México y el mundo. Sus aplicaciones incluyen: la industria del papel, detergentes y alimentos, síntesis de compuestos orgánicos, la producción de aluminio y vidrio, tratamiento de agua, por mencionar algunas.

La sosa cáustica se produce por medio de dos procesos químicos distintos: a partir de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y carbonato de sodio (Na_2CO_3), así como por medio de la electrólisis de salmuera saturada en celdas electrolíticas. El primero de estos se realizaba principalmente a inicios del siglo XX, obteniendo como productos: carbonato de calcio precipitado (CaCO_3) y sosa cáustica en solución. El segundo, conocido como electrólisis de salmuera, utiliza corriente eléctrica a través de una solución saturada de cloruro de sodio para producir hidróxido de sodio, cloro e hidrógeno. Debido al aumento pronunciado en la demanda de cloro a mediados del siglo XX (O'Brien, Bommaraju, & Hine, 2008), la tecnología de celdas aumentó su presencia a nivel mundial.

La tecnología de celdas electrolíticas, en general, consiste en alimentar salmuera saturada a una celda que contiene un ánodo y un cátodo, a través de los cuales se induce una corriente eléctrica, la cual provoca que los iones con carga negativa se desplacen en dirección del ánodo y los iones con carga positiva hacia el cátodo. Las reacciones llevadas a cabo durante la electrólisis se muestran a continuación:

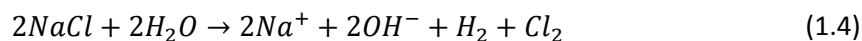
En el ánodo:



En el cátodo

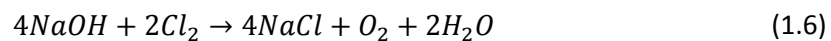
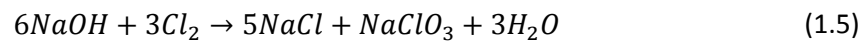


Reacción global





A través de un medio semipermeable o amalgama, estos iones son separados creando una disolución ácida alrededor del ánodo y un medio alcalino alrededor del cátodo. Los iones cloruro (Cl^-) se oxidan en el ánodo perdiendo dos electrones y formando cloro gas (Cl_2), por otra parte los iones hidrogeno (H^+) aceptan los electrones cedidos por la oxidación de los iones Cl^- para formar hidrógeno gas (H_2) mientras que los iones hidroxilo (OH^-) se unen a los iones sodio (Na^+) formando hidróxido de sodio en solución, el resto de la salmuera que no alcanzó a separarse es retirada junto con la solución de hidróxido de sodio. Así mismo existen reacciones secundarias asociadas a los electrodos de la celda, las cuales se deben principalmente a la migración de iones a través del diafragma:



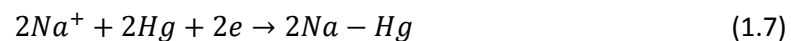
Estas reacciones incluyen la formación intermedia de hipoclorito cuya acumulación reduce la eficiencia global de la celda electrolítica.

Existen tres procesos electrolíticos para la producción de cloro y sosa, los cuales se centran alrededor de tres tipos principales de celdas:

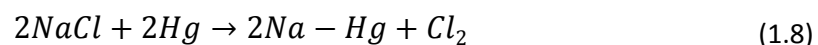
Celdas de Mercurio. El desarrollo de esta tecnología se remonta a finales del siglo XIX (O'Brien, Bommaraju & Hine, 2008). A pesar de las alteraciones que ha sufrido con el paso de los años, el proceso en general puede resumirse en dos etapas principales donde se llevan a cabo las siguientes reacciones electroquímicas:

➤ Etapa 1 Electrolizador,

- En el cátodo:



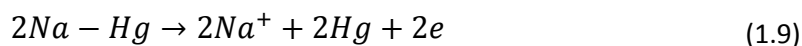
- Reacción Global:



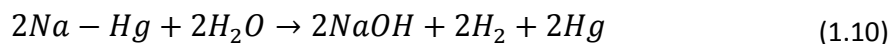


➤ Etapa 2 descomposición de la amalgama,

- En el ánodo:



- Reacción Global:



La reacción del cátodo en el electrolizador y el ánodo en la sección de descomposición de la amalgama corresponden a las ecuaciones 1.8 y 1.10, respectivamente. El electrolizador es una cámara rectangular inclinada donde se ponen en contacto una corriente de salmuera saturada con una corriente de mercurio, la cual funciona como cátodo mientras un arreglo de electrodos metálicos actúa como ánodo. El mercurio forma una amalgama con los iones sodio (Na^+) de la salmuera liberando cloro gas. Esta amalgama se lleva a la Etapa 2, donde se pone en contacto con agua para producir hidróxido de sodio e hidrógeno gas, regenerando el mercurio para su reutilización en el proceso como se describe en la ecuación 1.10. La principal ventaja de este tipo de celdas, reside en que la solución obtenida de la celda contiene entre un 48-50% en peso de sosa controlando la cantidad de agua agregada. Sin embargo, el producto inevitablemente contiene trazas de mercurio como impureza.

Celdas de diafragma. Estas celdas consisten de un recipiente en el cual son introducidos el ánodo y el cátodo, ambos metálicos, separados por un diafragma que puede ser de asbesto u otros materiales libres de asbestos. La función del diafragma es permitir el paso de los iones Na^+ formados en el ánodo hacia la sección del cátodo, donde el agua se hidroliza para formar iones hidroxilo (OH^-), así mismo, impide el paso de los iones Cl^- hacia el cátodo, lo cual promueve la formación de ácido con los iones H^+ formados en el cátodo. Es importante señalar que en este tipo de celdas es probable que se formen acumulaciones, o existan pequeñas transferencias en la dirección opuesta al movimiento de los iones debido a la migración, con lo que se daría paso a la obtención de cloratos. La solución que fluye a la salida de la celda contiene alrededor de 10-12% de $NaOH$ y 12-14% de $NaCl$ en peso.



Celdas de membrana. Estas celdas operan de manera similar a las celdas de diafragma, siendo la principal diferencia, la sustitución del diafragma por una membrana formada por dos capas hechas de películas de los ácidos perfluorocarboxílico y perfluorosulfúrico, cuya ventaja es que únicamente permiten el paso de iones Na^+ y agua a través de ambos medios, por lo que el excedente de salmuera que no reaccionó permanece en el anolito en el cual es alimentada. Esto permite que el producto de la celda contenga alrededor de un 32-35 % en peso de NaOH.

Las celdas de mercurio están en proceso de ser discontinuadas y sustituidas por las celdas de diafragma o membrana. Pese a que las últimas funcionan de forma más eficiente y con un producto con menos cloruro de sodio remanente, la diferencia en costo entre ambas tecnologías hace que las celdas de diafragma sigan siendo la tecnología más empleada en el proceso de producción de sosa cáustica en México.

Por motivos comerciales, el producto final del proceso debe ser una solución concentrada al 50% en peso de sosa cáustica y trazas de otros componentes por lo que, tanto en los procesos de diafragma como de membrana, se debe procesar la corriente de salida de la celda electrolítica para obtener dicho requerimiento. Este propósito se alcanza mediante un sistema de evaporación y en el caso de la tecnología de diafragmas, se requiere además de separadores de las sales precipitadas como son centrífugas, cristalizadores, etc.

En México la producción de hidróxido de sodio fluctuó alrededor de las 400 mil toneladas métricas anuales, entre el periodo 2008-2012 (ANIQ, 2014), cuyo valor de producción fue de 200 millones de dólares. Sin embargo, para satisfacer la demanda nacional de esta sustancia, se recurre a la importación de aproximadamente 150 mil toneladas al año, lo cual representa un cuarto del mercado nacional de sosa cáustica. La importancia de esta industria implica en la necesidad de explorar potenciales de mejora en eficiencia tanto energética, como de operación en las plantas instaladas actualmente, las cuales, se encuentran principalmente constituidas por la tecnología de celda de diafragma.



1.2.1 Principios básicos de evaporación

La evaporación es el proceso en el cual predomina el fenómeno de cambio de fase para separar un solvente volátil de una solución líquida, la diferencia principal entre esta operación y la destilación radica en la diferencia entre la volatilidad de los solutos con el disolvente. En éste proceso se busca separar una determinada cantidad del disolvente, tal que el soluto o producto de interés se encuentre en una concentración mayor dentro de la corriente líquida a la salida. La ventaja principal de este sistema es que la corriente en el vapor se considera prácticamente pura en el disolvente por lo que éste puede usarse a su vez como medio de calentamiento de un efecto contiguo. Sin embargo, el modelado de la solución líquida con electrolitos, y particularmente de múltiples componentes iónicos, resulta más complicada que una mezcla de compuestos volátiles no ionizables, principalmente debido a las múltiples interacciones que involucran a los iones.

El principio básico de la evaporación consiste en el fenómeno de transferencia de calor, entre el líquido a evaporar y el medio de calentamiento. Kern (1965) detalla el análisis del proceso de evaporación sobre una superficie, recopilando varios trabajos previos sobre los fenómenos de interferencia, nucleación y evaporación de película, así como el impacto de propiedades físicas, por ejemplo, la tensión superficial, viscosidad, calor latente, etc. De acuerdo al mecanismo de transferencia de calor, los evaporadores se encuentran dentro de las dos categorías siguientes:

- **De circulación natural:** Estos evaporadores se basan en el movimiento del fluido por el sistema de calentamiento mediante el empuje debido al cambio de densidad, consecuencia de los gradientes de concentración y temperatura a través del intercambiador de calor.
- **De circulación forzada:** Consisten en equipos formados por dos secciones principales, en la primera el líquido en la parte inferior del evaporador es impulsado por una bomba a través de la zona de transferencia de calor, provocando la evaporación del disolvente, para posteriormente separarse en la segunda sección constituida por un cuerpo principal donde se separa el vapor formado de la solución del líquido con una mayor concentración de soluto.



Es evidente que el mecanismo de circulación forzada requiere de equipo complementario por las bombas de circulación, lo que se traduce en un gasto energético adicional al esquema de convección natural. Sin embargo, el sistema de bombeo le permite al evaporador por circulación forzada manipular el flujo de proceso que se alimenta a la zona de evaporación, y con ello tener un mejor control sobre las velocidades necesarias para evitar incrustaciones en el equipo y tuberías donde se lleva a cabo la transferencia de calor. Además, representa la única alternativa capaz de manipular soluciones con alta viscosidad, que en el caso de la sosa cáustica aumenta conforme esta se concentra a través de los evaporadores.

Generalmente, y siendo este el caso más representativo en la industria del proceso Cloro-Sosa, la evaporación se lleva a cabo en un intercambiador de calor de tubos que forma parte de un evaporador por convección forzada, cuyo esquema se ilustra en la Figura 1-1:

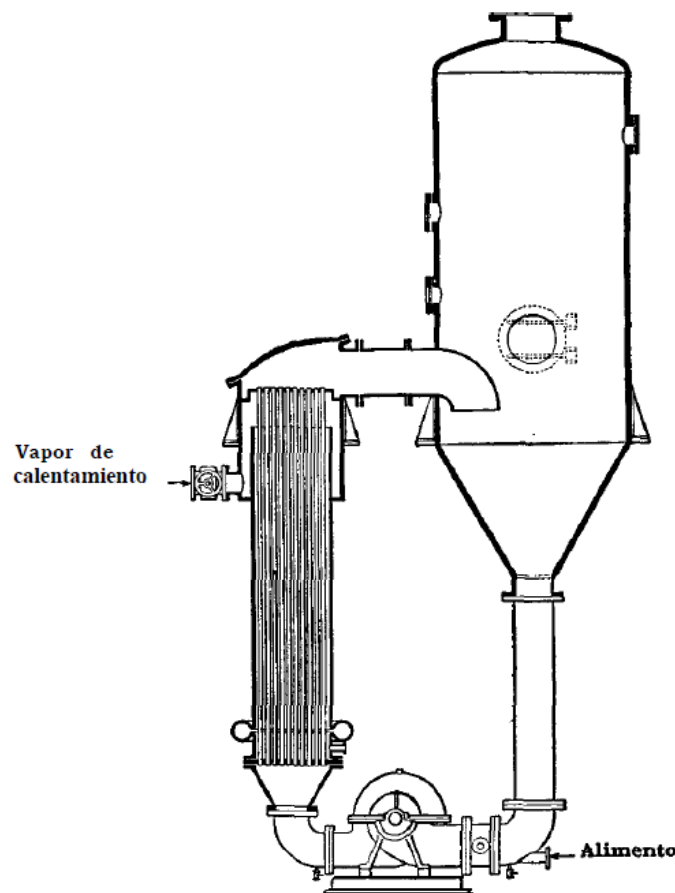


Figura 1-1 Evaporador de circulación forzada (Kern, 1965).



En el sistema de evaporación propio del proceso cloro-sosa, se han identificado las siguientes características:

- La sosa cáustica disuelta provoca un aumento significativo del punto de ebullición de la solución, el cual obedece la regla de Dühring, reduciendo así el potencial de transferencia de energía por la diferencia de temperaturas entre el líquido del proceso y el medio de calentamiento.
- La sosa cáustica concentrada es altamente corrosiva en contacto con el acero inoxidable, por lo que se requieren equipos con recubrimiento de níquel para reducir el daño causado por el ataque cáustico a las paredes del equipo, lo cual provoca paros continuos para mantenimiento.

En el caso particular de las celdas de diafragma, el cloruro de sodio que fluye en la corriente de proceso se cristaliza a condiciones de operación, por lo que se requiere de un mecanismo adicional para remoción y recuperación de la sal, para ser recirculada en la alimentación a la celda electrolítica. Esto se logra con sistemas de cristalización y separadores como centrífugas y filtros.

Es importante mencionar los estándares que se utilizan para medir el desempeño de cualquier sistema de evaporación, estos se encuentran definidos de la siguiente manera:

- **Capacidad:** Es el flujo másico de agua evaporada de la corriente de proceso, en unidades de kg/h o lb/h.
- **Economía:** Es la relación de la cantidad de masa de agua evaporada por unidad de masa de vapor alimentado al proceso, en unidades de kg de agua evaporada/kg de vapor alimentado.

En los ejemplos más comunes de modelado de evaporadores de múltiple efecto, encontrados principalmente en los libros de texto, se observan algunas consideraciones típicas como: despreciar el aumento en el punto de ebullición o aproximar las propiedades de la solución al disolvente puro o como solución ideal; lo cual permite una simplificación considerable de los cálculos y hasta una mejor convergencia al momento de resolver el modelo como un sistema de ecuaciones simultaneas. Sin embargo, para el caso de la evaporación de sosa



cáustica, no es posible recurrir a estas simplificaciones ya que los cambios en dichas propiedades no son despreciables en el intervalo de concentraciones en que operan estos equipos.

Si lo que se requiere es modelar matemáticamente un evaporador, se necesita una relación matemática de dicho aumento en el punto de ebullición. Este se puede obtener, ya sea de un ajuste de las líneas de la gráfica en la figura 1-2 o de correlaciones obtenidas a partir de experiencias industriales o de laboratorio.

Por ejemplo, una correlación para la temperatura de ebullición de una solución de NaOH (Holland, 1975) es:

$$\tau = (1.0 + 0.1419526x)T + 150.75706x^2 - 2.7095138x$$

Donde x es la fracción másica de NaOH y T es la temperatura de saturación del solvente puro en Kelvin.

En general, un sistema de evaporación de múltiple efecto consiste en una serie de etapas de o efectos, en los cuales el vapor alimentado al proceso ingresa en un primer efecto y el agua evaporada de la solución en éste, es introducida al siguiente como medio de calentamiento y así sucesivamente para todas las etapas de evaporación.

La ventaja de un evaporador de múltiple efecto (**EME**) radica en el aumento de la economía de vapor del proceso. Puesto que en un evaporador de un solo efecto, todo el vapor alimentado debe proveer la energía necesaria para evaporar suficiente disolvente de tal manera que el producto se concentre a las especificaciones deseadas; el flujo total de vapor alimentado resulta mucho mayor que en el caso del efecto múltiple, donde una parte considerable de la energía proporcionada al proceso es aprovechable para efectos posteriores. Esto se traduce a su vez, en un costo fijo de capital mucho mayor para un evaporador de múltiple efecto, el cual se compensa con la disminución de costos de operación.

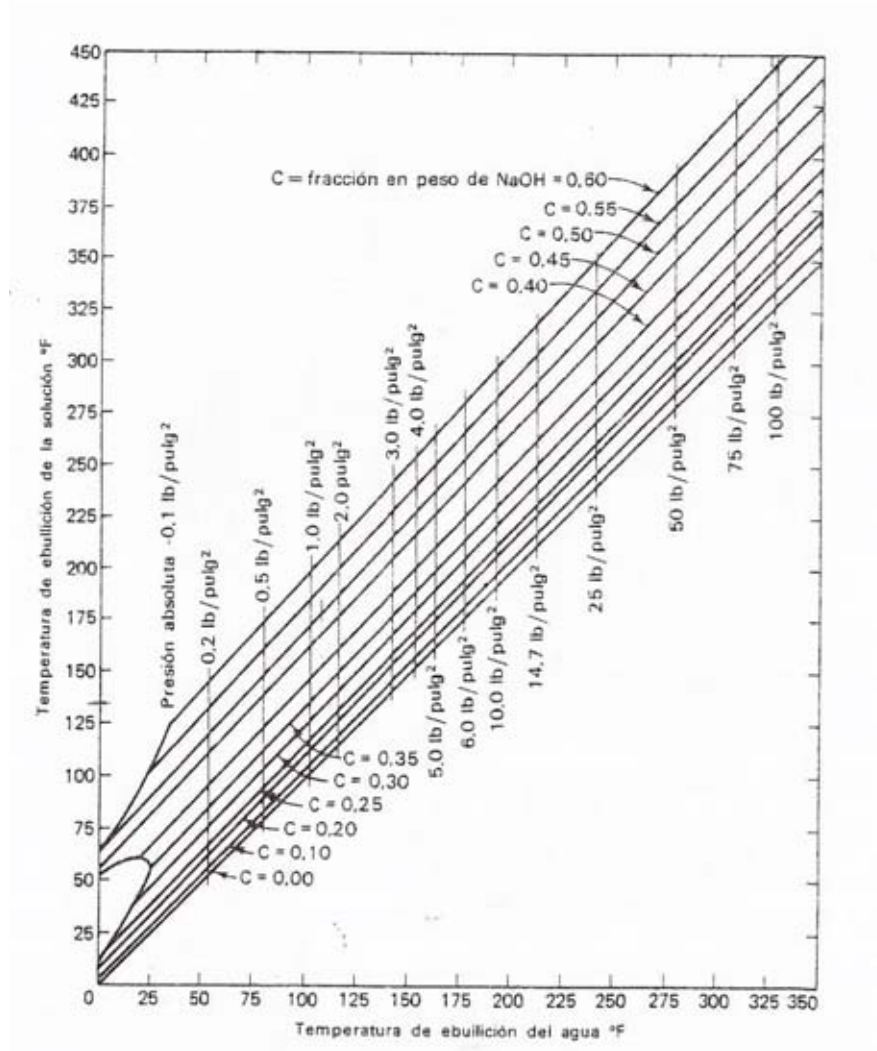


Figura 1-2 Líneas de Dühring para el aumento en el punto de ebullición en soluciones acuosas de NaOH (Holland, 1975).

Como se observa en el diagrama de la figura 1-2 el aumento en la concentración de hidróxido de sodio en la solución provoca un incremento en la temperatura de ebullición, reduciendo la diferencia de temperatura dicha solución y el medio de calentamiento, y con ello el potencial de calor transferido, provocando a su vez un incremento en el área de transferencia necesaria en los evaporadores. En el intervalo de operación del proceso, entre 11 y 50 % en peso de NaOH, se observa en la figura 1-2 que existe un cambio de hasta 75 °F (o 41.67 °C) en el punto de ebullición.



Como se mencionó anteriormente, la industria de soluciones alcalinas utiliza evaporadores de múltiple efecto por motivos económicos, particularmente un proceso con tecnología de celda de diafragma o membrana requiere de evaporadores de triple o cuádruple efecto, dependiendo de la carga alimentada al evaporador y de las condiciones de diseño en las que se desee operar. Debido al cloruro de sodio y otras impurezas que atraviesan los diafragmas provenientes de la alimentación a las celdas, tales como sulfatos y cloratos, es necesario integrar esquemas de separación intermedios entre dos o más efectos, los cuales pueden ser: cristalizadores, centrífugas, recuperadores o separadores de sales precipitadas. Un caso particular de este tipo de problemas sucede cuando además de hidróxido y cloruro de sodio, el licor proveniente de las celdas contiene sulfato de sodio. Este problema consiste en la cristalización de una sal triple ($\text{NaCl} \cdot \text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$), lo que provoca que el proceso de evaporación necesite de un subproceso adicional que permita la separación de la sal triple de la solución cáustica o producto final, así como cualquier otro componente que pudiese cristalizar al momento del enfriamiento de dicho producto.

La sal triple resulta en más de un problema dentro del proceso en operación, además de que el cloruro de sodio debe ser retirado debido a su constante precipitación dentro de los efectos, para posteriormente recircularlo al proceso. Por otra parte, el sulfato de sodio se encuentra en una cantidad relativamente inferior y si bien algunas cantidades de éste pueden ser purgadas a costa de una cantidad razonable de producto, esto resulta en una reducción de la rentabilidad del proceso global. Sin embargo, debido a la disminución de la solubilidad del sulfato conforme se concentra el hidróxido de sodio, este puede ingresar como sal triple al último efecto y al tanque flash, que son las etapas finales de la evaporación, los cuales generalmente están fabricados de aleaciones de níquel o recubrimientos de este mismo material. La sal triple entonces provoca un desgaste en el recubrimiento y envía a la recuperación del cloruro de sodio, partículas de níquel que no deben exceder un límite preestablecido en partes por billón (ppb), puesto que si ingresan en las celdas electrolíticas estas propician la formación de iones hipoclorito (ClO^-) reduciendo sustancialmente la eficiencia de la celda.

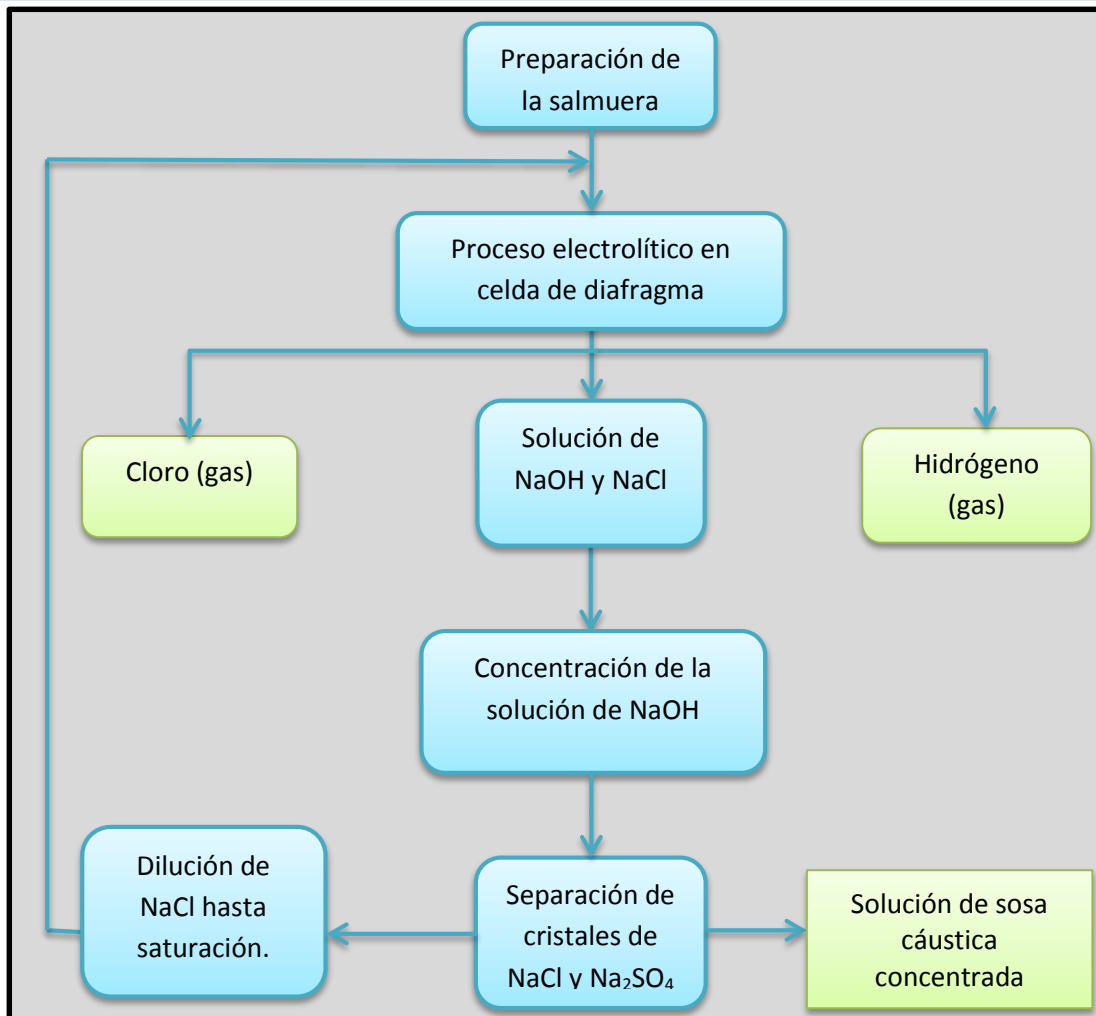


Figura 1-3 Diagrama de bloques del proceso Cloro-Sosa con tecnología de diafragmas.

Es importante señalar que la introducción de níquel y otros contaminantes al proceso puede provenir de la salmuera, para la que generalmente existe un tratamiento previo, de tal manera que ésta cumpla con determinadas especificaciones al momento de ingresar a la celda electrolítica. Al utilizar celdas de diafragma se introduce una recirculación importante de subproductos o salmuera procesada en la celda electrolítica, la cual es mezclada con la corriente de alimentación formando la corriente de entrada a la celda, por esta razón el tratamiento de los cristales formados durante la evaporación debe llevarse a cabo con precaución. La figura 1-3, expone el diagrama general de un proceso cloro-sosa que utiliza celdas de diafragma en su operación.



1.3 Simulación de sistemas de evaporación múltiple efecto

La evaporación industrial ha sido objeto de rigurosos estudios debido a la amplia variedad de compañías que requieren producir cantidades masivas de un determinado producto en solución concentrada. Es así como un sistema de evaporación requiere de un análisis riguroso debido a los altos costos tanto de inversión como de operación que supone.

Mucho énfasis se ha hecho en el planteamiento de las ecuaciones correspondientes a cualquier Evaporador de Múltiple Efecto, (Kern, 1965) (Holland, 1975) y debido a la limitada capacidad de computo los cálculos se planteaban de forma que muchas de las propiedades termodinámicas de los fluidos de proceso y vapor se obtenían de tablas de vapor, nomogramas y correlaciones. Por este motivo, muchos estudios se limitaban al planteamiento de sistemas sencillos de los cuales existía información disponible, suponiendo que las interferencias como los contaminantes o subproductos de proceso no afectaban considerablemente dichas propiedades.

Sin embargo, el desarrollo de modelos termodinámicos que permiten estimar las propiedades de soluciones al equilibrio, hacen posible introducir en el modelado matemático, variables que previamente no estaban consideradas, pero cuyo cálculo conlleva a obtener resultados más precisos de los fenómenos que se llevan a cabo dentro de los equipos de proceso.

1.4 Cálculo de propiedades termodinámicas

Varias correlaciones existen para el cálculo de propiedades de soluciones electrolíticas y en específico de NaOH y NaCl en sistemas acuosos, éstas han sido determinadas debido a su enorme aplicación en la industria (O'Brien, Bommaraju, & Hine, 2008). Sin embargo, una aproximación mediante correlaciones está limitada a la precisión del ajuste matemático y el intervalo de validez de acuerdo a la información experimental. Entre algunos ejemplos de estas propiedades previamente referenciadas se encuentran: la densidad, la conductividad, la solubilidad y el calor específico. Un notorio contraste es la información de sistemas acuosos H₂O-NaOH-NaCl cuya información disponible se resume en la figura 1-4.

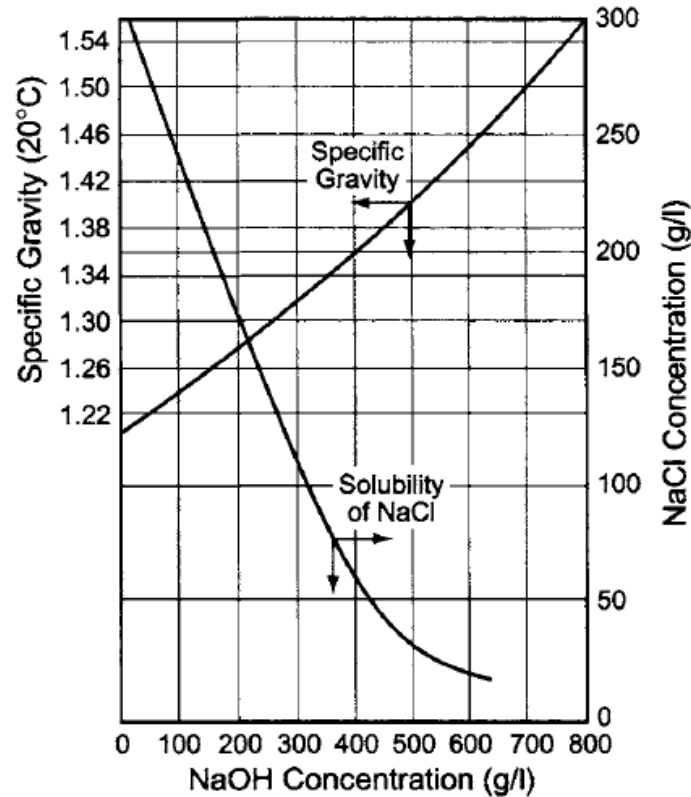


Figura 1-4 Propiedades de soluciones acuosas saturadas de NaOH-NaCl (O'Brien, Bommaraju, & Hine, 2008)

Esto hace necesario recurrir a un modelo que incluya el cálculo de propiedades en el intervalo de concentración de las especies presentes en el proceso. Por lo cual, se necesitan las ecuaciones termodinámicas que describen el equilibrio físico, que en base a parámetros conocidos del sistema y de las especies presentes, permitan el cálculo de las propiedades de las corrientes en cada una de las etapas del proceso.

Las propiedades de los sistemas electrolíticos son difíciles de calcular con respecto a otros sistemas de importancia industrial que no se disocian al estar en solución. Esto es debido a que a pesar de que su modelado se realiza principalmente en la fase líquida, intervienen fuerzas electrostáticas propias de los iones presentes en la solución, además del hecho de que a determinadas concentraciones de saturación, los solutos pueden precipitar como cristales o sales formando fases adicionales. Este problema puede abordarse por medio de la suposición de que el sistema se encuentra al equilibrio, con lo que el potencial químico de cada sustancia en las fases presentes debe ser igual.



Teniendo esto en cuenta, podemos aproximar el comportamiento de un efecto al de un tanque flash. Dicho estimado es únicamente un cálculo inicial del mismo, ya que el fenómeno de transferencia más representativo de un evaporador de circulación forzada es la transferencia de calor entre el fluido de proceso y el vapor condensando, lo cual sucede generalmente en un intercambiador de calor inmediato a la estructura que recibe el fluido de proceso y donde las fases formadas son separadas. El cálculo del tanque flash permite obtener las propiedades tanto de la salida de vapor como del licor concentrado, con la suposición de que únicamente existen dos fases. La integración de una tercera fase al cálculo involucra la necesidad de parámetros termodinámicos de las especies que posiblemente se cristalicen.

Debido a que las condiciones de proceso son conocidas, es necesario integrar una expresión del equilibrio por cada especie que pudiese formarse a partir de los iones disueltos en el licor concentrado.

En base a las características del licor cáustico típico de plantas con tecnología de diafragmas, se necesita información de: NaCl, NaOH y Na₂SO₄ que a determinadas concentraciones, pueden precipitar formando tres sales distintas propiciadas por el anión sulfato de esta última:

- El Sulfato de sodio decahidratado o sal de Glauber (Na₂SO₄·10H₂O),
- Una sal doble (Na₂SO₄·NaOH) formada por los aniones de hidróxido y sulfato,
- Una sal triple (Na₂SO₄·NaOH·NaCl) formada por el catión de sodio y los aniones de las tres especies presentes.

Con base a la información de este sistema, se espera que a las condiciones normales de operación se precipiten el cloruro de sodio y a partir de determinada concentración de ion hidróxido precipite la sal triple.

Kenneth Pitzer propuso por primera vez un modelo capaz de predecir de manera precisa datos experimentales para sistemas electrolíticos hasta 6*m* (Pitzer K. S., 1973), cuya innovación radicaba en incluir la contribución de las fuerzas de largo alcance, como una extensión de la teoría de Debye-Hückel para soluciones muy diluidas, formulando un modelo teórico para la energía libre de Gibbs en Exceso de la solución. Estas contribuciones funcionan correctamente para soluciones de electrolitos 1:1, 2:1 y 1:2 (relación catión:anión por cada



mol disociado). Sin embargo su precisión estaba limitada a un máximo intervalo de aproximadamente $5m$ (molal) para la mayoría de los sistemas analizados.

Posteriormente a éste y otros trabajos subsecuentes (Pitzer & Mayorga, 1973) surgieron modelos que postularon la integración de una contribución de las fuerzas de corto alcance, tanto entre los iones disueltos, como entre los iones y disolvente. Esto mejora la precisión de los modelos previos a concentraciones altas. Chen propuso la integración del modelo *Non-Random Two Liquids NRTL* (Chen, Brit, Boston J, & Evans L, 1982), para la consideración de las interacciones de corto alcance, logrando una reducción en los parámetros experimentales necesarios para el modelado de los sistemas electrolíticos. Estudios posteriores encontraron la manera de reducir la cantidad de parámetros necesarios para una mezcla de múltiples electrolitos disueltos en solución (Chen & Evans, 1986), en base a la adaptación del modelo NRTL inicialmente propuesto, de tal forma que únicamente se requieren los parámetros de interacción binaria de todos los componentes de la solución.

El simulador de procesos Aspen Plus puede modelar el comportamiento de un evaporador como un sistema flash, calculando las propiedades de las corrientes del proceso mediante modelos de ecuaciones de estado para la fase de vapor del fluido de proceso. En el caso de los coeficientes de actividad de soluciones electrolíticas esta herramienta maneja tres modelos termodinámicos:

- El modelo de Pitzer. Este ha sido utilizado ampliamente en la industria, previo al desarrollo de modelos más complejos, funciona principalmente en soluciones con una concentración de $6m$.
- El modelo Bromley-Pitzer. Se basa en modelos previos que permiten el cálculo de un coeficiente medio de actividad iónica. Sin embargo, se hace referencia a que este modelo no es termodinámicamente consistente siendo su principal ventaja el cálculo del coeficiente de actividad para sistemas electrolíticos sin mediciones, utilizando la correlación de Bromley para los parámetros binarios (Bromley, 1973).
- El modelo NRTL para electrolitos. Como se mencionó anteriormente, este modelo desarrollado por Chen (Chen & Song, 2004), es una adaptación del modelo NRTL (Renon & Prausnitz, 1968), el cual permite determinar los cálculos al equilibrio de



sistemas electrolíticos y, en ausencia de estos, el modelo se reduce a las ecuaciones NRTL para el cálculo de sistemas líquidos, las observaciones experimentales han demostrado que este modelo puede predecir una amplia variedad de electrolitos en intervalos muy amplios de concentraciones.

Generalmente, el modelado de un sistema de evaporación se realiza en estado estacionario, suponiendo condiciones de equilibrio, de tal manera que el vapor de cada efecto está en equilibrio con la solución dentro del mismo. Por la suposición de mezclado perfecto, se considera que la concentración del licor a la salida es similar a la concentración dentro del equipo, por lo que, una vez identificadas las fases es posible establecer las condiciones de equilibrio mediante las variables de proceso conocidas. Dos esquemas de simulación pueden ser propuestos para resolver este problema. El primero consiste en considerar la concentración a la salida como un dato conocido e iterar las condiciones de operación de cada evaporador. Sin embargo, para fines prácticos se recurre a un segundo esquema denominado “modular”, en el que cada evaporador se resuelve introduciendo las variables de operación y de esta manera es posible iterar cualquier variable de interés, por ejemplo, las concentraciones a la salida de cada efecto.



Capítulo 2 Termodinámica de los Sistemas Electrolíticos

Los electrólitos son sustancias cuya característica principal es que al disolverse, se separan ya sea total o parcialmente, en partículas con carga eléctrica llamadas iones. Comúnmente, se pueden identificar estos compuestos dentro de tres grupos principales: ácidos, bases y sales.

2.1 Soluciones electrolíticas

Las soluciones electrolíticas tienen propiedades que las caracterizan en comparación con otro tipo de soluciones o mezclas. Una de ellas es que permiten el flujo de electrones a través de otras sustancias (o disolventes) que en condiciones normales no serían capaces; es decir, al formar soluciones conducen la electricidad. Además, la presencia de iones altera algunas de las propiedades de la solución final con respecto a las del disolvente puro, éstas se conocen como propiedades coligativas, las cuales son:

- El aumento en la presión de vapor,
- el aumento en el punto de ebullición,
- la disminución de la temperatura de fusión y
- la presión osmótica.

No es el objetivo del presente trabajo adentrarse en la definición y análisis de cada una de estas propiedades, sin embargo, el aumento en el punto de ebullición es de particular interés al analizar el fenómeno de evaporación y será abordado con mayor detalle en las siguientes secciones.



En las soluciones electrolíticas se pueden identificar las siguientes especies presentes:

- **Moleculares.** Son aquellas cuya carga total neta es neutra, aunque son propensas a los efectos de solvatación, es decir, en el caso de compuestos polares, la capacidad de estabilizar las cargas de los iones presentes en la solución rodeándolos por medio de las diferencias en densidades de carga.
- **Electrolitos fuertes.** Aunque el efecto de disociación depende de las características de cada sustancia, estos electrolitos se presentan casi en su totalidad en forma de sus iones constituyentes, por lo que generalmente se consideran como una disociación completa.
- **Electrolitos débiles.** Son aquellos que al estar presentes en la solución existen tanto como moléculas, así como en sus componentes iónicos, esto implicará más de una disociación como en el caso del ácido sulfúrico. Para conocer la concentración o el grado de disociación de estas sustancias y sus iones, se requiere de la constante de equilibrio o de disociación.

En soluciones de componentes inorgánicos, principalmente sales, es común encontrar grandes diferencias entre el punto de ebullición del disolvente y del electrolito, tal es el caso de las soluciones acuosas de NaCl, NaOH y Na₂SO₄. Debido a la importancia de este tipo de soluciones para la industria, se han desarrollado métodos empíricos para estimar las propiedades de las soluciones acuosas que contengan este tipo de electrolitos como se mencionó en el apartado 1.4 del capítulo anterior.

Las soluciones electrolíticas comparten algunas características con otro tipo de soluciones líquidas, todas ellas presentan una desviación considerable de la idealidad y por lo tanto el cuantificar esta desviación es de vital importancia para modelar el comportamiento incluso, de los sistemas más sencillos.

Una vez identificado el efecto de disociación en las soluciones electrolíticas por Arrhenius en 1887, se necesitó el desarrollo de una compleja teoría a partir de las ecuaciones de transporte y la teoría de partículas cargadas. En 1923, Peter Debye y Erich Hückel plantearon el primer modelo que logró predecir el comportamiento de soluciones electrolíticas fuertes



altamente diluidas. Este modelo es conocido como la teoría límite de Debye-Hückel y permite el cálculo del coeficiente de actividad de soluciones electrolíticas bajo ciertas restricciones, principalmente de concentración.

A continuación se describen las relaciones termodinámicas básicas para el estudio de cualquier sistema:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.1a)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (2.1b)$$

$$dG = dH - SdT \quad (2.1c)$$

Una solución está formada por dos o más componentes por lo que la manera de calcular las propiedades de este tipo de sistemas es a través de la contribución de cada componente en la solución. Por lo cual, las propiedades termodinámicas señaladas anteriormente son funciones explícitas de la Presión, Temperatura y Composición en un estado particular del sistema.

Por definición, el cambio de una propiedad con respecto al número de moles de un componente, manteniendo la Temperatura, Presión y número de moles de los demás componentes, constantes se conoce como propiedad parcial molar, y para el caso de la Energía Libre de Gibbs se denomina como Potencial Químico dando origen a la siguiente definición:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,j \neq i} = \bar{G}_i \quad (2.2)$$

En un sistema con múltiples fases presentes, la ecuación de Gibbs-Dühem puede escribirse para cada componente ($i = 1, 2, 3 \dots N$) en cada fase (α, β, γ , etc.), considerando cada fase como un subsistema abierto, en el cual existe transferencia de masa con las demás fases, llegando a la siguiente condición de equilibrio:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.3)$$

La deducción completa de la ecuación anterior puede consultarse en (Smith, Van Ness, & Abbott, 2005) en la sección “*Potencial Químico y Equilibrio de Fase*”.



Dicha condición de equilibrio es válida en la presencia de más de dos fases, considerando temperatura y presión uniforme en todo el sistema, en cuyo caso se requiere de igualar el potencial químico de cada especie presente en cada una de las fases. Para el presente caso de estudio, debido a los electrolitos que se manejan en este tipo de evaporadores, se hicieron las siguientes consideraciones:

- Los electrolitos se encuentran como iones disueltos y únicamente en la fase líquida
- La fase vapor está únicamente constituida por agua
- Cada sal que puede precipitar en forma de una fase sólida

Además del equilibrio de fases, en las soluciones electrolíticas se debe introducir el equilibrio químico o de disociación debido al efecto de ionización de los electrolitos, generalizado de la siguiente manera:



$$\mu_{ca}^l = \nu_c \mu_c + \nu_a \mu_a \quad (2.5)$$

Donde ca es la molécula del electrolito, c y a los iones en que se disocia y, ν_c y ν_a sus respectivos coeficientes estequiométricos de acuerdo a la ecuación 2.4. El planteamiento anterior es válido únicamente para electrolitos fuertes debido a que estos se encuentran totalmente disociados en la solución, por lo que la reacción 2.4 ocurre muy rápidamente en dirección de los productos. En el caso de tener electrolitos débiles se debe plantear la ecuación 2.4, como una reacción reversible al equilibrio, cuyas concentraciones se expresan a través de la constante de equilibrio químico de dicha reacción. Esta constante es función del grado de disociación del electrolito (Teoría de Arrhenius-Oswald) el cual a su vez es un fenómeno asociado a la conductividad molar del electrolito (Laidler & Meiser, 1995).

Como se estableció previamente si el electrolito precipita en una fase sólida se puede plantear la siguiente relación al equilibrio entre las fases líquida y sólida:

$$\mu_{ca}^l = \mu_{ca}^s \quad (2.6)$$

$$\mu_{ca}^s = \nu_c \mu_c + \nu_a \mu_a \quad (2.7)$$



El cálculo del potencial químico se hace a través de la ecuación de Lewis

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (2.8)$$

Donde μ_i° es el potencial químico en estado estándar (1 atm) y a_i es la actividad del componente i .

Para nuestro sistema i puede ser tanto el disolvente como los iones contenidos en la solución para los cuales establecer un estado estándar como compuesto puro no es conveniente debido a que los iones no existen como tal en ausencia de un medio o disolvente. Por convención el estado estándar de un ion suele estar definido como el ion a dilución infinita en agua a condiciones estándar.

La actividad de un componente en solución líquida se puede expresar de la siguiente manera

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (2.9a)$$

$$a_i^m = m_i \gamma_i^m \quad (2.9b)$$

Dependiendo del enfoque que se requiere abordar, la actividad se puede escribir en términos de la fracción mol (ecuación 2.9a) o de la molalidad m (ecuación 2.9b). En distintos artículos y textos se prefiere la base molal, definida como $m = \frac{\text{moles de soluto}}{1 \text{ kg de disolvente}}$, debido a los pequeños intervalos de soluto en soluciones diluidas que comúnmente se manejan. Sin embargo, el principal problema de la molalidad resulta al manejar soluciones altamente concentradas, puesto que en el límite cercano al soluto puro $m \rightarrow \infty$ (Prausnitz, Lichthenthaler, & Gomes de Acevedo, 1999). En el simulador de procesos Aspen Plus, únicamente se permite el manejo de concentraciones como fracción masa o fracción mol, por lo cual el modelo E-NRTL para electrolitos (incluido en este programa) se encuentra desarrollado en estas bases de concentraciones, mientras que otros métodos desarrollados en base molal. Por ejemplo, el modelo Bromley-Pitzer usa una regla de conversión de fracción mol a molalidad y viceversa para realizar los cálculos ya que las ecuaciones planteadas para dicho modelo se encuentran en estas unidades.



2.2 Equilibrio en el licor de celdas

En base a lo establecido en la sección anterior podemos hacer los siguientes planteamientos para los componentes del licor de celdas y las corrientes dentro del evaporador de triple efecto:

- 1) $NaOH_{(ac)} \rightarrow Na_{(ac)}^+ + OH_{(ac)}^-$
- 2) $NaCl_{(ac)} \rightarrow Na_{(ac)}^+ + Cl_{(ac)}^-$
- 3) $Na_2SO_4_{(ac)} \rightarrow 2Na_{(ac)}^+ + SO_4^{2-}_{(ac)}$
- 4) $NaOH_{(s)} \leftrightarrow Na_{(ac)}^+ + OH_{(ac)}^-$
- 5) $NaCl_{(s)} \leftrightarrow Na_{(ac)}^+ + Cl_{(ac)}^-$
- 6) $Na_2SO_4_{(s)} \leftrightarrow 2Na_{(ac)}^+ + SO_4^{2-}_{(ac)}$
- 7) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O_{(s)} \leftrightarrow 2Na_{(ac)}^+ + SO_4^{2-}_{(ac)} + 10H_2O_{(ac)}$ {Sal de Glauber}
- 8) $Na_2SO_4 \cdot NaOH_{(s)} \leftrightarrow 3Na_{(ac)}^+ + SO_4^{2-}_{(ac)} + OH_{(ac)}^-$ {Sal doble}
- 9) $Na_2SO_4 \cdot NaCl \cdot NaOH_{(s)} \leftrightarrow 4Na_{(ac)}^+ + SO_4^{2-}_{(ac)} + Cl_{(ac)}^- + OH_{(ac)}^-$
{Sal triple}

Las reacciones de la 1 a la 3 representan la disociación de cada electrolito mientras que de la 4 a la 9 representan la precipitación de sales. Si las reacciones anteriores se expresan de la forma general $aA+bB \rightarrow cC+dD$ la condición de equilibrio químico puede definirse como:

$$\sum_i \mu_i v_i = 0 \quad (2.10)$$

Donde i es la especie química (A, B, C o D), μ_i es el potencial químico de la especie i , y v_i es el coeficiente estequiométrico (negativo para reactivos y positivo para productos) de la especie i .

En el conjunto de ecuaciones anteriores no se incluye la disociación del agua, puesto que la contribución de las concentraciones de los iones hidronio H^+ e hidroxilo OH^- , es despreciable en comparación a las concentraciones de los demás componentes en la solución. Así mismo, es importante mencionar que el ion hidronio indicaría la formación de HCl así como H_2SO_4 , sin embargo, se ha observado que a las condiciones de pH del flujo de licor del proceso no propicia la formación de estos dos compuestos, debido a que el pH de las corrientes de proceso está determinado por la contribución de los iones OH^- de la sosa cáustica.



De manera análoga al ejercicio que deriva en la ecuación 2.10 podemos expresar el equilibrio de solubilidad como:



Por lo que de acuerdo a la regla de equilibrio de la ecuación 2.10 tenemos

$$v_{sal}\mu_{sal} = v_c\mu_c + v_a\mu_a \quad (2.12)$$

Y sustituyendo la expresión 2.8 en la ecuación 2.12

$$v_{sal}(\mu_{sal}^\circ + RT\ln a_{sal}) = v_c(\mu_c^\circ + RT\ln a_c) + v_a(\mu_a^\circ + RT\ln a_a) \quad (2.13)$$

Reordenando términos y regresando la definición de potencial químico por su equivalente como Energía Libre de Gibbs Parcial Molal en estado estándar la ecuación se puede reescribir de la siguiente manera:

$$v_{sal}\bar{G}_{sal}^\circ + v_c\bar{G}_c^\circ + v_a\bar{G}_a^\circ = RT\ln\left(\frac{a_c^{v_c} a_a^{v_a}}{a_{sal}^{v_{sal}}}\right) \quad (2.14)$$

Dependiendo del enfoque de concentración (molalidad o fracción molar) utilizando en el modelo, la actividad de los componentes puede ser sustituida por la ecuación 2.9a o 2.9b.

Definiendo la constante de equilibrio de solubilidad como:

$$K_{sol} = \exp[(v_{sal}\bar{G}_{sal}^\circ + v_c\bar{G}_c^\circ + v_a\bar{G}_a^\circ) / RT] \quad (2.15)$$

El equilibrio de cada sal se determina a partir de la constante del equilibrio químico representada en forma general por la siguiente ecuación:

$$K_{sol} = \frac{[x_c\gamma_c]^{v_c}[x_a\gamma_a]^{v_a}}{[x_{sal}\gamma_{sal}]^{v_{sal}}} \quad (2.16)$$

Como se observa en la derivación de la ecuación 2.15 la constante de solubilidad K_{sol} se encuentra en términos de la energía libre de Gibbs estándar a 1 atm de presión y la temperatura del sistema, por lo tanto, la constante de solubilidad resulta una función exclusiva de la temperatura. De igual manera, en el estado estándar se considera la sal como una fase pura de concentración $x=1$ y el líquido una solución ideal a dilución infinita.



La base de datos de Aspen contiene información ajustada para el cálculo de la constante de solubilidad en la forma de la siguiente ecuación

$$K_{sol} = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C * \ln T + D * T\right) \quad (2.17)$$

Donde T es la temperatura absoluta en Kelvin y A, B, C, y D, son constantes ajustadas a partir de información experimental.

En la siguiente tabla se muestran los valores incluidos en la Base de Datos de Aspen Plus para el cálculo de las constantes de solubilidad a determinada temperatura para dichas sales.

Tabla 2-1 Parámetros para el cálculo de la variación de la constante de solubilidad

Sal	A	B	C	D
Cloruro	-100.5430	912.2050	18.8197	-0.0478
Sulfato	-673.7890	16748.6000	117.2830	0.2126
Glauber	17.5063	-9658.3200	0	0
Doble	-35.5978	8795.8200	0	0
Triple	-50.1123	11877.0000	0	0

La constante de solubilidad permite el cálculo de la concentración de sales en las corrientes de proceso a determinadas condiciones de presión y temperatura. Sin embargo, para determinar las concentraciones al equilibrio en el sistema es necesario resolverlas en conjunto con las ecuaciones correspondientes al equilibrio de fases Vapor-Líquido-Sólido.

$$K_{eqSL} = \frac{a_i^L}{a_i^S} = x_i \gamma_i \quad (2.18)$$

$$K_{eqLV} = \frac{a_i^V}{a_i^L} = \frac{y_w \phi_w P}{x_w \gamma_w} \quad (2.19)$$

En las cuales, K_{eqSL} y K_{eqLV} son las constantes del equilibrio Sólido-Líquido y Líquido-Vapor, respectivamente.

Las ecuaciones 2.12 y 2.13 describen los equilibrios de fases que encontramos en el sistema de nuestro interés. Mientras que los tres compuestos electrolíticos se encuentran al equilibrio con sus correspondientes sales (Ec. 2.12), la única sustancia presente en la fase vapor es el



disolvente w , en este caso el agua (Ec. 213). Cada una de las sales que cristaliza forma una sola fase de concentración unitaria por lo que su actividad se considera igual a 1 en base a al siguiente planteamiento:

$$\alpha_i^S = \frac{f_i^S(T, P, x_i = 1)}{f_i^o(T, 1atm, x_i = 1)} = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{1atm}^P V_i^S dP\right) \approx 1 \quad (2.20)$$

De la ecuación anterior es razonable considerar que a presiones lejanas al punto crítico el volumen de la fase sólida no es dependiente de la presión, por lo que la integral se reduce a una diferencia entre la presión de 1 atm en el estado estándar y la presión del sistema, para efectos prácticos el exponencial de esta expresión se iguala a la unidad.

La actividad del vapor de agua en el numerador de la ecuación 2.12 se puede escribir como una relación de fugacidades, de manera análoga a la fase sólida. Sin embargo, nótese que para la fase vapor el estado de referencia seleccionado por convención es como gas ideal a 1 atm, por lo tanto, la actividad queda en función del coeficiente de fugacidad, la concentración en el vapor y la presión del sistema, cuyas unidades deben ser coherentes con el estado de referencia definido.

El coeficiente de actividad de los electrolitos γ_{ca} se calcula a partir del modelo termodinámico seleccionado escogiendo un estado de referencia conveniente de acuerdo a la información disponible, en el caso del simulador de procesos γ_{ca} se calcula por una solución a dilución infinita a condiciones estándar, mientras que otro estado de referencia habitualmente utilizado es una solución de concentración 1m a las mismas condiciones de presión y temperatura. Finalmente, la actividad de la fase vapor se calcula a partir de una ecuación de estado apropiada para el agua.

2.3 Cálculo de la Energía Libre

La propiedad de principal interés es la Energía Libre de Gibbs G , ya que permite el cálculo de otras propiedades termodinámicas como la Entalpía y la Entropía del sistema, además de funcionar como criterio del equilibrio de acuerdo a su relación con el potencial químico como se planteó en la ecuación 2.2.



Las propiedades en exceso cuantifican la desviación de tales propiedades termodinámicas con respecto a la idealidad bajo las mismas condiciones de presión, temperatura y composición. Por lo tanto, es necesario conocer el valor de la Energía libre de Gibbs en exceso G^{ex} para calcular el valor real de esta propiedad a través de la siguiente definición:

$$G^{ex} = G - G^{id} \quad (2.21)$$

2.4 Modelo de Composición Local para electrolitos en soluciones líquidas

El Modelo de Composición Local propuesto en 1982 por Chau-Chyun Chen y colaboradores (Chen, Brit, Boston J, & Evans L, 1982), consiste en una extensión del modelo de Pitzer, para el modelado de las interacciones de corto alcance debido a la naturaleza iónica de los componentes de una solución electrolítica. En su artículo de 1982, Chen explica las carencias del modelo de Pitzer, principalmente respecto a la poca precisión en cálculos de soluciones con electrolitos débiles. Así mismo propone una reducción en la cantidad de parámetros necesarios para el cálculo de la G^{ex} debido a la limitada cantidad de información experimental disponible en ese entonces.

Las interacciones entre moléculas e iones están asociadas con dipolos permanentes, fuerzas de dispersión y fuerzas ion-dipolo (Zemaitis Jr., Clark, Rafal, & Scrivner, 1986). Éstas fueron despreciadas en varios modelos debido a que en disoluciones diluidas de electrolitos fuertes, las principales interacciones suceden debido a las fuerzas electrostáticas de largo alcance entre iones. Es por ello que el modelo presentado por Chen y colaboradores, así como sus posteriores mejoras, introduce una adaptación que incluiría las interacciones de corto alcance, cuya relevancia aumenta al trabajar con disoluciones de electrolitos débiles, múltiples disolventes y disoluciones concentradas.

Para representar estas interacciones o fuerzas de corto alcance, utilizaron el modelo Non-Random Two Liquids NRTL (Renon & Prausnitz, 1968), tal que al aplicar el modelo a un sistema electrolítico diluido, éste se reduce a la teoría límite de Debye-Hückel y cuando no hay presencia de electrolitos se reduce al modelo NRTL original.



Este modelo tiene dos principios fundamentales (Chen & Evans , 1986)

- *La repulsión entre iones de cargas similares.* Establece que los iones se encuentran rodeados únicamente de otros iones con cargas opuestas y de moléculas del disolvente.
- *La electroneutralidad local.* Establece que la carga neta entre los cationes y aniones que rodean una molécula de disolvente debe ser igual a cero.

El modelo ENTRL plantea que la Energía Libre de Gibbs en Exceso G^{ex} , para una solución electrolítica, puede ser expresada por términos separados, que representan las contribuciones energéticas de las interacciones de corto y largo alcance entre las partículas presentes. La relación entre las ecuaciones siguientes puede apreciarse a través de las ecuaciones: 2.2, 2.8 y 2.9.

$$\frac{G^{ex*}}{RT} = \frac{G^{ex*,pdh}}{RT} + \frac{G^{ex*,lc}}{RT} + \frac{G^{ex*,born}}{RT} \quad (2.22)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{pdh} + \ln \gamma_i^{lc} + \ln \gamma_i^{born} \quad (2.23)$$

Las ecuaciones anteriores corresponden al modelo propuesto por (Mock, Evans & Chen, 1986). En éstas ecuaciones, se introduce un término adicional basado en la teoría de Born, para la contribución energética entre el estado de referencia de una especie iónica en una mezcla de disolventes, al estado de referencia de dilución infinita en solución acuosa, sobre el cual está basado el modelo ENRTL, lo que permite aplicarlo a sistemas con mezclas de disolventes. Sin embargo, en nuestro caso de estudio tenemos únicamente agua como disolvente, por lo cual, este término no presenta contribución alguna y es eliminado de los cálculos. Se presenta la ecuación correspondiente a la contribución del término de Born, a manera de ilustración, dentro del apartado de contribuciones de largo alcance.

2.4.1 Contribuciones de largo alcance

Para representar las contribuciones de largo alcance para la Energía Libre de Gibbs en Exceso G^{ex*} , se utiliza la formulación de Pitzer-Debye-Hückel a través de la siguiente ecuación, normalizada a fracción molar:



$$\frac{G^{ex*,pdh}}{RT} = - \left(\sum_k x_k \right) \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{0.5} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{0.5}) \quad (2.24)$$

Con la derivación apropiada se puede determinar el coeficiente de actividad como:

$$\ln \gamma_i^{pdh} = - \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{0.5} A_\phi \{ (2z_i^2/\rho) \ln(1 + \rho I_x^{0.5}) + (z_i^2 I_x^{0.5} - 2I_x^{3/2}) / (1 + \rho I_x^{0.5}) \} \quad (2.25)$$

Dónde:

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 d_s}{1000} \right)^{0.5} \left(\frac{e^2}{\epsilon_s kT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.26)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 x_i \quad (2.27)$$

ρ Es el parámetro de aproximación, que depende tanto del electrolito como de la expresión para las fuerzas de corto alcance. En general, se utiliza un valor fijo para una amplia variedad de electrolitos. Pitzer propuso el valor de 14.9 para esta variable.

M_s Es el peso molecular del disolvente

I_x Fuerza Iónica

A_ϕ Parámetro de la ecuación de Debye-Hückel

z_i Carga del ion i

N_0 Número de Avogadro

e Carga del electrón

d_s Densidad másica del disolvente

ϵ_s Constante dieléctrica del disolvente

k Constante de Boltzman



2.4.2 Contribuciones de corto alcance

Este término representa las interacciones molécula-molécula, molécula-ion e ion-ion. Como se mencionó previamente, está basado en el modelo NRTL, el cual supone que la entropía no ideal de mezclado es despreciable en comparación con el calor de mezclado.

Con base en los fundamentos del modelo NRTL, Chen propuso una reformulación de la fracción molar efectiva, para incluir iones en solución a través de las suposiciones de repulsión entre iones de misma carga y de electroneutralidad local. Planteando las siguientes celdas posibles:

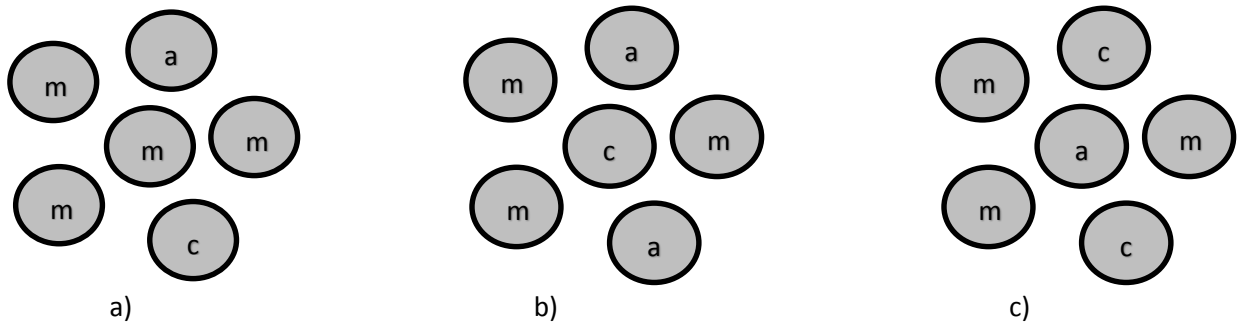


Figura 2-1 Diferentes arreglos de celdas con a) molécula, b) catión y c) anión, como partícula central.

Las fracciones molares locales de las especie j e i , alrededor de la especie molecular i están definidas como:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \left(\frac{X_j}{X_i} \right) G_{ij} \quad (2.28)$$

Con:

$$X_j = x_j C_j \text{ (donde } C_j = z_j \text{ Para iones, e igual a 1 para moléculas)}$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (2.29)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2.30)$$

z_j Es la carga del ión con su respectivo

α_{ji} Es el factor de no aleatoriedad.



g_{ji} y g_{ii} son energías de interacción entre las especies $j-i$ y $i-i$, respectivamente. Tanto g_{ji} como α_{ji} son simétricos, es decir: $g_{ji} = g_{ij}$ y $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$.

De forma análoga se pueden escribir las fracciones molares locales efectivas x_{ji} y x_{ki} de las especies j y k , respectivamente alrededor de la especie iónica i .

$$\frac{X_{ji}}{X_{ki}} = \left(\frac{X_j}{X_k}\right) G_{ji,ki} \quad (2.31)$$

$$G_{ji,ki} = \exp(-\alpha_{ji,ki} \tau_{ji,ki}) \quad (2.32)$$

$$\tau_{ji,ki} = \frac{g_{ji} - g_{ki}}{RT} \quad (2.33)$$

En donde los términos energéticos g_{ji} y g_{ki} y el factor de no aleatoriedad α corresponden al vecindario de las especies iónicas.

Al realizar los arreglos para cada una de las celdas presentadas en la figura 2-1, se definen las siguientes expresiones como Energías de Gibbs Residuales por mol, de celdas de anión, catión y molécula central, respectivamente:

$$g^{(a)} = Z_a(x_{ma}g_{ma} + x_{ca}g_{ca}) \quad (2.34a)$$

$$g^{(c)} = Z_c(x_{mc}g_{mc} + x_{ac}g_{ac}) \quad (2.34b)$$

$$g^{(m)} = x_{am}g_{am} + x_{cm}g_{cm} + x_{mm}g_{mm} \quad (2.34c)$$

De igual manera, se definen las energías libres para el estado de referencia de cada una de las partículas presentes en la disolución, proponiendo solvente puro y electrólito líquido puro completamente disociado.

$$g_{ref}^{(c)} = Z_c g_{ac} \quad (2.35a)$$

$$g_{ref}^{(a)} = Z_a g_{ca} \quad (2.35b)$$

$$g_{ref}^{(m)} = g_{mm} \quad (2.35c)$$

A partir de estas expresiones la contribución de las fuerzas de corto alcance a la energía libre de Gibbs en exceso puede ser calculada como el cambio entre la energía residual de cada



componente en el estado de referencia hasta su estado final en el arreglo de celdas planteado en este modelo.

$$g^{ex,lc} = x_m(g^{(m)} - g_{ref}^{(m)}) + x_c(g^{(c)} - g_{ref}^{(c)}) + x_a(g^{(a)} - g_{ref}^{(a)}) \quad (2.36)$$

Debido a las suposiciones hechas en el modelo, la expresión final para las contribuciones de corto alcance en sistemas de un soluto y un disolvente se expresa en la ecuación, y a partir de ella pueden encontrarse las expresiones para los coeficientes de actividad de las especies iónicas y moleculares.

$$\begin{aligned} \frac{g^{ex*,lc}}{RT} = & x_m(x_{cm} + x_{am})\tau_{ca,m} + x_c x_{mc} Z_c \tau_{m,ca} + x_a x_{ma} Z_a \tau_{m,ca} \\ & - x_c(Z_c \tau_{m,ca} + G_{cm} \tau_{ca,m}) - x_a(Z_a \tau_{m,ca} + G_{am} \tau_{ca,m}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

La derivación de las expresiones para los coeficientes de actividad puede consultarse en el artículo de Chen (Chen, Brit, Boston J, & Evans L, 1982), mientras que en la siguiente sección se expondrán los términos correspondientes a estos mismos coeficientes de actividad en su forma general desarrollada para disoluciones multicomponentes.

2.4.3 Soluciones Multicomponentes

A partir de las ecuaciones para un sistema binario de un disolvente con un soluto completamente disociado, (Chen & Evans, 1986) generalizaron las ecuaciones para una solución multicomponente e incluso, en un modelo posterior (Mock, Evans, & Chen, 1986) a un sistema con mezcla de disolventes.

Para estos sistemas, el estado de referencia para la energía libre de Gibbs se tomó como aquel del componente puro para moléculas y como una solución líquida de electrolito completamente disociado para los electrolitos. De acuerdo a lo anterior, las energías libres de Gibbs de referencia para las especies catiónicas, aniónicas y moleculares se pueden escribir como:

$$g_{ref}^{(c)} = Z_c \sum_{a'} (X_{a'} g_{a'c}) / \sum_{a''} (X_{a''}) \quad (2.38a)$$



$$g_{ref}^{(a)} = Z_a \sum_{c'} (X_{c'} g_{c'a}) / \sum_{c''} (X_{c''}) \quad (2.38b)$$

$$g_{ref}^{(m)} = g_{mm} \quad (2.38c)$$

En las ecuaciones 2.27 a y b, c' y a' se utilizan para diferenciar las sales que comparten un ion común con el catión o anión de referencia, mientras que c'' y a'' se utilizan para enumerar todos los cationes y aniones, respectivamente, en la solución.

Introduciendo la contribución de cada anión, catión y moléculas, a las ecuaciones planteadas para mezcla binaria el término de la Energía Libre de Gibbs en Exceso para las contribuciones de corto alcance se reescribe como:

$$\begin{aligned} \frac{G^{ex*,pdh}}{RT} = & \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \sum_a \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_j X_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \\ & + \sum_c X_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_j X_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \end{aligned} \quad (2.39)$$

De manera similar se determinan los coeficientes de actividad derivando la expresión anterior con respecto al número de moles. Obteniendo expresiones para los diferentes tipos de especies presentes:

➤ Para moléculas,

$$\begin{aligned} \ln \gamma_m^{lc} = & \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_k X_k G_{km'} \tau_{km'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \right) + \\ & \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{mc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \cdot \left(\tau_{mc,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) + \\ & \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ma,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \cdot \left(\tau_{ma,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) + \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} \end{aligned} \quad (2.40)$$



➤ Para cationes,

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Z_c} \ln \gamma_c^{lc} = & \sum_a \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \\
 & + \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) \\
 & + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ca,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \cdot \left(\tau_{ca,c'a} \right. \\
 & \left. - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right)
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

➤ Para aniones,

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Z_a} \ln \gamma_a^{lc} = & \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \\
 & + \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) \\
 & + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{ac,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \cdot \left(\tau_{ac,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right)
 \end{aligned} \tag{2.42}$$

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \tag{2.43}$$

$$G_{am} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \tag{2.44}$$

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \tag{2.45}$$

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \tag{2.46}$$

$$\tau_{ca,c'a} = \tau_{c'a,ca} \tag{2.47}$$

$$\tau_{ca,ca'} = \tau_{ca',ca} \tag{2.48}$$



El modelo de Chen se caracteriza por requerir únicamente los parámetros energéticos de interacción binaria correspondientes a todas las combinaciones entre las especies iónicas existentes y, las sustancias moleculares presentes,

$$\tau_{ma,ca} ; \tau_{mc,ac} ; \tau_{ca,c'a} ; \tau_{c'a,ca} ; \tau_{ca',ca} \text{ y } \tau_{ca,ca'}$$

Chen demostró que los parámetros de interacción entre iones $\tau_{a,c}$ y $\tau_{c,a}$ están relacionados con los parámetros binarios sal-sal $\tau_{ca,c'a}$, que únicamente existen entre sales que comparten un ión en común, lo cual queda establecido en las igualdades 2.36 y 2.37.

Por lo tanto, para sistemas multicomponentes se requieren dos parámetros por cada electrolito, correspondientes a las interacciones catión-disolvente y anión-disolvente. En el caso de las interacciones ión-ión, si se cumplen las relaciones 2.36 y 2.37 teniendo únicamente electrolitos con iones comunes, se requieren solo dos parámetros por cada par de sales. En caso contrario se requerirían cuatro parámetros por cada par de electrolitos en la solución.

Los parámetros de no aleatoriedad $\alpha_{ji,ki}$ corresponden a la expresión energética 2.24 y también se consideran parámetros ajustables. Sin embargo, debido a problemas de convergencia con los datos experimentales referenciados en el mismo trabajo de Chen, se les asignó a todos los parámetros de no aleatoriedad el valor de 0.2, el cual ajusta mejor los datos experimentales. Finalmente el coeficiente de actividad medio del electrolito se calcula mediante la siguiente ecuación,

$$\ln \gamma_{\pm}^{lc} = \frac{1}{\nu} (\nu_c \ln \gamma_c^{lc} + \nu_a \ln \gamma_a^{lc}) \quad (2.49)$$

Donde $\nu = \nu_c + \nu_a$



La siguiente tabla muestra los valores de los parámetros de interacción binaria para el modelo de composición local publicados en el artículo del modelo (Chen & Evans, 1986).

Tabla 2-2 Coeficientes de interacción binaria a 298.15 K

Solución acuosa a 25°C	Molalidad Máxima	$\tau_{ca,w}$	$\tau_{w,ca}$	Error cuadrático medio
NaCl	6	-4.5916	9.0234	1.2
NaOH	6	-4.7893	9.42	2.3
Na ₂ SO ₄	4	-3.876	7.9756	2.2

En el apéndice A se pueden consultar los diagramas de fase, donde se documenta el efecto de cristalización en sistemas H₂O-NaCl-NaOH-Na₂SO₄.



Capítulo 3 Simulación de Procesos

En la actualidad, existe una gran oferta de software para modelar procesos químicos a partir de métodos computacionales. Entre estos, se encuentran los conocidos como *Multiphysics*, especializados en el diseño y desempeño de equipos. A partir de sistemas de ecuaciones diferenciales, estos programas representan el transporte de momentum, calor y masa en modelos de hasta tres dimensiones, ejemplos de estos programas son: COMSOL y ANSYS. Así mismo existen otras opciones conocidas como Simuladores de Procesos, entre los que se encuentran: AspenTech, ChemCad, Oli Systems, DWSIM, etc. El valor agregado de estos programas se encuentra en las bases de datos desarrolladas a partir de información experimental y la flexibilidad de ajustar información proporcionada por el usuario a los modelos que incluye el programa.

Los simuladores de procesos, en general, pueden categorizarse en tres tipos principales (Turton, Bailie, Whiting, & Shaeiwitz, 1998):

- **Modulares:** En estos se realizan los cálculos de manera separada para cada etapa, así como para cada una de las corrientes de proceso. Esto permite un poco de flexibilidad para cambiar la configuración de un proceso y analizar las consecuencias de dicho cambio. Sin embargo, el principal problema de estos simuladores radica en la necesidad de introducir *corrientes de corte* por cada lazo o loop, los cuales se presentan generalmente, al tener corrientes de recirculación. Estas corrientes de corte requieren de un estimado inicial para iniciar un proceso iterativo hasta cumplir con cierto criterio de convergencia.



- **Simultáneos:** Como su nombre lo indica, se requiere de plantear todas las ecuaciones involucradas en el proceso y resolverlas en conjunto como un sistema de ecuaciones, el cual puede ser lineal o no lineal, de ecuaciones diferenciales ordinarias o parciales, etc. La principal ventaja de estos simuladores es la reducción en el tiempo de cómputo en comparación con los simuladores modulares. Sin embargo, en ocasiones es difícil detectar errores de programación debido a que todas las ecuaciones suelen estar acopladas entre sí, además de que la convergencia del sistema depende del estimado inicial para las variables de salida.
- **Híbridos:** Estos simuladores pretenden aprovechar las ventajas de ambos tipos de simulación, al reducir tiempo de cómputo y mejorar su flexibilidad. Ocupan cálculos simultáneos o modulares para determinadas secciones del proceso en donde funcionen más eficientemente.

3.1 Simulación de Procesos Químicos

Como se puede observar, existe una gran cantidad de programas de cómputo que permiten simular en lo general un proceso químico. Antes de abordar en las particularidades del simulador que se eligió para este trabajo, se presentan a continuación las características generales comunes en la mayoría de los simuladores de procesos:

- **Bases de datos:** Es la información disponible de los compuestos o sustancias con que cuenta el programa, en general, pueden ser valores numéricos de coeficientes o constantes que permitan el cálculo de las propiedades de estos compuestos mediante correlaciones o ecuaciones teóricas. Así mismo, pueden ser valores ajustados a partir de información experimental de sistemas que involucran más de una sustancia, como es el caso de los sistemas reactivos o de disociación.
- **Modelos termodinámicos:** Los simuladores de procesos, independientemente de su especialización, deben incluir uno o varios modelos termodinámicos mediante los cuales se pueden realizar cálculos del equilibrio de fase y equilibrio químico, así como de propiedades de corrientes o flujos de proceso. Estos modelos confieren al programa la capacidad de diversificar la cantidad de sistemas que pueden trabajar, así como la precisión e intervalo de validez de los resultados calculados.



- **Módulos de operaciones unitarias:** Son algoritmos programados dentro del código del simulador, para los cálculos de diseño o análisis de los equipos que conforman el proceso. Algunos programas incluyen módulos con diferente grado de complejidad dependiendo de las necesidades del usuario en donde generalmente, se requiere mayor información o datos de entrada. Un ejemplo de esto puede ser el algoritmo de Métodos Cortos y de Métodos Rigurosos para equipos de destilación.
- **Presentación de Resultados:** Dependiendo del programa, los resultados obtenidos de los cálculos son presentados al usuario para su interpretación, a través de tablas, gráficas o archivos propios del programa en cuestión.
- **Diagrama de Flujo de Proceso:** Funciona como Interface de Usuario y permite una comprensión sencilla de la estructura del proceso, es decir, las conexiones entre las corrientes y los equipos. Así mismo, ayuda a identificar los datos de entrada requeridos por el simulador.
- **Algoritmos y Criterios de Convergencia:** Este punto depende del tipo de simulador y de la precisión que se requiera en los resultados. En el caso de los simuladores modulares, los criterios de convergencia son primordiales para el cálculo de las corrientes de corte, para ello se escogen variables como el balance de energía, la concentración, la temperatura o la presión tal que a partir del estimado inicial se calcula nuevamente la variable utilizando esta última como nuevo estimado inicial, hasta que la diferencia entre ambas cumpla con la tolerancia establecida.

3.2 Modelado en Aspen Plus

El simulador modular de procesos Aspen Plus es un recurso de la paquetería AspenTech la cual también cuenta con el simulador híbrido Aspen Hysys ampliamente conocido por su aplicación en distintos tipos de procesos, principalmente dentro del área de los hidrocarburos y la refinación.

Sin embargo, la principal diferencia entre Aspen Plus y Aspen Hysys reside en la base de datos de compuestos y de modelos termodinámicos para el cálculo de propiedades. En este aspecto Aspen Hysys se ve limitado frente a Aspen Plus, pese a que las versiones recientes



han promovido la integración tanto de modelos termodinámicos como de base de datos entre ambas herramientas. Hasta la fecha, sigue siendo muy complicado adaptar los modelos preestablecidos para Aspen Plus en Aspen Hysys. Para el presente estudio se utilizó el programa Aspen Plus después de revisar en las bases de datos la información disponible para sistemas electrolíticos y en particular los componentes del licor cáustico: NaOH, NaCl, Na₂SO₄, así como, sus respectivos iones y sales precipitadas indicados en las reacciones 1 a 9 del apartado 2.2 del capítulo anterior.

El primer aspecto a tener en consideración al momento de utilizar herramientas de simulación especializadas es la validación del modelo. El problema de las bases de datos en los simuladores es que están acotadas para determinados sistemas o intervalos de variables que los hacen propensos a generar errores, si se trabaja fuera del intervalo en que los parámetros fueron calculados o ajustados. Por lo cual, conviene establecer una secuencia de simulación comenzando por sistemas sencillos para detectar errores más fácilmente antes de avanzar a sistemas complejos.

En este caso, tenemos la evaporación de un sistema de cuatro componentes (agua, hidróxido, cloruro y sulfato de sodio), por lo cual el primer planteamiento lógico es hacer pruebas en base al caso más sencillo que consiste en la evaporación de una solución binaria de hidróxido de sodio en agua. Esto debido a que es la sustancia de principal interés en el presente estudio, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones: El cloruro de sodio al ser un electrolito 1-1 (cada mol se disocia en un catión y un anión) presentará un comportamiento similar al hidróxido de sodio respecto al aumento en el punto de ebullición. El sulfato de sodio se encuentra en concentraciones menores al 1.00% en masa, en cualquier etapa del evaporador por lo que su contribución a esta propiedad es insignificante en relación a los otros dos componentes.

Una importante característica de cualquier solución es el *Aumento en el Punto de Ebullición*, causado por las partículas de los solutos disueltos en el disolvente, la variación en esta propiedad depende de la concentración de partículas en la solución y para el caso de soluciones electrolíticas el incremento es considerablemente mayor debido a que un mol de soluto se disocia en dos o más moles de cada ión dependiendo del grado de disociación de este. En nuestro caso en particular, la presencia de electrolitos fuertes es suficiente indicio



para sospechar que el aumento en esta propiedad será considerable, por lo cual la primera prueba de validación a realizar será calcular el aumento en el punto de ebullición en el evaporador para corroborar el cálculo del equilibrio Líquido-Vapor.

La Regla de Dühring establece que la temperatura de ebullición de una solución es función lineal de la Temperatura de ebullición del disolvente puro, por lo que en base a información experimental se han generado diagramas para el cálculo en el APE para muchos sistemas, entre ellos los más conocidos son NaOH y NaCl en soluciones acuosas.

3.2.1 Planteamiento del modelo en Aspen Plus

A continuación se describe el procedimiento general para plantear una simulación en Aspen Plus, en base a la prueba en un solo equipo, los procedimientos posteriores que conciernen al proceso completo se basan en la misma serie de pasos y, en caso de existir alguna consideración especial será mencionada en su momento.

3.2.1.1 Procedimiento para la simulación

Dentro de la interface de usuario de Aspen Plus, en su versión 8.2, el primer paso consiste en la selección de los componentes y el modelo termodinámico, esto se hace a través del botón “Properties” que se localiza en la parte inferior derecha de la pantalla, donde se despliegan las opciones correspondientes al cálculo de propiedades. En estas opciones se escoge la opción “Components > Specifications > Find”, la cual abre las opciones de búsqueda de componentes, en este caso únicamente se utilizarán los componentes: agua identificado como “WATER” e hidróxido de sodio como “NAOH”. Una herramienta de particular utilidad en Aspen Plus es “Elec Wizard” que se encuentra a un lado del botón “Find” en la pantalla de especificaciones. Esta función permite, a partir de los componentes seleccionados, buscar en la base de datos de Aspen Plus información de las posibles disociaciones y sales que posiblemente precipiten.

Tres puntos importantes se deben mencionar al involucrar el uso de la función “Elec Wizard”:



1. La primera especificación que se requiere es el estado de referencia a utilizar para las especies iónicas, para la cual se presentan dos opciones: Simétrico y Asimétrico. En teoría de electrolitos es común tener problemas al momento de definir un estado de referencia para el cálculo en la variación de las propiedades tales como la Energía Libre de Gibbs. Como se mencionó en el capítulo anterior, la base molal es ampliamente utilizada para sistemas diluidos, por lo que un ejemplo de estado de referencia es una solución ideal de concentración $1m$ a condiciones del sistema. En el caso de los métodos de Aspen Plus, el estado de referencia asimétrico se refiere a una solución acuosa a dilución infinita. El estado de referencia simétrico es a partir de las sales puras fundidas correspondientes a los iones involucrados. Este último se recomienda cuando se tiene sistemas cuyas condiciones permiten la formación de sales fundidas, soluciones cercanas a la concentración del electrolito puro o que no requieran de involucrar agua en los cálculos.
2. La siguiente sección permite seleccionar los componentes que se desean buscar en la base de datos, así como especificar la posibilidad de formación de hielo o sales precipitadas. Una vez definidos éstos, Aspen Plus muestra todas las reacciones de disociación y precipitación contenidas en su base de datos, además del modelo termodinámico disponible para esos componentes.
3. El último paso consiste en la especificación del tipo de enfoque para los componentes. El enfoque de componentes verdaderos (*true components*) calcula las corrientes como flujos de iones, sales y compuestos moleculares. Mientras que los componentes falsos (*false components*), expresan los flujos de estas sustancias únicamente como componentes moleculares, es decir, no permite observar la presencia de iones y sales derivadas de los componentes moleculares. Esto únicamente repercute en la forma en que son expuestos los resultados, sin embargo, en base a varias observaciones se concluyó que el enfoque de componentes falsos facilita la convergencia cuando se plantean separaciones por componentes y recirculaciones. Esto debido a la relación molar entre los iones tal que se cumpla el principio de electroneutralidad de cargas en todas las corrientes.

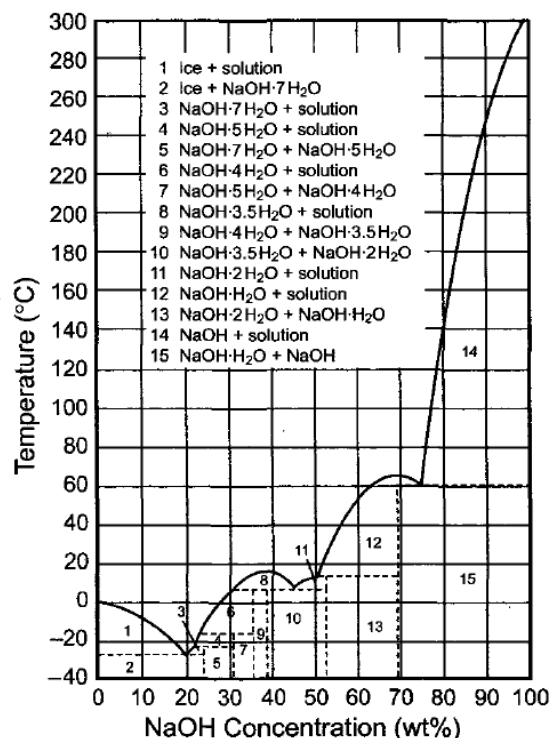


Figura 3-1 Diagrama de fases de soluciones acuosas de NaOH (O'Brien, Bommaraju, & Hine, 2008).

Para este ejemplo, se eligió dentro del menú de ElecWizard la opción de estado de referencia asimétrico debido a que los evaporadores de sosa cáustica no operan en condiciones cercanas al punto de fusión de los electrolitos presentes y tampoco a concentraciones cercanas a los electrolitos puros, lo que se puede observar en el diagrama de fases de la figura 3.1, donde se corrobora que no precipitan sales en el intervalo de operación del evaporador, el cual se encuentra entre 60 y 180°C, y de concentraciones menores al 50% en peso de NaOH (Anexo 2).

3.3 Validación del cálculo del equilibrio en Aspen Plus

A partir de la información proporcionada en los Diagramas de Dühring (Fig. 1-3) se pueden comparar los resultados del simulador para el equilibrio líquido-vapor en soluciones cáusticas mediante la variable del aumento en el punto de ebullición de la solución. Esto con el fin de validar el modelo que será utilizado en la simulación previa a desarrollar un esquema más complejo.



Aunque todos los compuestos mostrados en la tabla 3.1 se encuentran en la base de datos de Aspen Plus, varias pruebas confirmaron que al simular a partir de los componentes moleculares (NaOH , NaCl y Na_2SO_4) y la herramienta ElecWizard en Aspen, se obtendrán resultados que irán disminuyendo su precisión conforme la solución de Sosa se concentra. Lo anterior hizo necesario recurrir a las plantillas de Aspen Plus, que son archivos del mismo programa, cuya diferencia principal radica en modificaciones a las bases de datos ajustando de una mejor manera sistemas específicos para su aplicación práctica.

Para esta prueba se recurrió al manual de Aspen Plus correspondiente a las bases de datos disponibles para soluciones electrolíticas (Aspen Technology Inc, 2010), en donde se indica que los cálculos de soluciones de hidróxido de sodio pierden precisión si están por arriba de 40% en peso de NaOH . Mientras que para aumentar el intervalo de validez de los cálculos hasta 60% de NaOH y saturación de NaCl y Na_2SO_4 se puede acceder a una plantilla con datos ajustados para este propósito.

Los componentes de la solución cáustica identificados en la base de datos de Aspen Plus se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3-1 Componentes utilizados en la simulación.

Sustancias Moleculares	
Agua	H_2O
Hidróxido de sodio	NaOH
Cloruro de Sodio	NaCl
Sulfato de Sodio	Na_2SO_4
Especies iónicas	
Ión sodio	Na^+
Ión hidróxido	OH^-
Ión cloruro	Cl^-
Ión sulfato	SO_4^{-2}
Sólidos	
Hidróxido de sodio sólido	NaOH (s)
Cloruro de sodio sólido	NaCl (s)
Sulfato de sodio sólido	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (s)}$
Sal de Glauber	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sal doble	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaOH}$
Sal triple	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{NaOH}$



Dicha plantilla integra una consideración muy importante a la química del sistema: La disociación del NaOH como una reacción al equilibrio (Ecuación 3.1). Esto en base a las observaciones hechas en el artículo de Chen (Chen & Evans, 1986), en el cual se menciona que el modelo ENRTL fallaba al predecir el coeficiente de actividad de soluciones de NaOH dentro del intervalo de error aceptable, necesitando integrar la expresión del equilibrio químico de la disociación del ión hidróxido como una ecuación más, tal que:



La ecuación anterior implica la introducción de una constante del equilibrio de disociación para los cálculos de las concentraciones de los iones y la molécula de NaOH. El efecto de la introducción de esta constante se observa en las gráficas de las figuras 3-2 y 3-3.

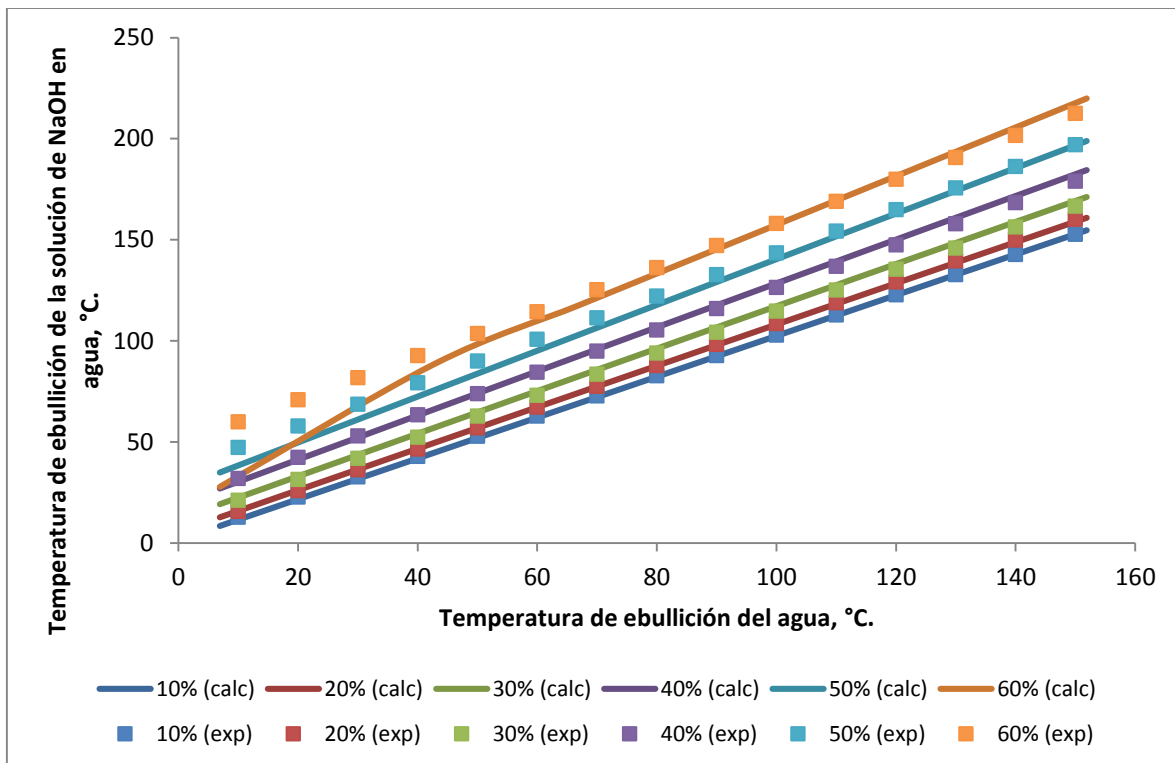


Figura 3-2 Cálculo de la regla de Dühring con la base de datos estándar de Aspen Plus (sin equilibrio de disociación de NaOH).

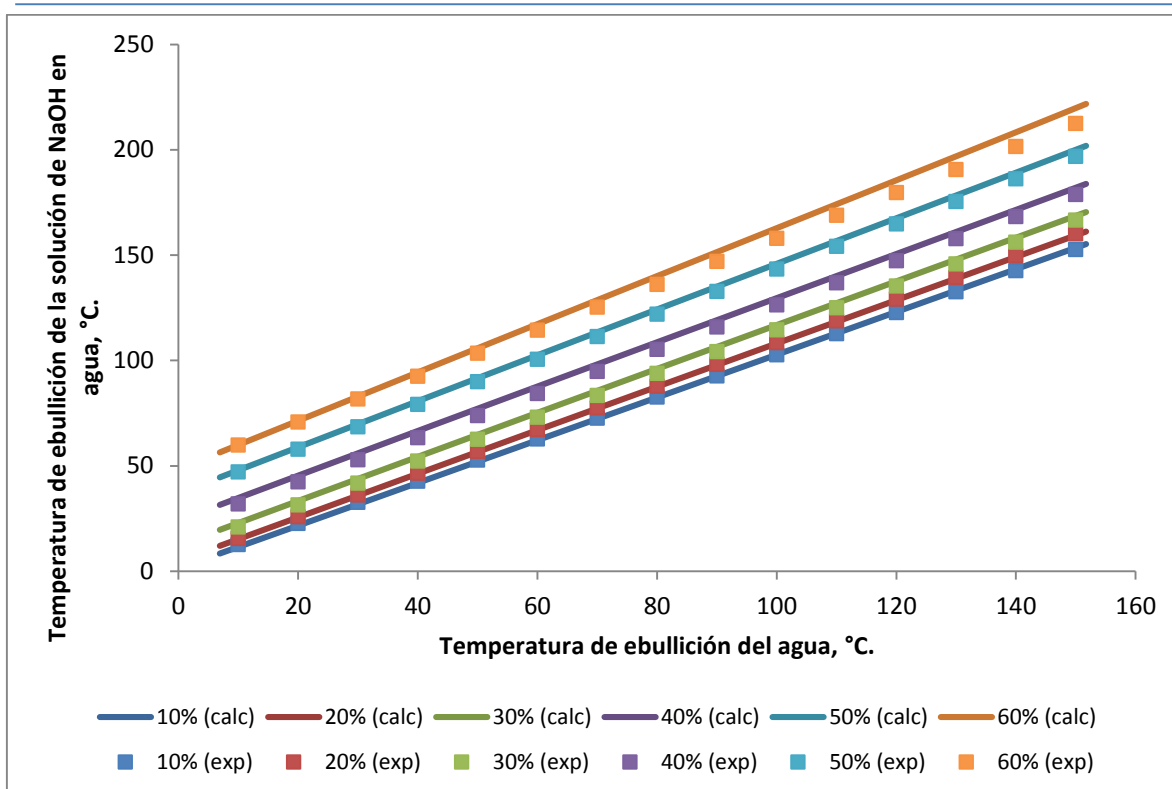


Figura 3-3 Cálculo de la regla de Dühring con los parámetros completos.

En las gráficas anteriores se muestra la comparación entre el cálculo de la Elevación del Punto de Ebullición, a diferentes concentraciones de NaOH en % en peso con el simulador de procesos y los ajustes lineales de las líneas de Dühring, disponibles en la literatura (Kapuno, 2008). En la gráfica de la figura 3.2 se observa como las soluciones a partir del 50% en peso de NaOH se desvían del valor real a temperaturas del agua pura menores a 80°C, cuyo aumento en la temperatura de ebullición provoca que se encuentren dentro del límite de temperaturas que abarca el presente estudio y por lo tanto posibles causante de inconsistencias con los datos reales.

El intervalo de operación de los evaporadores es de 50 a 180°C y entre 11 y 50 % en peso de sosa cáustica (Anexo B), por lo que queda demostrado que se necesita recurrir a los datos ajustados en la plantilla de Aspen Plus, para modelar los efectos del evaporador con mejor precisión. La incorporación de los datos ajustados en el cálculo del aumento en el punto de ebullición de la solución, se encuentran incorporados en la gráfica de la figura 3-3.



La prueba anterior proporciona la certeza de que el modelo es capaz de calcular el equilibrio líquido-vapor de soluciones de NaOH en el intervalo de temperatura previamente mencionado. Sin embargo, para abordar la problemática a la que se enfrenta este trabajo se requiere de validar la integración de NaCl y Na₂SO₄ a dichos cálculos incluyendo la posible precipitación de sales, principalmente la precipitación de sal triple. Con tal motivo se desarrollaron las pruebas descritas en la siguiente sección.

3.4 Validación del sistema multicomponente

La traducción de los cálculos en Aspen Plus a los diagramas al equilibrio presentados en el Anexo A para soluciones multicomponentes a diferentes concentraciones, se vuelve muy complicada debido a los parámetros de entrada del simulador para cálculos de sensibilidad, por lo que la forma más rápida y conveniente de realizar una comprobación del sistema multicomponente es a partir de la información de diseño de un evaporador verdadero de triple efecto. Estos datos de operación fueron amablemente proporcionados por la empresa Mexichem, S.A. de C.V, en apoyo al desarrollo de la presente tesis.

Con el fin de comprobar el cálculo del equilibrio a las condiciones de proceso, se utilizaron los datos de diseño, que se encuentran en el Anexo B, utilizando los datos de las corrientes de entrada para verificar el balance de materia. Se introdujeron datos de concentración, temperatura y presión en las corrientes de alimentación, así como de presión y calor transferido en cada evaporador, tal que se pudiese comparar los resultados del líquido a la salida con los datos reales, estos resultados se exponen en las tablas 3.2 y 3.3.

El error relativo presentado en las tablas subsecuentes se calculó en base a la siguiente ecuación:

$$Error\ relativo = \frac{|valor\ real - valor\ calculado|}{valor\ real} \quad (3.1)$$

**Tabla 3-2 Cálculo de la concentración del licor en la salida de los tres efectos.**

	Fracción másica del líquido a la salida del efecto		
	primer efecto	segundo efecto	tercer efecto
H ₂ O	0.6996	0.6662	0.4929
NaOH	0.1565	0.2185	0.4443
NaCl	0.1382	0.1074	0.0585
Na ₂ SO ₄	0.0057	0.0080	0.0043

Tabla 3-3 Porcentaje del error relativo del cálculo con respecto a los datos de diseño.

	Porcentaje de error relativo en las concentraciones		
	primer efecto	segundo efecto	tercer efecto
H ₂ O	0.28%	1.50%	0.45%
NAOH	0.23%	2.80%	0.87%
NaCl	1.64%	3.00%	1.89%
Na ₂ SO ₄	0.27%	2.78%	9.60%

En las tablas 3-2 y 3-3 se observa que el cálculo de la concentración de licor en la salida de cada efecto presenta un error menor al 3% respecto al dato real. Sin embargo, el único valor que representa una desviación mayor es la concentración de sulfato de sodio en el licor del tercer efecto con casi un 10% de error relativo al valor de diseño. Este valor resulta aceptable dentro de las consideraciones de la simulación ya que, como se observa en la tabla 3-2 la concentración de sulfato de sodio en el tercer efecto es menor al 1% en peso.

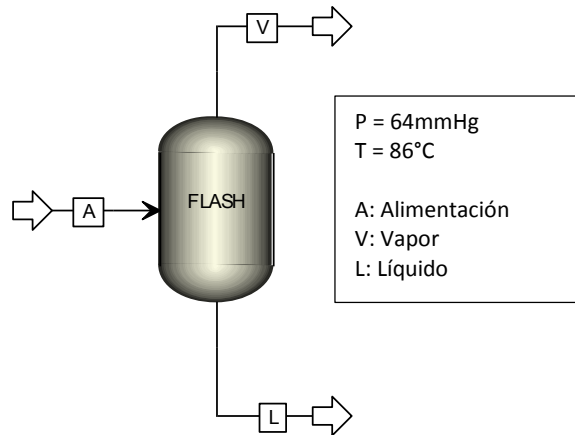


Figura 3-4 Esquema de la simulación de un tanque flash en Aspen Plus.

La figura 3-4 muestra el diagrama del planteamiento del tanque flash en Aspen Plus, utilizando un módulo de separador FLASH2 a las condiciones de operación reales. Dicha información se resume en la tabla 3.4 obtenida a partir de información de diseño.

Tabla 3-4 Información de diseño de la corriente de alimentación al tanque flash.

	Sustancia	Unidades	Alimentación
Solución acuosa	NaOH	kg/h	36006.53
		Fracción másica	0.4400
	NaCl	kg/h	4877.08
		Fracción másica	0.0597
	Na ₂ SO ₄	kg/h	392.82
		Fracción másica	0.0048
	H ₂ O	kg/h	40474.01
	Total	kg/h	81750.43
Sales	NaCl	kg/h	15516.19
	Na ₂ SO ₄	kg/h	1028.76
	NaOH	kg/h	287.58
	Total	kg/h	98582.96
	Temperatura	°C	147.22

Estos datos se ingresaron al modelo planteado en la figura 3-4 para conocer el grado de separación que se obtiene al ingresar una solución a las mismas condiciones de entrada y a la presión y temperatura en que opera el tanque flash en el proceso real.

**Tabla 3-5 Comparación de resultados del tanque flash en Aspen Plus.**

		Tanque Flash, 64mmHg y 86°C		
		Diseño	Cálculo	% Error relativo
NaOH	Fracción másica	0.4970	0.5045	1.50%
NaCl	Fracción másica	0.0250	0.0229	8.51%
Na ₂ SO ₄	Fracción másica	0.0009	0.0009	4.25%
H ₂ O	Fracción másica	0.4771	0.4717	1.13%
Licor <i>L</i>	kg/h	72289.76	71187.57	1.52%
NaCl _(s)	kg/h	18032.10	18207.70	0.97%
Sal triple _(s)	kg/h	2279.76	2293.66	0.61%
Vapor <i>V</i>	kg/h	6277.78	6894.11	9.82%

Finalmente, con motivo de mejorar la predicción del flujo de vapor a la salida del tanque flash, se buscó una temperatura que ajustara mejor esta variable, encontrando para 85.4 °C los resultados escritos en la tabla 3-6.

Tabla 3-6 Cálculo del tanque flash modificando la temperatura a 85.4 °C.

		Tanque Flash a 64mmHg y 85.4°C		
		Diseño	Cálculo	Error relativo
NaOH	Fracción másica	0.4970	0.5000	0.6037%
NaCl	Fracción másica	0.0250	0.0229	8.4254%
Na ₂ SO ₄	Fracción másica	0.0009	0.0010	12.9205%
H ₂ O	Fracción másica	0.4771	0.4761	0.2118%
Licor <i>L</i>	kg/h	72289.76	71828.75	0.6377%
NaCl _(s)	kg/h	18032.10	18194.03	0.8980%
Sal triple _(s)	kg/h	2279.76	2283.15	0.1485%
Vapor <i>V</i>	kg/h	6277.78	6277.10	0.0109%

En ambos resultados para el tanque flash se observa que, en general, el error es menor al 2% a excepción de la concentración del cloruro y sulfato de sodio cuyos errores relativos rondan entre 5 y 12%. Pese a esto, obsérvese que las fracciones masa, o porcentaje en peso, calculados por el simulador presentan un comportamiento muy cercano a la realidad en la precipitación de sales con menos de 1% de error relativo en estas cantidades. Finalmente, en el resultado anterior se observó que la temperatura que calcula la generación de vapor, al equilibrio, que concuerda con el valor real es apenas 0.6 °C por debajo de la temperatura real de operación.



3.5 Descripción del proceso

El diagrama de flujo de proceso en la figura 3-5, ilustra la configuración de un sistema de evaporación de triple efecto en operación, el cual consta de tres etapas de evaporación o *efectos* y un tanque de separación *flash*. Cada efecto cuenta con un intercambiador de calor vertical, de tubos y coraza conocido como *Calandria*. El licor se desplaza a través de los tubos mientras que el vapor se condensa en la sección de la coraza. El licor en evaporación se retorna a la sección de separación conocida como *cuerpo* del evaporador, donde se separa el vapor formado de la solución concentrada.

En la parte inferior del primer y segundo efecto se encuentra una columna o *pierna* de elutriación, la cual funciona como un separador y clasificador de los cristales que precipitan en cada una de esas etapas. Para lograr esta separación, se alimenta una pequeña fracción del flujo de entrada al efecto en la sección media de la columna de elutriación, con lo que se forma un lecho fluidizado con los cristales precipitados en dicho efecto. Esto permite separar un efluente que contiene las partículas más densas, que logran caer al fondo de la columna por el efecto de la gravedad, este flujo con alta concentración de sal se conoce como *magma*.

El magma del segundo efecto **M2** es enviado a la sección previa a la calandria del primer efecto **IC-1** para juntarse con el licor que circula en dicho efecto. Mientras que el magma del primer efecto **M1** es extraído a través de bombas para separar los cristales de NaCl en centrífugas para su posterior recuperación. El licor separado del magma puede ser recirculado al tanque de alimentación del evaporador o utilizado para cubrir otras necesidades dentro de la planta.

En la sección que une el cuerpo del evaporador y la columna de elutriación, se deriva una tubería por la que fluye el licor hacia la succión de una bomba, la cual proporciona la potencia requerida para circular el líquido por un ciclón. Este último tiene la función de separar la recirculación hacia la calandria (solución enriquecida en sólidos) de un licor clarificado (con una menor cantidad de sólidos). El licor clarificado es muestreado para medir su concentración y enviado al siguiente efecto por medio de las bombas **B-1**, **B-2** y **B-3**.

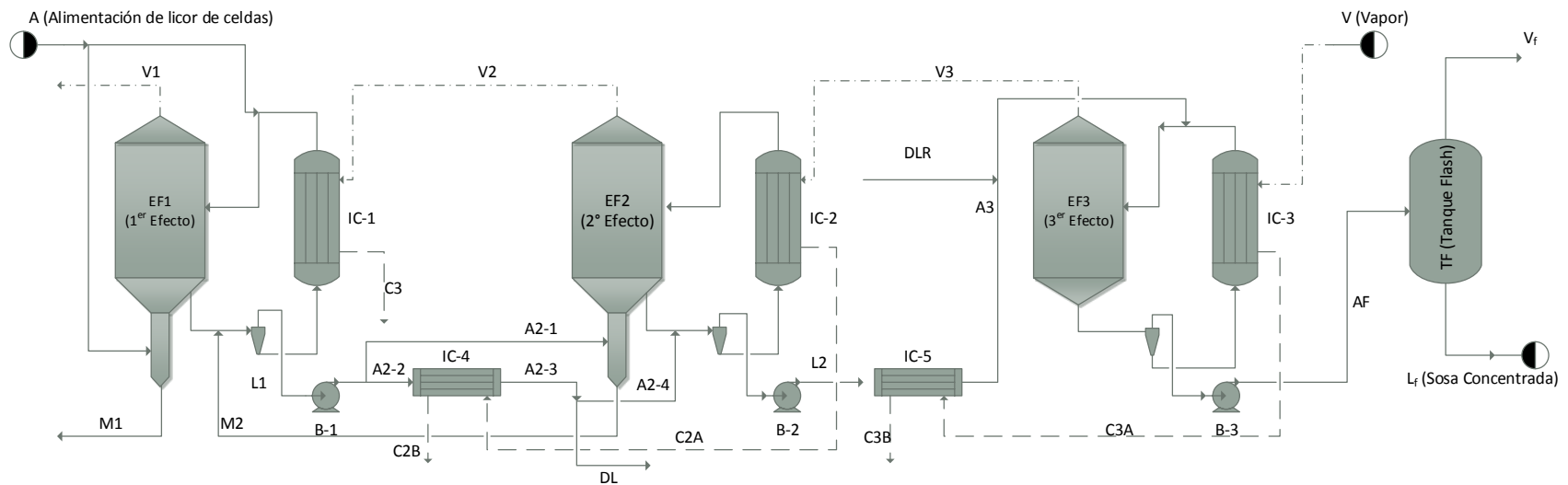


Figura 3-5 Diagrama General del evaporador de triple efecto en planta.

Tabla 3-7 Equipos del proceso.

Simbología	Descripción
IC-1	Calandria del primer efecto
IC-2	Calandria del segundo efecto
IC-3	Calandria del tercer efecto
IC-4	Precalentador de alimentación al segundo efecto
IC-5	Precalentador de alimentación al tercer efecto
B-1	Bomba de circulación de licor del primer efecto
B-2	Bomba de circulación de licor del segundo efecto
B-3	Bomba de circulación de licor del tercer efecto

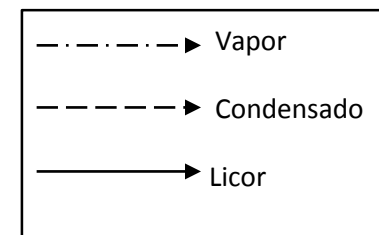




Tabla 3-8 Corrientes de proceso.

Simbología	Descripción
A1	Alimentación de licor de celdas al tercer primer efecto
A2	Alimentación al segundo efecto
A3	Alimentación al tercer efecto
AF	Alimentación al tanque flash
L1	Licor concentrado del primer efecto
L2	Licor concentrado del segundo efecto
L3	Licor concentrado del tercer efecto
LF	Licor concentrado del tanque flash
V	Vapor vivo alimentado al proceso
V1	Vapor del primer efecto
V2	Vapor del segundo efecto
V3	Vapor del tercer efecto
VF	Vapor del tanque flash
C2 A/B	Condensado del segundo efecto
C3 A/B	Condensado del tercer efecto
C3	Condensado del tercer efecto
M1	Magma efluente de la columna del primer efecto
M2	Magma efluente de la columna del segundo efecto
DL	Extracción hacia cristalizadores
DLR	Recirculación de solución diluida de los cristalizadores

Previo a la entrada de licor en los efectos 2 y 3 se encuentran los intercambiadores de calor **IC-4** e **IC-5**, respectivamente. Los cuales precalientan la alimentación a estos efectos por medio del condensado de las calandrias de sus correspondientes efectos. Mientras que la alimentación al tercer efecto **A3** se precalienta en su totalidad, de la alimentación al segundo efecto **A2** se separa un flujo **DL** que es enviado a una serie de cristalizadores, para purgar las sales precipitadas de esta corriente y posteriormente alimentarlo al tercer efecto como la corriente **DLR**.



En el diagrama 3-5 se observan los siguientes tipos de flujos:

- **Flujos de entrada al proceso:** La alimentación **A1** proveniente del tanque de almacenamiento de licor de celdas ingresa al sistema a través del primer efecto, mezclándose con la salida de licor de la calandria **IC-1**. Mientras que el vapor vivo **V** se alimenta a 139.7 psia (7224.6 mmHg) a la calandria el tercer efecto **IC-3**. Adicionalmente se alimentan al proceso pequeñas cantidades de agua de lavado para evitar incrustaciones en zonas críticas del equipo, por ejemplo, en los eliminadores de niebla y tuberías.
- **Flujos de salida:** El licor de sosa concentrado al 50% en peso es el principal producto del evaporador. Éste, debe salir del tanque flash a las condiciones indicadas en la tabla 3-4, para luego ser enfriado y filtrado, con objeto de eliminar los sólidos remanentes de la solución, para finalmente ser almacenada. Adicionalmente, los condensados **C2B** y **C3B**, que fueron utilizados como medio de precalentamiento para las alimentaciones a los efectos 2 y 3 respectivamente, se recuperan para ser reutilizados en las calderas para la generación de vapor. Finalmente las salidas **V1** y **VF**, aunque no se indica en el diagrama, se extraen por medio de un condensador barométrico, requerido para la operación al vacío de ambos equipos, así como para la remoción de gases incondensables (principalmente aire) que pudiesen estar presentes en el vapor.

3.6 Metodología de la simulación del evaporador

Se utilizaron separadores flash para simular el cuerpo de cada efecto, mientras que un intercambiador de calor, acoplado al separador, funcionó como la calandria de su respectivo efecto. Para considerar las descargas de las columnas de elutriación **M1** y **M2** de los efectos 1 y 2, respectivamente, se utilizó un separador por componentes, ya que no se cuenta con información suficiente para programar la precipitación de sólidos en esta sección del proceso. Por lo tanto la salida de columnas de elutriación se encuentra referenciada a un porcentaje de la salida del tanque flash que representa a cada efecto. Dichos porcentajes se estimaron a partir de la información de las corrientes de alimentación a los evaporadores, así como de las corrientes **DL** y **DLR** del *Anexo B*.



El diagrama de flujo del proceso de la figura 3-6 fue obtenido de la interface de usuario de Aspen Plus, y en él se señalan los flujos del proceso como líneas continuas gruesas, mientras que el calor transferido de la condensación de vapor y enfriamiento de condensados, se representa como líneas continuas delgadas.

Los flujos **DL** y **DLR** componen un *bypass* de la alimentación al segundo efecto **A2-3** que atraviesa una serie de cristalizadores para reincorporarse al proceso como una solución libre de sólidos (Véase tabla 4.6 del Anexo B). La escasa información del fenómeno de cristalización de sales en esta etapa impidió incluir este segmento del proceso en la simulación por lo que las corrientes **DL** y **DLR** se encuentran definidas en base a la información de diseño disponible, por lo que si se hiciera alguna modificación al flujo de alimentación total al proceso, estas corrientes tendrían que ser redefinidas.

3.6.1 Equipos Acoplados

Los módulos de intercambio de calor **IC** pueden ser definidos por el usuario fijando dos de alguna de las siguientes variables: presión, temperatura, fracción de vapor o calor transferido. En el caso de contar con dos corrientes que intercambian calor entre sí, acoplar ambos intercambiadores permite contabilizar el calor transferido de una corriente a la otra, con esto, únicamente es necesario especificar dos variables en un equipo, con las que se calcula o especifica el calor que será transferido al equipo acoplado, donde únicamente se requerirá de especificar la presión o la temperatura. Para el caso de los efectos 1, 2 y 3 la variable de control es la presión, por lo que, dejando esta fija y acoplando los intercambiadores **IC-1**, **IC-2** e **IC-3**, respectivamente, se puede estimar la temperatura de operación de cada efecto, a partir del calor cedido por la condensación de vapor en la calandria.

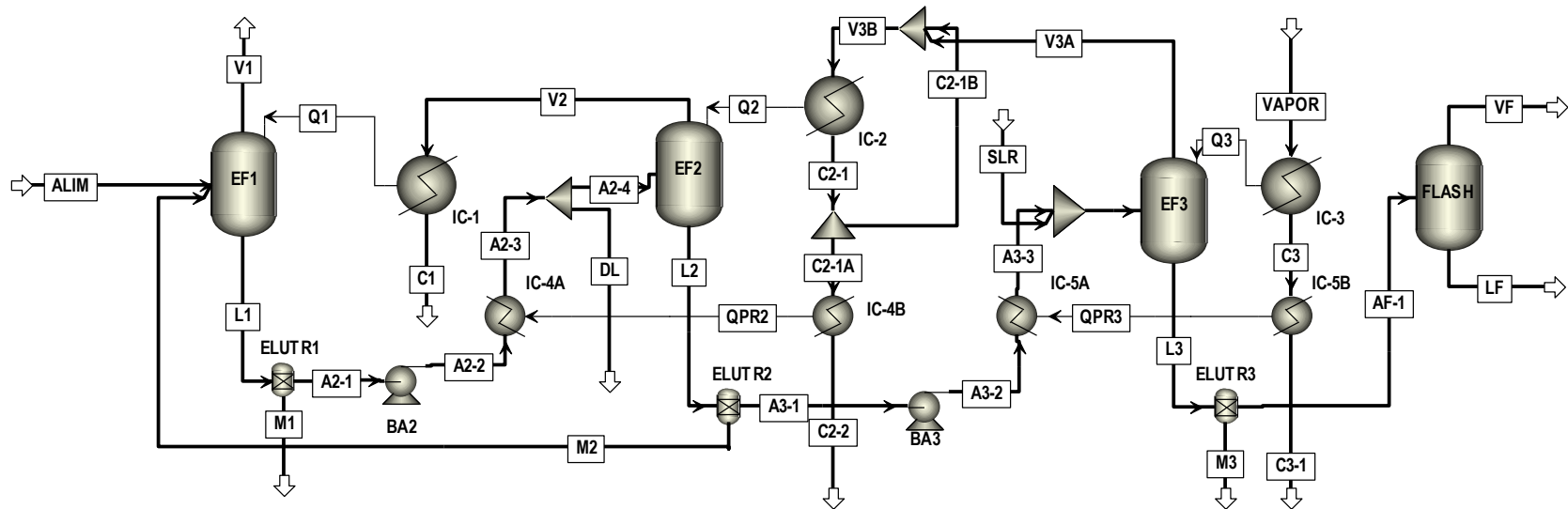


Figura 3-6 Diagrama de flujo de proceso del evaporador en Aspen Plus.

Tabla 3-9 Flujos de proceso en el diagrama de simulación.

Simbología	Descripción	Simbología	Descripción
ALIM	Alimentación al primer efecto	C2 A	Condensado del segundo efecto previo al precalentador
A2	Alimentación al segundo efecto	C2 B	Condensado del segundo efecto posterior al precalentador
A3	Alimentación al tercer efecto	C3 A	Condensado del tercer efecto previo al precalentador
AF	Alimentación al tanque flash	C3 B	Condensado del tercer efecto posterior al precalentador
VAPOR	Vapor vivo alimentado al proceso	C1	Condensado del primer efecto
V1	Vapor del primer efecto	M1	Magma efluente del primer efecto
V2	Vapor del segundo efecto	M2	Magma efluente del segundo efecto
V3	Vapor del tercer efecto	M3	Magma efluente del tercer efecto
SLR	Efluente del disolvente de sal triple	DL	Efluente hacia los cristalizadores



Tabla 3-10 Equipos de proceso en el diagrama de simulación.

Simbología	Equipo
EF1	Primer efecto
EF2	Segundo efecto
EF3	Tercer efecto
FLASH	Tanque flash
CAL1	Calandria del primer efecto
CAL2	Calandria del segundo efecto
CAL3	Calandria del tercer efecto
ELUTR2	Columna de elutriación del segundo efecto
ELUTR3	Columna de elutriación del tercer efecto
BA1	Bomba de alimentación al primer efecto
BA2	Bomba de alimentación al segundo efecto
BAF	Bomba de alimentación al tanque flash
PREC1 A/B	Pre calentador de alimentación al primer efecto
PREC2 A/B	Pre calentador de alimentación al segundo efecto

3.6.2 Lazos y convergencia

Los lazos o *loops* se presentan con frecuencia en las simulaciones modulares al existir una o varias recirculaciones. Esto se debe a que cada módulo debe ser resuelto para calcular los datos de entrada al siguiente módulo, al existir una recirculación proveniente de un módulo que no ha sido evaluado, se carece de información necesaria para continuar los cálculos. Esto deriva en la necesidad de seleccionar alguna de las corrientes de flujo como corriente de corte o *tear stream*, en la cual se introduce un estimado inicial para comenzar los cálculos, de tal manera que el proceso de cálculo se vuelve iterativo al estimar nuevos resultados para dicha corriente y compararlos con el valor anterior hasta encontrar un cambio mínimo dentro de una tolerancia establecida por el usuario.

Los acoplamientos brevemente explicados en la sección anterior, provocan que dentro del modelo se identifiquen varios lazos entre equipos y corrientes de proceso. Las figuras 3-7, 3-8 y 3-9 representan estos lazos de manera más clara, utilizando la misma terminología empleada en el simulador que puede consultarse en las tablas 3-10 y 3-11.

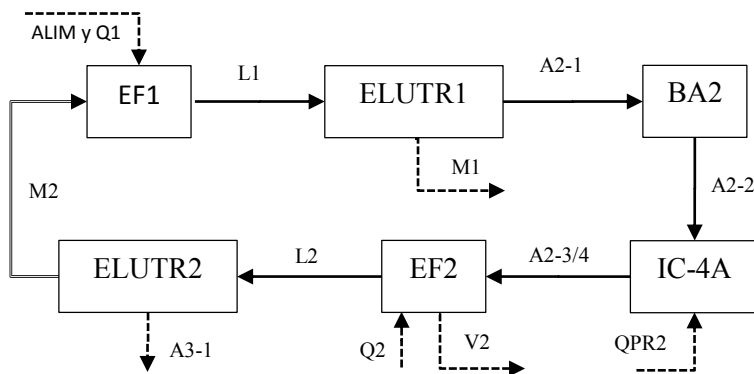


Figura 3-7 Diagrama de bloques del primer lazo.

En la figura 3-7 se representan los equipos que forman el primer lazo identificado en el evaporador, los flujos que entran y salen de los equipos dentro del lazo se presentan mediante flechas discontinuas. En este caso la corriente **M2** es la recirculación proveniente de la pierna de elutriación del segundo efecto **ELUTR2**. Sin embargo, cualquiera de las corrientes dentro del lazo (**L1**, **A2-1**, **A2-2**, **A2-3/4**, **L2** y **M2**) puede definirse como corrientes de corte.

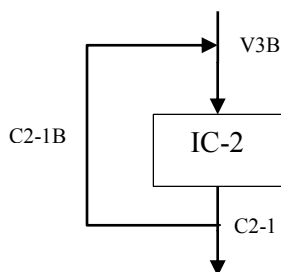


Figura 3-8 Diagrama del lazo de la recirculación de condensado en IC-2.

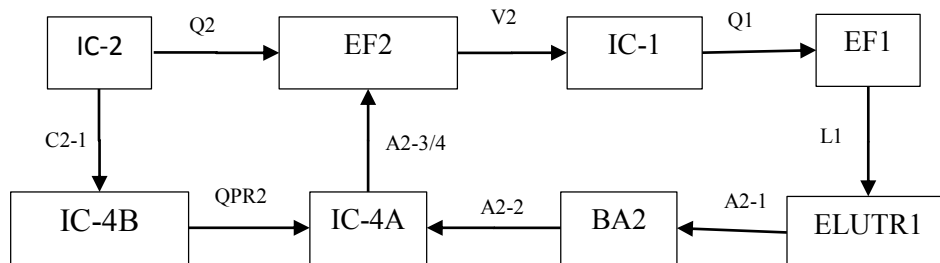


Figura 3-9 Diagrama de bloques del lazo entre el primer y segundo efecto.

La figura 3-8 muestra la recirculación de la fracción del condensado de la calandria del segundo efecto que se utiliza para quitar el sobrecalentamiento del vapor proveniente del tercer efecto.



En el diagrama de la figura 3-9 se omiten las corrientes de salida y entrada a los equipos fuera del lazo para facilitar su identificación en el proceso real. En este último ciclo se observa únicamente un lazo formado por las corrientes: **V2**, **Q1**, **L1**, **A2-1**, **A2-2** y **A2-3/4**. Para identificar un ciclo se debe seguir la trayectoria de los flujos que unen a cada equipo, hasta que en algún momento dicha trayectoria regrese a un equipo ya considerado, por esta razón las corrientes: **Q2**, **A2-3/4**, **QPR2** y **C2-1** no forman un lazo y tampoco la combinación de las corrientes del cuadro exterior **V2**, **Q1**, **L1**, **A2-1**, **A2-2**, **QPR2**, **C2-1** y **Q2**.

Por defecto, Aspen Plus propone **L1** y **V3B**, sin embargo correr la simulación sin especificar estas corrientes genera una gran cantidad de errores en las primeras iteraciones. Para disminuir estos errores se calcularon ambas corrientes de la información real disponible en el *Anexo B* y se introdujeron como estimados iniciales en base a la información de planta. Los valores especificados en las corrientes **L1** y **V3B** se muestran en la Tabla 3-11.

Tabla 3-11 Estimados iniciales de los flujos máxicos por componente para las corrientes de corte L3 y V1B.

	Unidades	L1	V3B
H ₂ O	kg/h	227196.32	129875.19
NaOH	kg/h	49785.00	-
NaCl	kg/h	85972.06	-
Na ₂ SO ₄	kg/h	1497.32	-
Total	kg/h	364450.69	129875.19
Temperatura	°C	55	147.22
Presión	mmHg	64	905



Capítulo 4 Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para los distintos análisis realizados en equipos individuales, así como en el modelo general del evaporador propuesto en el simulador de procesos. Los planteamientos se hicieron en base a las variables de operación que son monitoreadas en planta:

- La concentración del licor en cada efecto del evaporador
- La presión del vapor en cada efecto y en el tanque flash
- El flujo de vapor vivo alimentado al proceso

Posteriormente, se propuso la integración de una separación de la corriente que conecta el tercer efecto con el tanque flash, esto ya que dicho efecto no cuenta con una columna de elutriación para separar las sales precipitadas en forma de magma como sucede en el primer y segundo efecto.

El impacto de estas variables en la precipitación de la sal triple y en la concentración del producto final se calculó y estudió por medio de un análisis de sensibilidad, así como el planteamiento de un problema de optimización. El esquema empleado para el análisis y la obtención de los resultados aquí publicados se presenta en el diagrama de la figura 4-1 de forma detallada.

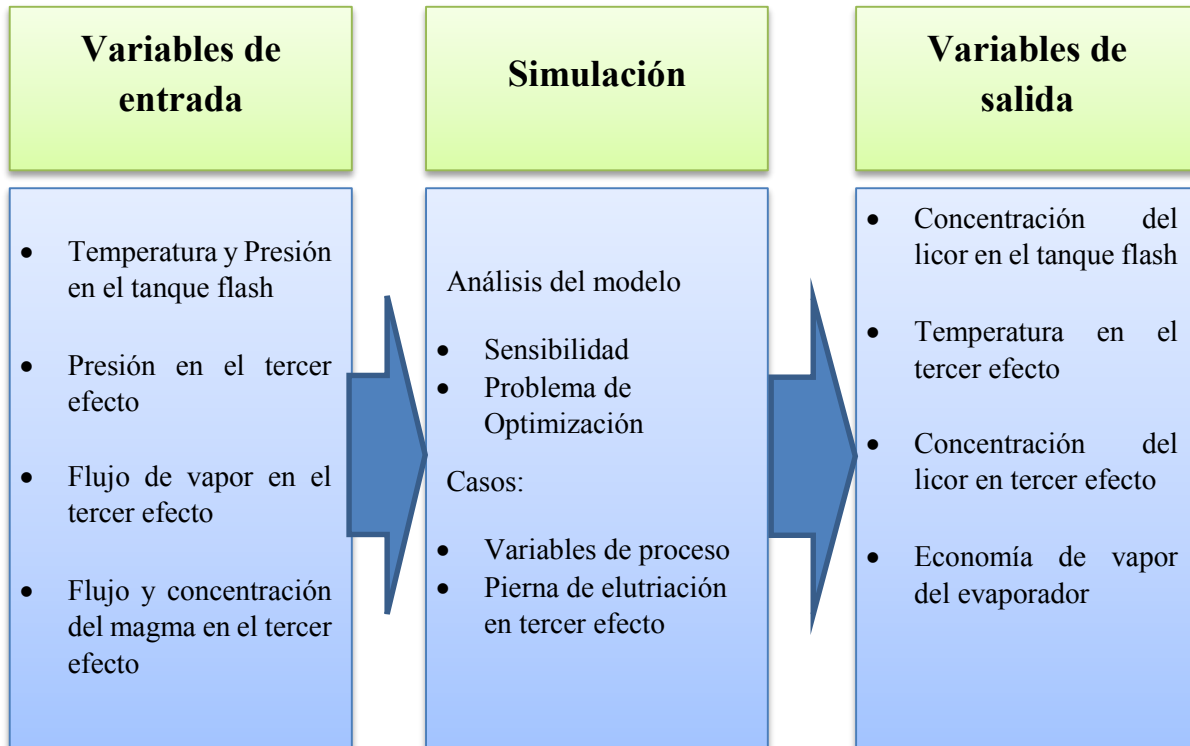


Figura 4-1 Esquema de simulación del evaporador de triple efecto.

4.1 Análisis del punto de ebullición de la solución cáustica y las fases sólidas

En la sección 3.3, se utilizaron las condiciones de operación en el tanque flash para ajustar los parámetros del modelo en Aspen Plus, que arrojaran los cálculos de concentración en el licor y flujo de vapor más aproximados a la información real del proceso.

Partiendo de las condiciones encontradas para el modelo del tanque flash (64 mmHg y 85.4 °C), se realizó un estudio del punto de evaporación de la solución del licor cáustico. Para esto, se propusieron los siguientes valores de presión: 50, 64, 80 y 100 mmHg en el tanque flash. Una vez fijada la presión, se introdujo el valor de cero para la fracción de vapor, indicando con ello que la solución se encuentra en el punto de saturación o punto de burbuja. Finalmente, se realizaron variaciones individuales en las concentraciones de los tres componentes principales: NaOH, NaCl y Na₂SO₄, para calcular la temperatura de ebullición de la solución, así como determinar los intervalos en que precipitan las sales presentes. En resumen, este análisis permite conocer la influencia que tiene la concentración de cada uno de los componentes mencionados, en el aumento en el punto de ebullición de la solución y el diagrama de fases de sales precipitadas para dichos puntos.

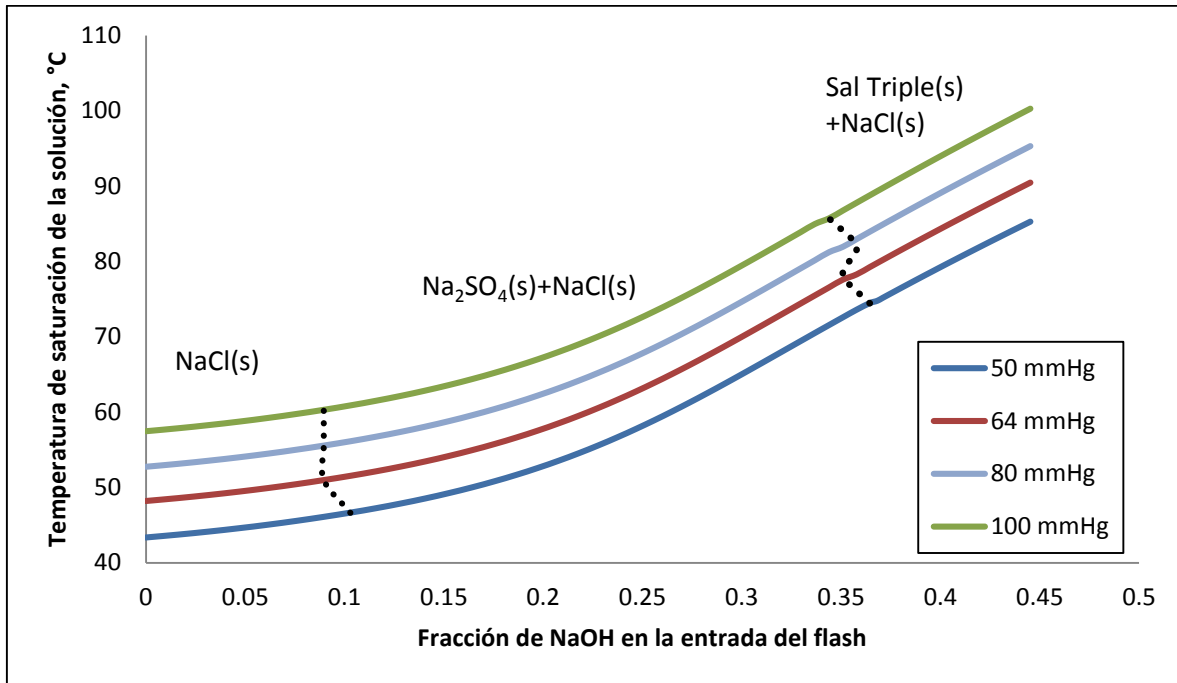


Figura 4-2 Punto de burbuja de licor con variación de NaOH.

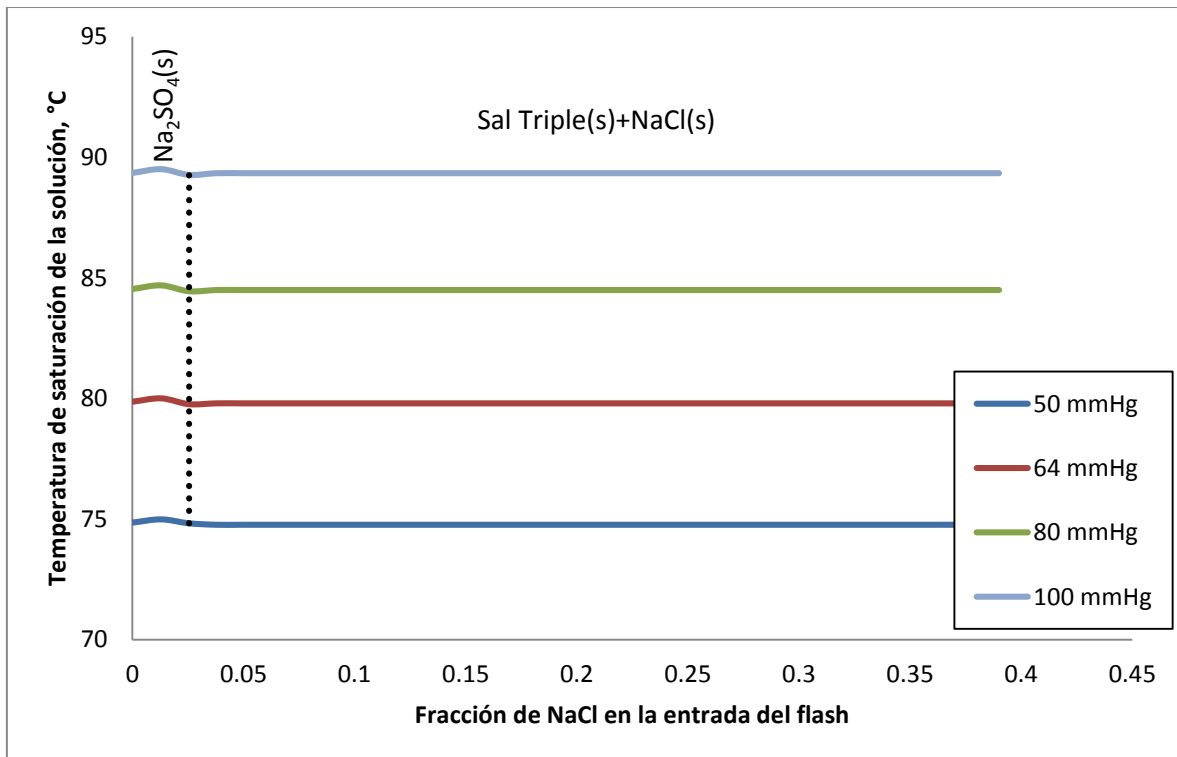


Figura 4-3 Punto de burbuja de licor con variación de NaCl.

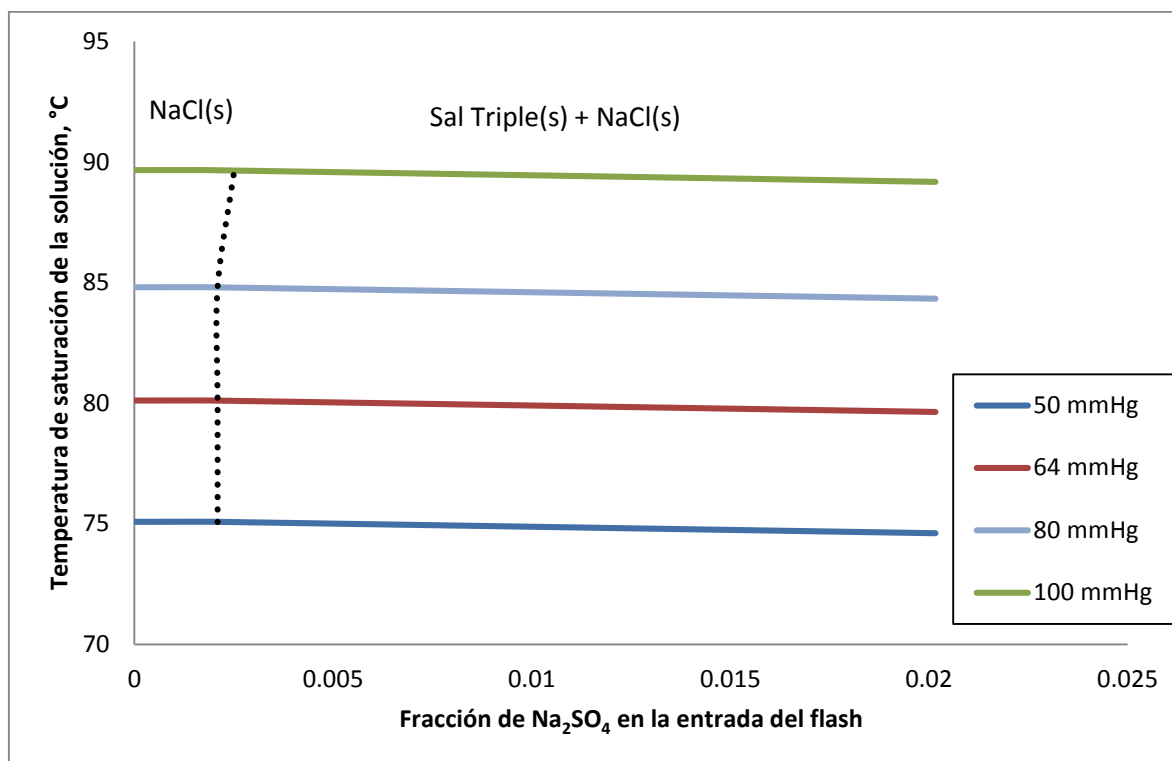


Figura 4-4 Punto de burbuja del licor con variación de Na_2SO_4 .

Obsérvese que la variación de la fracción másica de sulfato de sodio se encuentra en una escala menor a las correspondientes al hidróxido y cloruro de sodio, debido a que la concentración de sulfato de sodio a la entrada del proceso de evaporación no debe superar un valor máximo establecido por las especificaciones del proceso. Sin embargo, la gráfica 4-4 permite reconocer que una mínima presencia de sulfato de sodio (aproximadamente 0.21%) provoca la precipitación de la sal triple en el tanque flash.

Las líneas discontinuas indican las condiciones a partir de las cuales precipitan las sales indicadas en el diagrama. Es importante recordar que el punto de saturación de uno de los componentes puede estar por debajo del punto de burbuja de la solución total, por lo que las gráficas anteriores únicamente predicen la temperatura a la cual la mezcla comienza a evaporarse y no necesariamente el punto en el que dichas sales comienzan a precipitar.



4.2 Análisis de temperatura del tanque flash

En esta sección de resultados se realizó un análisis variando la temperatura en el tanque flash manteniendo las condiciones del flujo de entrada constantes (44% NaOH, 5.97% NaCl, 0.48% Na₂SO₄ y 147.22 °C), así como la presión absoluta de operación en el tanque flash de 64 mmHg.

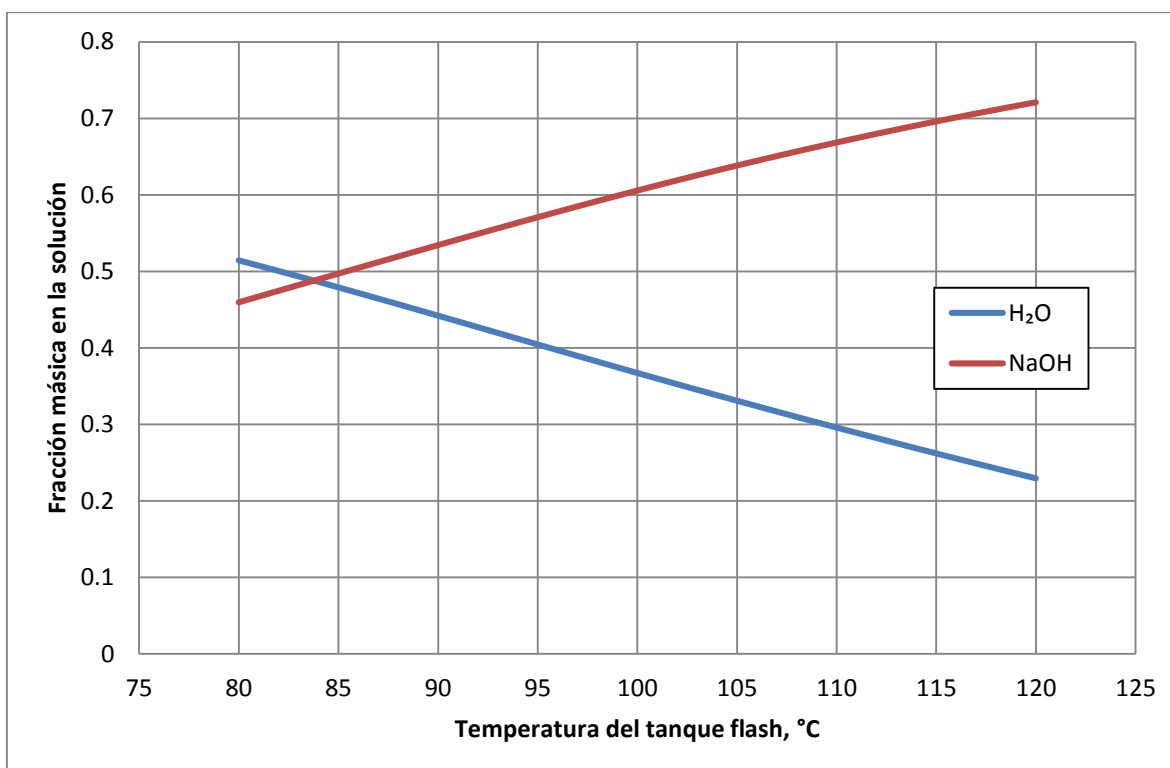


Figura 4-5 Variación de la concentración de agua y sosa en el licor a la salida del Tanque Flash.

Las gráficas 4-5 y 4-6 indican como cambia la concentración (en fracción másica) de cada componente en la solución en relación a la temperatura. Se observa como el aumento de temperatura hasta 120°C disminuye la concentración de agua, debido a la evaporación. Mientras que las concentraciones de sosa y cloruro de sodio aumentan, de 0.46 a 0.72 y de 0.02 a 0.05, respectivamente. Al mismo tiempo que la concentración de sulfato de sodio disminuye de 0.002 a 0.0001 en fracción másica. Para obtener estas gráficas se calcularon los flujos másicos de todos los compuestos, presentes en la solución, en un intervalo de temperatura en el tanque flash de 80 a 120 °C.

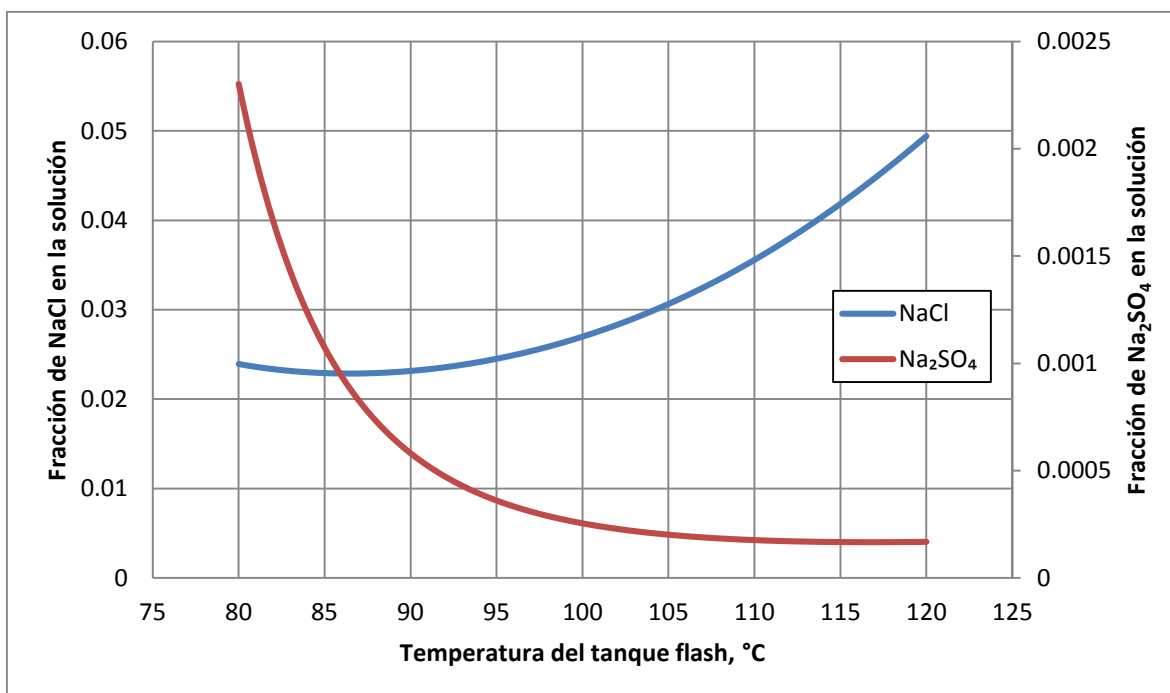


Figura 4-6 Variación de la concentración de cloruro y sulfato de sodio en el licor a la salida del Tanque Flash.

En el intervalo de temperaturas de este análisis se encontró que únicamente precipitan NaCl y la Sal Triple cuyos resultados se muestran en las siguientes gráficas. Para el cálculo de la gráfica 4-6 se determinó el flujo másico de cada una de estas sales en la salida del tanque flash, y se dividió entre el flujo másico total de sales. Esto permite identificar como afecta el cambio en la temperatura del tanque flash a la precipitación de NaCl y la sal triple. Con base en información de planta se corroboró que en el tanque flash, a las condiciones de operación (64 mmHg y 86 °C), únicamente precipitan estas dos sales.

Finalmente, la gráfica 4-7 se calculó como complemento de los resultados presentados en la gráfica 4-6. En esta, se incluye el flujo másico total (en kg/h) de las sales precipitadas en la corriente de salida del tanque flash y se observa que existe un máximo de 20644 kg/h, a una temperatura aproximada de 94.5 °C. Sin embargo, para ese punto, la gráfica 4-6 indica la existencia de un ligero aumento de sal triple en ese precipitado (de 11.2 a 11.4% del flujo total de sales).

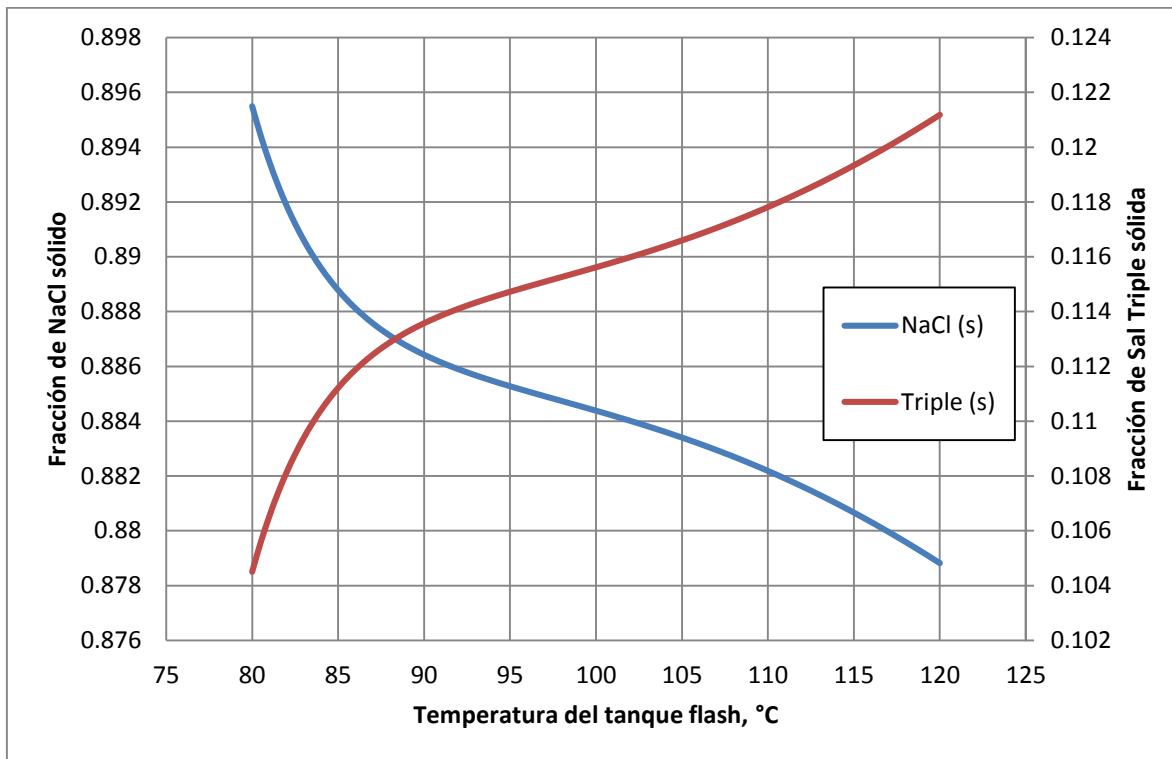


Figura 4-7 Fracción normalizada de las sales precipitadas en la salida del Tanque Flash.

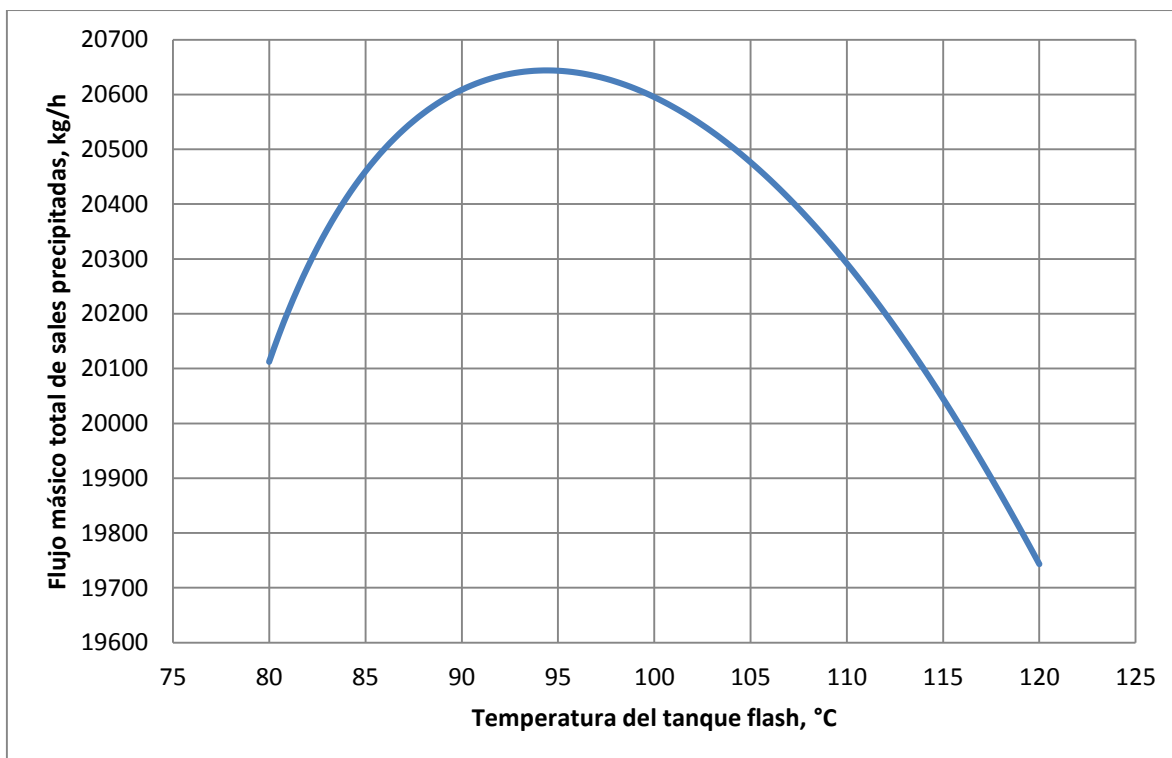


Figura 4-8 Variación en el flujo de sales precipitadas en la salida del tanque Flash.



4.3 Análisis de presión en el tanque flash

De manera análoga al análisis anterior, se propuso una variación de la presión absoluta del tanque flash en el intervalo de 20 a 760 mmHg, calculando el cambio en los flujos de cada componente en la solución y en los sólidos.

Como se observa en las gráficas 4-1, 4-2 y 4-3, el punto de ebullición de la solución varía de forma dependiente de la concentración de cada electrolito. Por este motivo, para el presente análisis se fijó el valor de la fracción de vapor y no el valor de la temperatura del tanque flash en el módulo de Aspen Plus. El valor de la fracción de vapor empleado para este análisis es de 0.133 el cual se calculó en la *sección 3.3* al ajustar el modelo a los datos de planta.

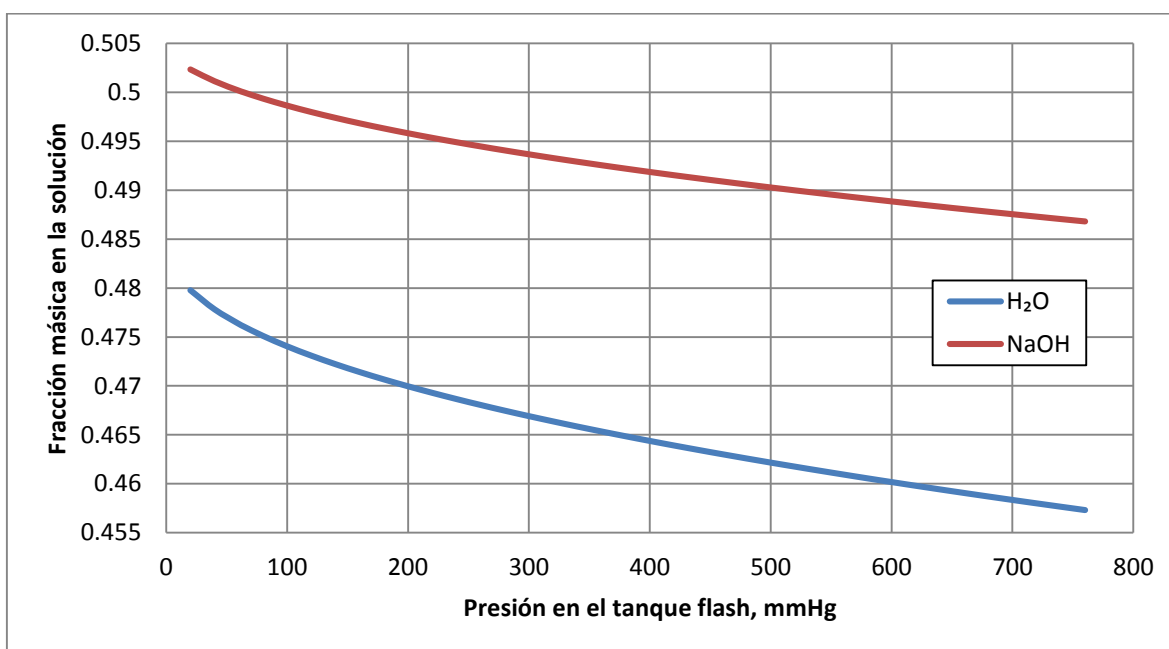


Figura 4-9 Variación de las concentraciones en el Flash con respecto a la presión.

La gráfica 4-8 muestra una mínima influencia de la presión en la concentración de NaOH en el producto final. Sin embargo, una concentración de la sosa por debajo del 49.5% no es deseada, por lo que un aumento en la presión mayor a 200 mmHg es inviable. Pese a esto, las gráficas de precipitación de sales en el licor del tanque flash (4-10 y 4-11) siguen siendo importantes ya que pueden denotar la existencia de un punto óptimo de presión y temperatura para la minimización de sal precipitada.



La gráfica de las concentraciones de cloruro y sulfato de sodio en la solución (figura 4-9) indica como existe un aumento en la concentración de ambos componentes en el líquido al aumentar la presión. En particular, el sulfato de sodio presenta una leve reducción en su concentración, únicamente en el intervalo de 20 a 60 mmHg.

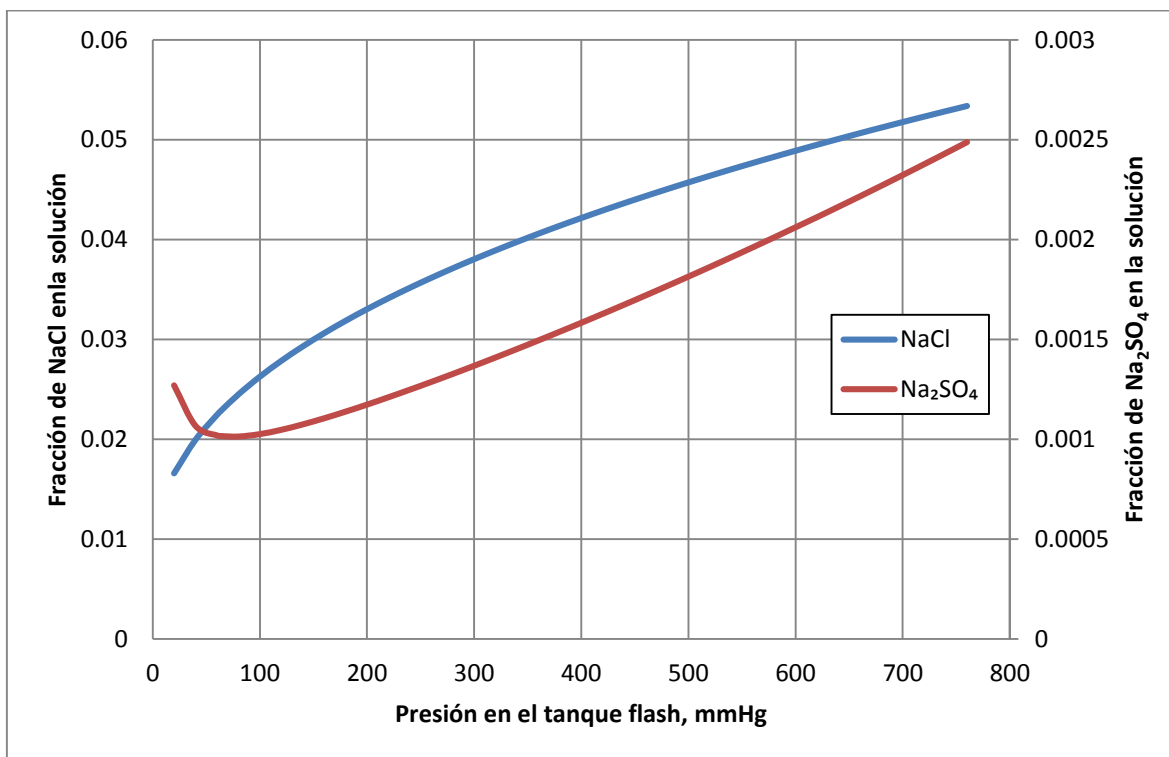


Figura 4-10 Variación en las concentraciones en el flash con respecto a la presión (continuación).

En la gráfica 4-10 se observa un comportamiento distinto al de la gráfica 4-6 del análisis anterior. En el caso de la primera, la precipitación de sal triple se ve favorecida con grandes aumentos en la presión. Sin embargo, este aumento es apenas de 11.1 a 11.68% del flujo total de sales precipitadas con un aumento de 64 a 200 mmHg, con lo que puede concluirse que el efecto de la presión en esta variable es despreciable.

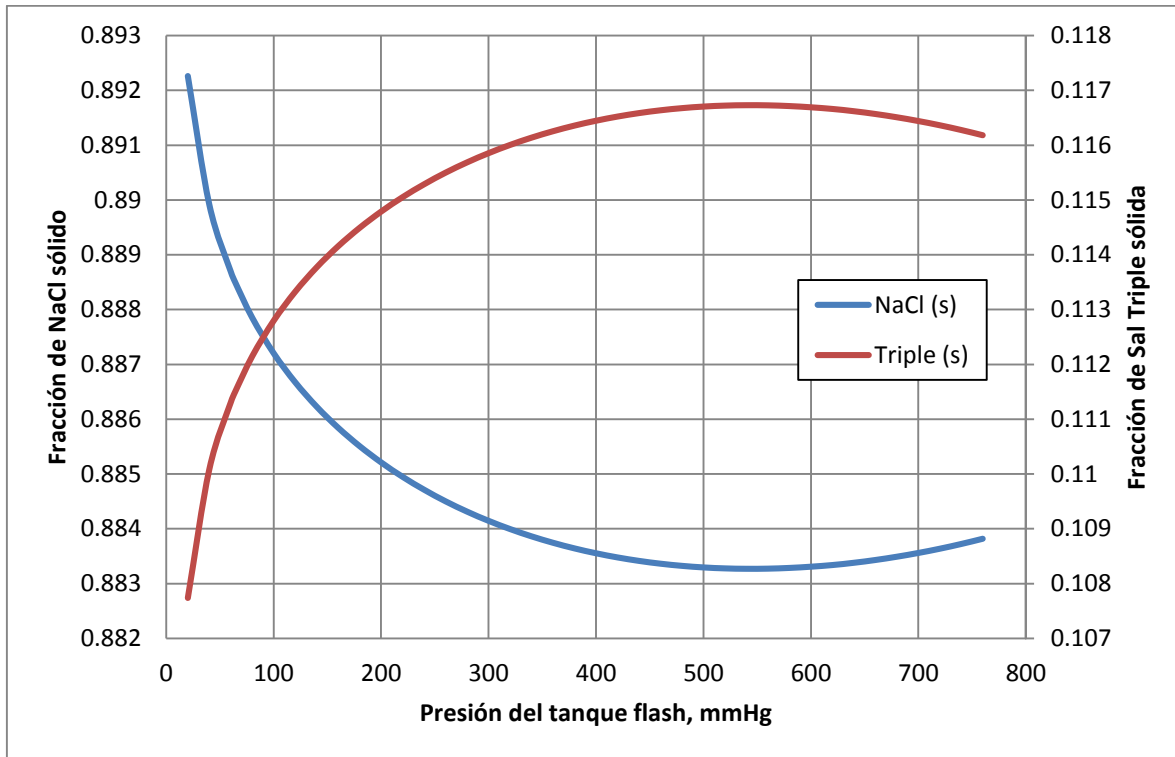


Figura 4-11 Variación de la fracción de sales en el tanque flash con la presión.

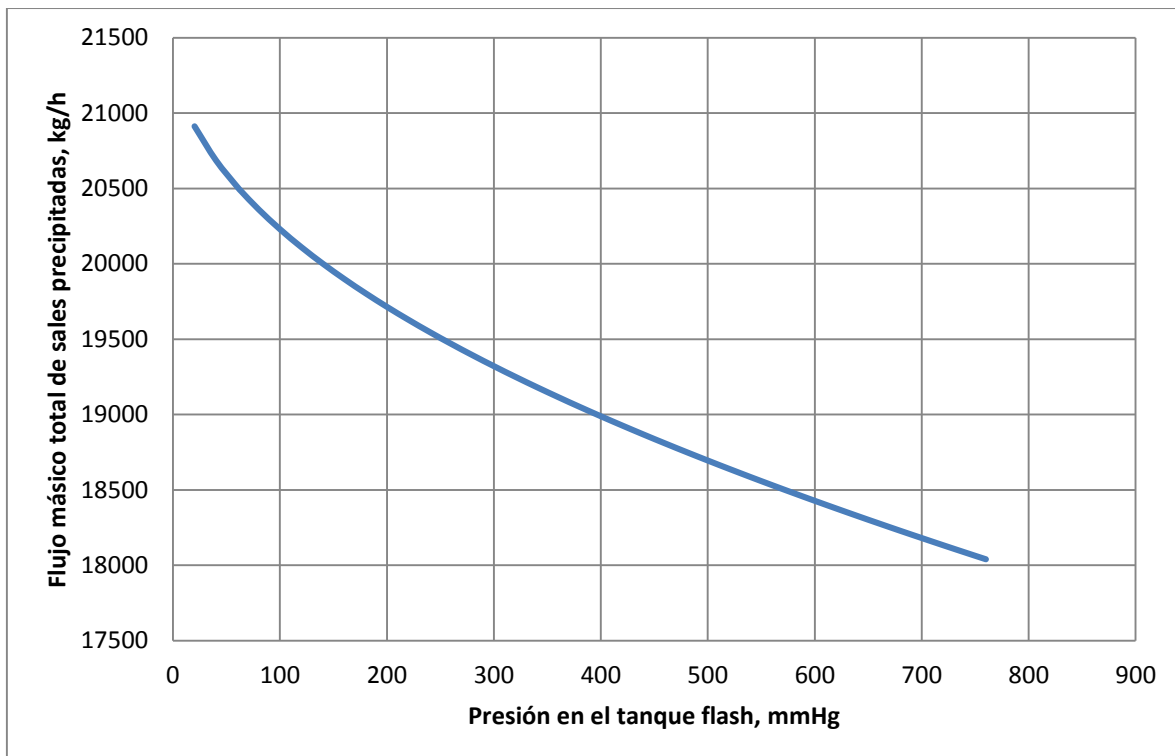


Figura 4-12 Flujo másico total de sales precipitadas en el tanque flash con respecto a la presión.



Finalmente, la gráfica 4-11 demuestra que el flujo másico total de sales en la corriente de salida del tanque flash disminuye, aproximadamente, 500 kg/h por cada aumento de 100 mmHg de presión. A pesar de esta disminución en la precipitación de sales, la gráfica 4-8 demostró que un aumento mayor a 200 mmHg no es deseado, ya que causaría una disminución considerable en la concentración de NaOH en el producto final. Por lo que el flujo de sal triple podría disminuirse hasta un máximo de 4% a través de la presión de operación del tanque flash.

4.4 Modelado del evaporador de triple efecto

Los análisis anteriores permitieron obtener información relevante sobre la operación del tanque flash. Principalmente los efectos de la variación de la presión y la temperatura en las que opera este equipo. No obstante, es necesario analizar el evaporador de triple efecto como un sistema cuyo estado de operación depende de las interacciones entre los equipos que lo componen.

En base al planteamiento realizado en la sección 3-5 del capítulo anterior, se realizó la simulación del evaporador de triple efecto que incluyera la integración de calor entre vapor y licor cáustico, tanto en la calandria de cada efecto, como en el precalentado de las alimentaciones al segundo y tercer efecto.

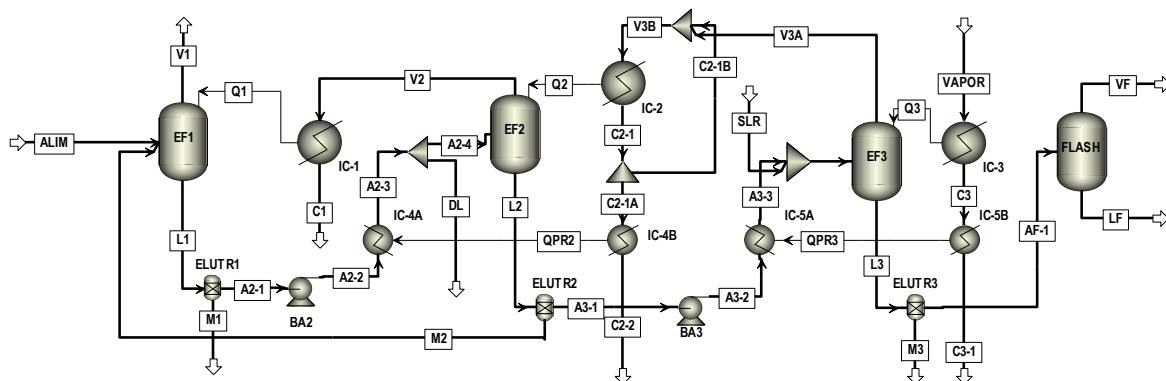


Figura 3-9 Diagrama de flujo de proceso del evaporador en Aspen Plus.

Se tomó como base el esquema de la figura 3-9, realizando los siguientes ajustes de tal manera que los resultados fueran comparables con la información disponible del proceso, la cual se puede consultar en el Anexo B.



- Se estimó el cambio de temperatura ΔT en el lado del condensado del precalentador **IC-5** para llevar éste a las siguientes condiciones de acuerdo a los datos de planta: concentración de sales en el licor, agua evaporada y temperatura en dicho efecto. Esto bajo la suposición de que el calor cedido por el vapor condensando es transferido en su totalidad en ambos precalentadores.
- Se consideró la recirculación de la corriente denominada **M2** como una entrada al primer efecto, mientras que un módulo de separación por componentes **ELUTR1** realizó la función de la columna de elutriación de este mismo efecto, separando la corriente **M1** misma que, en la operación real es procesada a través de centrífugas para recuperar la mayor cantidad de sal y solución líquida, para posteriormente dirigirlas a los tanques de alimentación del evaporador, por lo que esta purga no afecta el balance de materia global del proceso. Además, se incluyeron las corrientes **DL** y **DLR**, la primera representa una purga de la alimentación al segundo efecto que es enviada a un apartado del proceso cuya función es cristalizar el NaCl presente en esta corriente, separarlo y disolver los cristales remanentes para devolverlos al sistema de evaporación como la corriente DLR junto con la alimentación al tercer efecto.

4.5 Resultados del modelo en Aspen Plus del evaporador de triple efecto

A continuación se exponen los resultados de distintas pruebas de sensibilidad y optimización realizadas en el modelo de simulación. Con estas pruebas, se observaron los efectos de las variables de proceso, analizadas en las secciones anteriores en la disminución de la formación de la sal triple. Así mismo, se observaron otros indicadores del proceso como: la concentración de sosa a la salida del evaporador y la economía de vapor (relación de disolvente evaporado por vapor alimentado). Los análisis adicionales se llevaron a cabo para demostrar si alguno de estos indicadores sufría alguna alteración severa, que impidiese proponer un cambio en la variable de proceso causante de dicha alteración.



4.5.1 Análisis de sensibilidad

Aspen Plus cuenta con una herramienta para analizar modelos, llamada *Análisis de Sensibilidad*, en la cual se especifica un intervalo de valores para una variable de proceso, sobre el cual, el simulador resuelve el modelo y calcula un conjunto de variables definidas por el usuario.

4.5.2 Especificación del caso base del modelo

El análisis de un proceso ya existente para buscar y proponer mejoras, debe tener como punto de inicio un caso bien estudiado o del cual se conozcan las características que puedan identificarlo o definirlo en base a información real. Para el análisis del evaporador de triple efecto se utilizó la información de diseño de proceso debido a la gran cantidad de información disponible sobre este. Sin embargo, se observó una desviación notoria en los cálculos del tercer efecto en relación con los datos de planta, para no realizar modificaciones al proceso que alteren la predicción del equilibrio ya validado en el capítulo anterior, se determinó que era necesario un ajuste en alguno de los equipos para poder incluir la información del caso base en la simulación inicial.

En base a esta observación se realizó el primer cálculo de sensibilidad sobre el enfriamiento de condensado en el precalentador del tercer efecto, calculando el comportamiento de las siguientes variables:

- Temperatura calculada en el tercer efecto T3
- Flujo de agua evaporada en el tercer efecto V3
- Fracción másica de agua, NaOH, NaCl y Na₂SO₄ en el licor del tercer efecto L3



Tabla 4-1 Resultados del análisis de sensibilidad para el enfriamiento del condensado C3

Prueba	ΔT C3 °C	T3 °C	V3 kg/h	L3 kg/h	fracción másica en el licor				Suma de errores %
					H ₂ O	NaOH	NaCl	Na ₂ SO ₄	
1	-50	151.46	67773.56	76995.71	0.4721	0.4671	0.0574	0.0034	83.34%
2	-48	150.87	67583.39	77636.54	0.4756	0.4633	0.0575	0.0036	74.31%
3	-46	150.27	67392.49	78287.29	0.4791	0.4595	0.0577	0.0037	64.94%
4	-44	149.69	67199.85	78942.40	0.4826	0.4557	0.0578	0.0039	56.19%
5	-43	149.41	67102.16	79264.94	0.4842	0.4539	0.0579	0.0039	51.91%
6	-42	149.12	67005.81	79603.90	0.4859	0.4520	0.0580	0.0040	47.32%
7	-40	148.55	66810.33	80272.06	0.4893	0.4483	0.0583	0.0042	38.11%
8	-38	148.00	66613.36	80946.89	0.4926	0.4446	0.0585	0.0043	28.55%
9	-36	147.45	66414.84	81628.53	0.4958	0.4410	0.0588	0.0045	18.62%
10	-34	146.90	66214.75	82317.51	0.4989	0.4373	0.0590	0.0047	11.96%
11	-32	146.37	66013.04	83013.95	0.5021	0.4337	0.0593	0.0049	12.15%
12	-30	145.84	65809.71	83717.89	0.5051	0.4301	0.0596	0.0051	22.68%
13	-28	145.32	65604.65	84429.83	0.5081	0.4266	0.0600	0.0053	35.43%
14	-26	144.81	65397.84	85149.96	0.5111	0.4231	0.0603	0.0055	48.63%
15	-24	144.31	65189.24	85878.48	0.5140	0.4195	0.0607	0.0057	62.29%
16	-22	143.81	64978.83	86615.56	0.5169	0.4161	0.0611	0.0060	76.44%
17	-20	143.32	64766.52	87361.61	0.5197	0.4126	0.0615	0.0062	91.09%
18	-18	142.84	64552.28	88116.84	0.5225	0.4091	0.0619	0.0065	106.26%
19	-16	142.37	64336.04	88881.61	0.5252	0.4057	0.0623	0.0068	121.98%
20	-14	141.90	64117.86	89656.35	0.5279	0.4023	0.0628	0.0070	138.26%
21	-12	141.44	63897.81	90443.56	0.5305	0.3989	0.0632	0.0073	155.17%
22	-10	141.00	63674.29	91223.62	0.5331	0.3956	0.0637	0.0077	172.34%

A partir de los resultados obtenidos se calcularon los errores relativos entre los valores reales de las variables en el diseño y los calculados por el simulador, seleccionando el caso cuya suma de errores relativos fuese menor, siendo este el punto 10 de la tabla 4-1.

En la figura 4-13 se muestran los cálculos para los flujos másicos de agua evaporada en cada efecto, ésta se construyó a partir de variaciones en el flujo de vapor alimentado por arriba y por debajo del caso base indicado en la misma figura

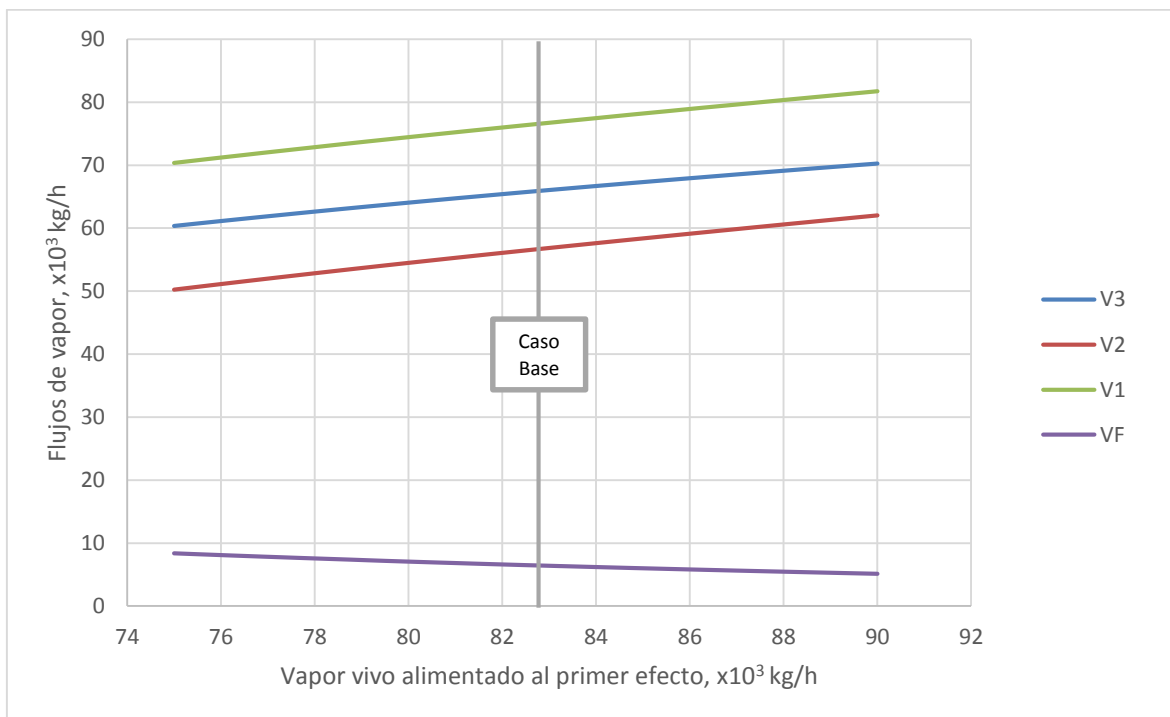


Figura 4-13 Variación de la cantidad de agua evaporada respecto al flujo de vapor alimentado al proceso.

Finalmente, se determinó la cantidad de cada componente en el licor de salida del tanque flash, observando que estas eran constantes para todos los flujos de vapor vivo, obteniendo los siguientes valores: NaOH 50.45%, NaCl 2.29% y Na₂SO₄ 0.09% en peso. Quedando demostrado que: al fijar la temperatura y la presión de tanque flash, en este caso a las condiciones de diseño ajustadas (64 mmHg y 85.4 °C), la concentración de la solución a la salida del evaporador de triple efecto permanece constante.

El flujo másico de vapor a la salida del tanque flash para el caso base elegido (punto 10) es, aproximadamente, el 99.45% del valor real 6277.78 kg/h (Tabla 3.3).

4.6 Análisis de la presión en el tercer efecto

Para esta prueba se tomó como dato base 905 mmHg, que es la presión normal de operación del evaporador en planta y se realizaron los cálculos en un intervalo desde 760 hasta 950 mmHg en intervalos de 10 mmHg.



Tabla 4-2 Impacto de la variación en la presión del tercer efecto.

Punto	Presión	NaCl (s)	Sal Triple (s)	H ₂ O	NaOH	NaCl	Na ₂ SO ₄
	mmHg	kg/h	kg/h	Fracción másica en el licor			
1	760.00	15637.75	1948.96	0.4864	0.4559	0.0543	0.0034
2	770.00	15608.27	1940.13	0.4869	0.4550	0.0546	0.0035
3	780.00	15578.88	1931.22	0.4873	0.4542	0.0549	0.0035
4	790.00	15549.58	1922.23	0.4878	0.4534	0.0552	0.0036
5	800.00	15520.37	1913.16	0.4882	0.4526	0.0555	0.0037
6	810.00	15491.27	1904.01	0.4887	0.4518	0.0558	0.0037
7	820.00	15462.22	1894.76	0.4891	0.4510	0.0561	0.0038
8	830.00	15433.27	1885.44	0.4895	0.4502	0.0564	0.0039
9	840.00	15404.42	1876.05	0.4900	0.4494	0.0567	0.0039
10	850.00	15375.63	1866.56	0.4904	0.4487	0.0570	0.0040
11	860.00	15346.93	1856.99	0.4908	0.4479	0.0572	0.0040
12	870.00	15318.30	1847.34	0.4912	0.4471	0.0575	0.0041
13	880.00	15289.72	1837.59	0.4916	0.4464	0.0578	0.0042
14	890.00	15261.25	1827.77	0.4920	0.4456	0.0581	0.0042
15	900.00	15232.85	1817.86	0.4924	0.4449	0.0584	0.0043
16	905.00	15218.68	1812.88	0.4926	0.4445	0.0585	0.0043
17	910.00	15204.53	1807.87	0.4928	0.4441	0.0587	0.0044
18	920.00	15176.28	1797.80	0.4932	0.4434	0.0589	0.0044
19	930.00	15148.10	1787.65	0.4936	0.4427	0.0592	0.0045
20	940.00	15119.99	1777.41	0.4940	0.4419	0.0595	0.0046
21	950.00	15091.94	1767.00	0.4944	0.4412	0.0598	0.0046

De manera similar a lo que se observó en el análisis del tanque flash (figura 4-10), la presión tiene poco efecto sobre la formación de sal triple en el tercer efecto, pues un aumento de 905 a 950 mmHg apenas reduce el flujo de sal triple precipitada un 2.3 %.

Finalmente, se realizó un estudio de la economía del evaporador, la cual previamente se definió como:

$$Economía = \frac{\text{kg/h de disolvente evaporado}}{\text{kg/h de vapor alimentado}}$$

Esto debido a que una disminución en la economía es indeseable, pues indica que se utiliza una mayor cantidad de vapor para eliminar la misma cantidad de agua del licor de cada efecto.

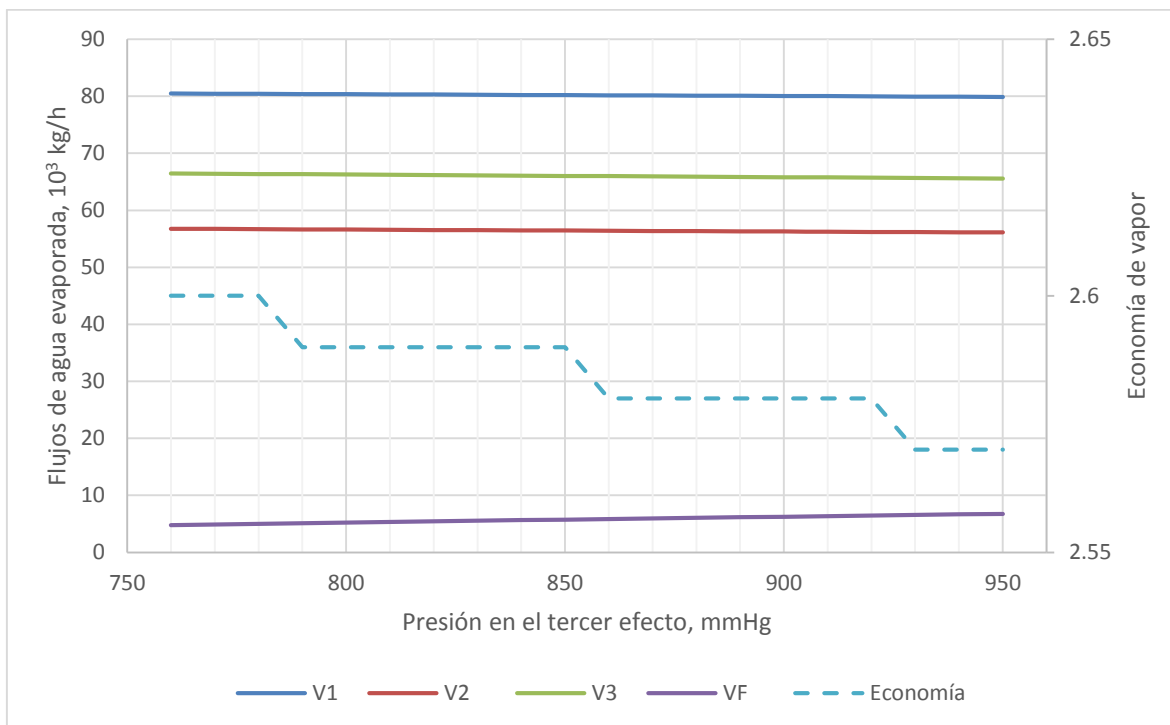


Figura 4-14 Cálculo de la economía del evaporador para la variación en la presión del tercer efecto.

De la figura 4-14 se observan ligeros cambios en los vapores de salida de los tres efectos, siendo el cambio más significativo, el flujo de agua evaporada en la salida del tanque flash (aproximadamente 7% de aumento). Esto señala que la economía de vapor prácticamente permanece constante en este intervalo de presiones. La presión en el tercer efecto es una variable primordial ya que es donde existe el cambio más representativo en concentración de sosa al pasar de 22.5% a 44% en peso. Con lo cual, se tiene el aumento en el punto de ebullición más alto de todo el tren de evaporación.

4.7 Integración de una Columna de Elutriación en el tercer efecto

Además del ajuste de las variables de proceso se propuso hacer modificaciones a los equipos o a la configuración de estos. A través del esquema de simulación descrito (ver sección 3.5), se integró un separador adicional **ELUTR3** que funcione como una columna de elutriación teórica para el tercer efecto, ver figura 4-15.

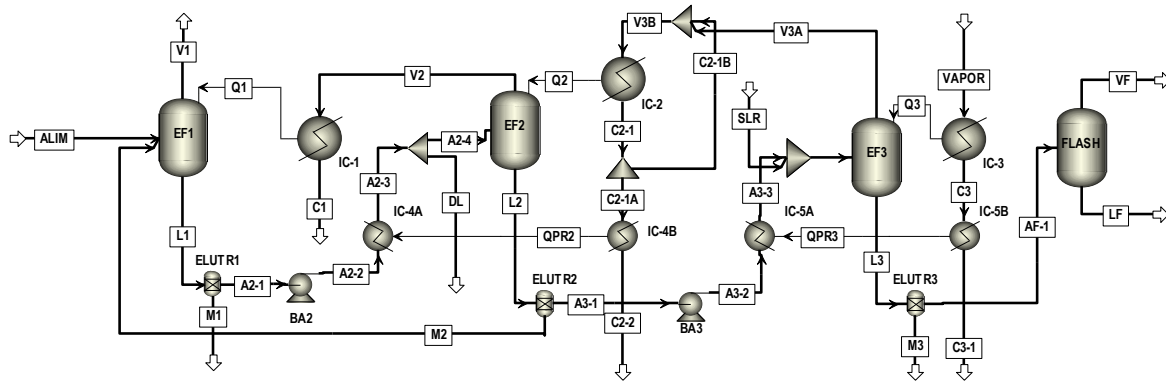


Figura 4-15 Diagrama del evaporador con una columna de elutriación en el tercer efecto.

Para calcular un punto de referencia, se realizó un balance de masa alrededor de primeros dos efectos para calcular el porcentaje de cada componente alimentado a estos efectos, que es separado por medio de la pierna de elutriación, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 4-3 Porcentaje en peso de licor de los efectos 1 y 2 que se separa como magma.

	Magma 1	Magma 2	Promedio
H ₂ O	18.69%	19.26%	18.98%
NaOH	16.51%	17.53%	17.02%
NaCl	52.49%	52.42%	52.46%
Na ₂ SO ₄	16.51%	17.52%	17.01%

En la tabla 4-3, se demuestra que el porcentaje de cada componente en los magmas 1 y 2 es muy similar, y con objeto de tener un punto de inicio para especificar la columna de elutriación propuesta para el tercer efecto, se tomará un promedio de estos valores para ingresarlos al separador por componentes identificado como **ELUTR3** en el diagrama 4-15.

La integración de una columna de elutriación en el tercer efecto implica las siguientes consideraciones:

- El flujo de magma extraído por dicha columna debe ser tratado por métodos físicos de separación como centrifugado y filtrado. Su objetivo sería recuperar la solución cuya concentración en sosa cáustica es, aproximadamente 42% en peso, como se observa en la columna **M3** de la tabla 4-4.



- Así mismo, la temperatura de este magma probablemente esté por debajo de la calculada en la corriente **M3**. Esto en base a las observaciones realizadas en los magmas **M1** y **M2** cuyos valores calculados son iguales a la temperatura del efecto del que provienen (52.69 y 87.73°C, respectivamente), mientras que las temperaturas reales de ambos magmas es de 71.1°C, según datos de diseño. Esta variación tan significativa se explica de la siguiente manera: Una fracción del flujo de la alimentación del primer y del segundo efecto ingresa por la columna de elutriación, de tal manera que pueda formarse un lecho fluidizado con los cristales que precipitan. Este flujo ingresa a la temperatura de alimentación al efecto y por lo tanto es menor que la temperatura en el cuerpo del efecto. Todo esto provoca que la extracción de magma, por la parte inferior de las columnas de elutriación, salga a una temperatura intermedia entre el valor de operación del efecto y el de la corriente de alimentación.

Dos observaciones son importantes al analizar los resultados de la tabla 4-4:

- La composición del magma **M3**, en el primer efecto, es cercana a 42% en peso de NaOH. El recircular el magma **M3** a una etapa anterior del evaporador resultaría en graves daños de corrosión, debido a que los efectos 1 y 2 se encuentran fabricados en acero inoxidable y no cuentan con recubrimiento de Níquel (como en el tercer efecto) para resistir el ataque corrosivo de la sosa cáustica a esas concentraciones.
- La temperatura y presión del tercer efecto, tampoco permiten recircular tan fácilmente esta corriente a los efectos precedentes. Esto es debido a que, previo a ello, sería necesario enfriar la solución a la temperatura de operación del evaporador donde se intenta recircular. Así mismo, la inevitable precipitación de sal triple en este efluente provocaría severos daños a los equipos y conexiones del primer y segundo efecto.



Tabla 4-4 Resultados de las corrientes del evaporador, integrando una columna de elutriación en el tercer efecto.

		Corrientes de proceso (Diagrama 3-6)						
		ALIM	A3-1	A3-4	A2-1	A2-4	AF	DL
Agua	Fracción másica	0.7166	0.6604	0.6518	0.6982	0.6962	0.4830	0.6962
NaOH	Fracción másica	0.1121	0.2312	0.2239	0.1610	0.1605	0.4566	0.1605
NaCl	Fracción másica	0.1672	0.1000	0.1155	0.1350	0.1375	0.0567	0.1375
Na2SO4	Fracción másica	0.0041	0.0084	0.0088	0.0059	0.0059	0.0037	0.0059
NaCl(s)	kg/h	0	4301.93	1664.66	6488.53	5606.08	5520.50	138.74
Sal triple(s)	kg/h	0	0	0	0	0	1508.73	0
Flujo total	kg/h	388754.00	150733.00	163779.00	261533.00	255217.00	74035.90	6316.03
Frac. de vapor		0	0	0.0210	0	0	0	0
Frac. de líquido		1.0000	0.9879	0.9748	0.9902	0.9913	0.9571	0.9913
Frac. de sólidos		0	0.0121	0.0042	0.0098	0.0087	0.0429	0.0087
Temperatura	°C	87.22	87.73	118.34	52.69	62.56	147.98	62.56
Presión	mmHg	760.00	256.54	760.00	64.00	256.54	905.00	256.54
		LF	L3	L2	L1	M3	M2	M1
Agua	Fracción másica	0.4761	0.4926	0.6632	0.6991	0.5236	0.6973	0.7186
NaOH	Fracción másica	0.5000	0.4445	0.2250	0.1578	0.4174	0.2022	0.1476
NaCl	Fracción másica	0.0229	0.0585	0.1036	0.1373	0.0549	0.0932	0.1284
Na2SO4	Fracción másica	0.0010	0.0043	0.0082	0.0058	0.0041	0.0074	0.0054
NaCl(s)	kg/h	7854.38	15218.61	21464.22	42677.45	9851.36	18123.36	37479.30
Sal triple(s)	kg/h	1906.34	1812.75	0	0	299.16	0	0
Flujo total	kg/h	69726.7	97998.53	199547.00	358126.00	24387.80	48815.09	96592.74
Frac. de vapor		0	0	0	0	0.0720	0.1063	0.0645
Frac. de líquido		0.9302	0.9109	0.9525	0.9500	0.6746	0.7026	0.7404
Frac. de sólidos		0.0698	0.0891	0.0475	0.0500	0.2533	0.1911	0.1952
Temperatura	°C	85.40	147.98	87.73	52.69	147.98	87.73	52.69
Presión	mmHg	64.00	905.00	256.54	64.00	905.00	256.54	64.00



Tabla 4-5 Resultados de los flujos de agua en el evaporador.

Flujos de Agua	Flujo kg/h	Temperatura °C	Presión mmHg
VAPOR	78400.00	173.19	6443.52
V3A	65780.06	147.98	905.00
V3B	70876.07	104.43	889.50
V2	56262.19	87.73	256.54
V1	80034.36	52.69	64.00
VF	3283.35	85.40	64.00
C3	78400.00	173.19	78400.00
C3-1	78400.00	98.75	78400.00
C2-1	70876.07	104.43	70876.07
C2-1A	65780.08	104.43	65780.08
C2-1B	5096.02	104.43	5096.02
C2-2	65780.08	71.65	65780.08
C1	56262.19	71.59	56262.19

En base a estos resultados, una propuesta para separar un magma en la salida del tercer efecto, sería utilizar el sistema de cristalización de sales que trata el efluente **DL**, a la salida del segundo efecto. Buscando con ello, separar la mayor cantidad de sal triple y NaCl sólido, además de poder reintegrar la solución resultante junto con el flujo **DLR** en la alimentación al tercer efecto, ya que se encuentra diseñado para trabajar a una mayor concentración de sosa que los otros dos efectos.

4.8 Optimización

Aprovechando las *Herramientas de Análisis de Modelos* de Aspen Plus se planteó el caso de la precipitación de la sal triple como un problema de optimización. De tal manera que se pudiera obtener un resultado que incluyera la contribución simultánea de las variables analizadas previamente.

Con el mismo diagrama de flujo de proceso de la figura 4-14, se planteó la minimización del flujo másico de sal triple tanto en los licores del tercer efecto y del tanque flash. Esto en base a los análisis anteriores, donde se demostró que únicamente en estos equipos existen las condiciones para la formación de dicha sal.



El planteamiento inicial para la optimización se expresa en la forma de la siguiente función objetivo:

$$\textit{Minimizar } Sal\ Triple\ Total = Sal\ TripleL3 + Sal\ TripleLF \quad (2.38)$$

Donde:

Sal Triple Total es el flujo másico de sal triple formada, así como la función objetivo que se busca minimizar.

SalTripleL3 es el flujo másico en kg/h de sal triple a la salida del tercer efecto.

SalTripleLF es el flujo másico en kg/h de sal triple en la descarga del tanque flash.

Así mismo, se plantearon tres restricciones referentes a la física del proceso y a las especificaciones del producto final.

- **PF = PEF1** El condensador barométrico permite la operación al vacío tanto en el primer efecto como en el tanque flash. Lo cual se realiza mediante la condensación de los vapores de ambos equipos por medio de agua de enfriamiento, así como la separación y venteo de los gases incondensables. Por lo tanto, ambos equipos se encuentran conectados al condensador barométrico y operan prácticamente a la misma presión.
- **0.497 < FRACNAOH** Por requerimientos de la industria el producto final del evaporador deber ser una solución que contenga 50% en peso de NaOH. Se utiliza el dato de diseño de 49.7% en peso de sosa cáustica para delimitar esta restricción.
- **FRACNAOH < 0.5** Aunque una solución con más del 50% en peso de NaOH sería fácilmente diluida con agua para ajustar su concentración. El hecho de que la sosa se encuentre a una concentración mayor al final del evaporador, infiere un consumo adicional de energía debido a la evaporación de una mayor cantidad de agua.



En base a este planteamiento se realizaron las siguientes pruebas cuyos resultados pueden ser consultados en la tabla 4-6.

- **Caso 1.** Variando la temperatura en el tanque flash y la presión en el tercer efecto.
- **Caso 2.** Variando la temperatura en el tanque flash y el flujo de vapor alimentado a la calandria del tercer efecto.
- **Caso 3.** Variando temperatura y presión en el tanque flash, presión del tercer efecto y el flujo de vapor alimentado.

El intervalo de cada una de estas variables para la optimización se delimitó de la siguiente manera:

- Presión en el tanque flash **PF** de 50 a 75mmHg.
- Temperatura en el tanque flash **TF** de 70 a 100°C.
- Presión en el tercer efecto de **PEF3** 760 a 950mmHg.
- Flujo de vapor alimentado de **VAPOR** 70000 a 85000kg/h.

En la tabla 4-8 se muestran los resultados de las 3 corridas mencionadas, así mismo se exponen las variables representativas involucradas en el cálculo y el valor de cada una de estas en el caso base a condiciones de diseño.

Se realizaron pruebas adicionales variando otras combinaciones de variables de proceso, sin embargo, se muestran únicamente las que no presentaron errores de convergencia durante los cálculos.



Tabla 4-6 Resultados de la optimización del proceso modificando únicamente las variables de proceso.

Variable	Descripción	Unidades	Caso base Valor inicial	Caso 1 Valor final	Caso 2 Valor final	Caso 3 Valor final
VAPOR	Vapor alimentado	kg/h	78400	78400	70000	70000
STL3	Flujo de sal triple en tercer efecto	kg/h	1812.88	1767.36	39.92	0
STFL	Flujo de sal triple en tanque flash	kg/h	2283.17	2275.36	2275.37	2271.75
STTOT	Flujo Total de sal triple formada	kg/h	4096.05	4042.72	2315.29	2271.75
PEF3	Presión en el tercer efecto	mmHg	905	950	905	950
PF	Presión en el tanque flash	mmHg	64	64	64	51.79
TEF3	Temperatura en el tercer efecto	°C	147.98	149.12	135.58	136.40
TF	Temperatura en el tanque flash	°C	85.40	84.99	84.99	80.52

4.8.1 Prueba de optimización con la columna de elutriación teórica

Los siguientes casos se plantearon a partir de la introducción de la pierna de elutriación teórica en el tercer efecto. El valor inicial en el caso 4 corresponde al valor calculado a partir de la información de las dos columnas de elutriación en el primer y segundo efecto. Sin embargo, se observó que si se introduce un valor inicial distinto para cada una de estas fracciones, el modelo converge en un resultado diferente. Esto implica la existencia de un intervalo de condiciones en los que se evitaría la formación de sal triple.

- **Caso 4.** Las variables de los casos anteriores se mantuvieron constantes, variando únicamente la composición de cada componente en el magma a la salida de la pierna de elutriación teórica del tercer efecto **ELUTR3**.
- **Caso 5.** Se utilizó 0.5 como valor inicial de la fracción de cada componente separada por **ELUTR3** para encontrar diferencias en el punto de convergencia del sistema planteado suponiendo una separación del 50% del efluente del tercer efecto.
- **Caso 6.** Similar al caso 5 se iniciaron todas las fracciones de los componentes en el separador **ELUTR3** con el valor de 0.1.



- **Caso 7.** Finalmente, se ejecutó el programa de optimización combinando todas las variables mencionadas en los casos 1, 2 y 3 además de la separación por componentes en el módulo **ELUTR3** llevada a cabo en el caso 6.

Los resultados de estos planteamientos se muestran en la tabla 4-7. Así mismo, se tabulan los valores iniciales de cada una de las variables de interés, entre estas: el flujo de sal triple en el tercer efecto **STL3** y en el tanque flash **STLF**, así como la temperatura calculada en el tercer efecto **TEF3**.

Tabla 4-7 Resultados de la optimización del evaporador integrando una columna de elutriación teórica en el tercer efecto.

Variable	Unidades	Caso 4		Caso 5		Caso 6		Caso 7	
		Valor inicial	Valor final	Valor inicial	Valor final	Valor inicial	Valor final	Valor inicial	Valor final
VAPOR	kg/h	78400	78400	78400	78400	78400	72939.83	78400	71324.51
STL3	kg/h	1575.62	0	913.55	0	157.42	0	913.55	0
STFL	kg/h	1906.34	0	1141.58	0	203.69	0	1141.58	0
PEF3	mmHg	905.00	905.00	905.00	905.00	905.00	920.02	905.00	950.00
PF	mmHg	64.00	64.00	64.00	64.00	64.00	65.37	64.00	65.45
TEF3	°C	147.98	147.98	147.98	147.98	126.80	139.67	147.98	138.39
TF	°C	85.40	85.40	85.40	85.40	85.40	87.14	85.40	87.05
H2OSEP3		0.8131	1.0000	0.5000	0.3489	0.1000	0.9999	0.5000	0.9738
NAOHSEP3		0.8349	0.5496	0.5000	0.2530	0.1000	0.8881	0.5000	0.9210
NACLSEP3		0.4751	0.4756	0.5000	0.4996	0.1000	0.0992	0.5000	0.5028
SULFSEP3		0.8350	0	0.5000	0	0.1000	0	0.5000	0

- **H2OSEP3** Fracción molar de agua en la corriente L3 que es alimentada al tanque flash.
- **NAOHSEP3** Fracción molar de hidróxido de sodio del flujo L3 que es alimentada al tanque flash.
- **NACLSEP3** Fracción molar de cloruro de sodio del flujo L3 que es alimentado al tanque flash.
- **SULFSEP3** Fracción molar del sulfato de sodio del flujo L3 que es alimentado al tanque flash.



Estas fracciones representan la parte del licor a la salida del tercer efecto que se alimenta al tanque flash, por lo tanto, el complemento de esta cantidad es lo que se separa por medio de la columna de elutriación teórica en el tercer efecto. Por ejemplo, para el caso 4, 81.31% del agua en el licor del tercer efecto se dirige a la corriente de entrada del tanque flash, mientras que el 18.69% restante, es extraída por la columna de elutriación **ELUTR3** en la corriente de magma.

Obsérvese que en los resultados de los casos 4 a 7 se llega a una solución donde se evita la precipitación de la sal triple. Lo cual resulta muy difícil puesto que se necesitaría una separación total de sulfato de sodio por medio de la pierna de elutriación.

Sin embargo, teniendo la información requerida de la precipitación tanto de sal triple como de cloruro de sodio, se podría plantear el diseño de una columna de elutriación. La cual, en base a estos resultados, pudiese separar estos componentes para obtener un efluente con características lo más similares a las aquí calculadas.

Este análisis de optimización reveló la siguiente información:

El flujo de sal triple en el tanque flash se redujo en un 83% respecto al caso base, mientras que el flujo total de solución líquida efluente de este mismo equipo disminuyó un 75% en peso, aproximadamente. Es decir, suponiendo que la columna de elutriación funciona como una purga de sales se requiere que una cantidad de líquido sea retirado junto con los cristales en forma de magma, disminuyendo la producción del evaporador en un 75%. Lo cual implicaría la necesidad de introducir un subproceso para tratar el magma del tercer efecto y recuperar tanto las sales precipitadas como el licor cáustico y recircularlo al proceso.



4.9 Análisis de Resultados

Al analizar el tanque flash de forma individual, se observó que no es posible evitar la precipitación de la sal triple si se tiene presente una concentración mayor al 0.21% en peso de sulfato en la entrada este equipo. Así mismo, se demostró que las concentraciones mínimas para la precipitación de la sal triple son 35 y 2.5% en peso de NaOH y NaCl, respectivamente.

Sin embargo, las gráficas 4-10 y 4-11 demuestran que al intentar operar en un régimen de presión más alto es posible disminuir el flujo total de sales precipitadas, entre ellas la sal triple. El problema de esta solución resulta en considerar las consecuencias de desacoplar la generación de vacío entre el primer efecto y el tanque flash. Además de que la reducción del flujo de sal triple es apenas del 4%.

Los análisis posteriores del sistema completo, arrojan información muy interesante respecto a este tema. Como se observó en el análisis de optimización, no es posible operar el tanque flash con un menor flujo de sal triple, si un alto porcentaje de sulfato de sodio no es extraído desde la alimentación.

En base a esto se esperaría que para obtener una considerable reducción de los problemas de precipitación de sal triple, es necesaria una modificación en la configuración del equipo de evaporación, particularmente, en la conexión entre el tercer efecto y el tanque flash. Como se presentó en el apartado anterior esto conlleva a una reducción en la capacidad de producción del proceso, el cual pudiese ser compensado si las capacidades de las centrífugas y del equipo de cristalización permitieran la recuperación del magma desechado por este método.

Los resultados de las optimizaciones presentadas en las tablas 4-6 y 4-7 indican que diseñando una columna de elutriación cuya función sea separar la mayor cantidad de sulfato y aproximadamente un 50% de la sal como NaCl en el efluente del tercer efecto, es posible reducir la producción de sal triple entre estos dos equipos. Aunque eliminar el sulfato de sodio en su totalidad no resulte una solución factible, reducirlo en la mayor proporción posible reducirá de manera proporcional la formación de sal triple.



Capítulo 5 Conclusiones

En el presente trabajo de investigación sobre la simulación de un evaporador de triple efecto del proceso Cloro-Sosa y a partir de la información y resultados aquí presentados, se alcanzaron las siguientes conclusiones:

- Se determinó que el desempeño del proceso Cloro-Sosa depende de dos factores principales:
 - la electrólisis de salmuera saturada, y
 - el tratamiento de los productos finales de la electrólisis para su almacenamiento y distribución.
- Los mayores gastos energéticos en una planta convencional de Cloro-Sosa se atribuyen a:
 - la energía eléctrica suministrada a las celdas electrolíticas para llevar a cabo la reacción electroquímica, y
 - al vapor suministrado a los evaporadores para concentrar la solución cáustica.
- Se encontró documentado en diversas publicaciones que una sal triple de composición $Na_2SO_4 \cdot NaOH \cdot NaCl$, precipita bajo las siguientes condiciones:
 - en presencia de sulfato, cloruro e hidróxido de sodio;
 - a altas concentraciones de NaOH (superiores al 35% en peso), y
 - altas temperaturas (dependiendo de la concentración de la disolución esta temperatura puede ser de 70 °C en adelante)



- La alta temperatura así como la concentración de NaOH alcanzadas en estos evaporadores, provoca el desgaste del acero inoxidable, por lo que se utiliza níquel, material más resistente a la corrosión, como material de construcción de las últimas etapas de evaporación. La reacción de oxidación del níquel, en presencia del hidróxido de sodio, pasiva la superficie interna de los evaporadores así como de los equipos y tuberías por la formación de una capa de óxido de níquel. Sin embargo, la sal triple precipitada provoca un efecto de pulido de la superficie metálica debido a su dureza, y en consecuencia, la necesidad de periodos de mantenimiento más frecuentes con cambio de placas completas de níquel en los evaporadores.
- En lo referente al cálculo de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas, se encontró que los modelos termodinámicos consultados en los artículos originales de Pitzer, Meissner, Chen, entre otros, únicamente presentan información para el cálculo de los coeficientes de actividad de estos sistemas hasta una concentración de 6 molal, que es aproximadamente el equivalente a una solución de NaOH al 20% en peso.
- La principal ventaja del modelo ENRTL, en comparación con otros modelos termodinámicos consultados, radica en la reducción de los parámetros que se necesitan ajustar de manera experimental. Además, la base de datos del mismo, cuenta con información de los parámetros de interacción de los pares de los siguientes iones y moléculas: Na^+ , SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- , H_2O y $NaOH$.
- Para los parámetros adicionales del modelo E-NRTL, como el *factor de no aleatoriedad*, la *permisividad del disolvente* y el *parámetro de aproximación*, se tomaron los valores establecidos en base a observaciones y propuestas indicadas en las referencias.
- El modelo termodinámico para coeficientes de actividad permite únicamente calcular el equilibrio de la fase líquida de la disolución, por lo que adicional a este, es necesario implementar el cálculo de la fase vapor y de la fase sólida. Para ello se utilizó la ecuación de estado de Soave-Reidlich-Kwong y la constante del equilibrio de solubilidad para la fase sólida.



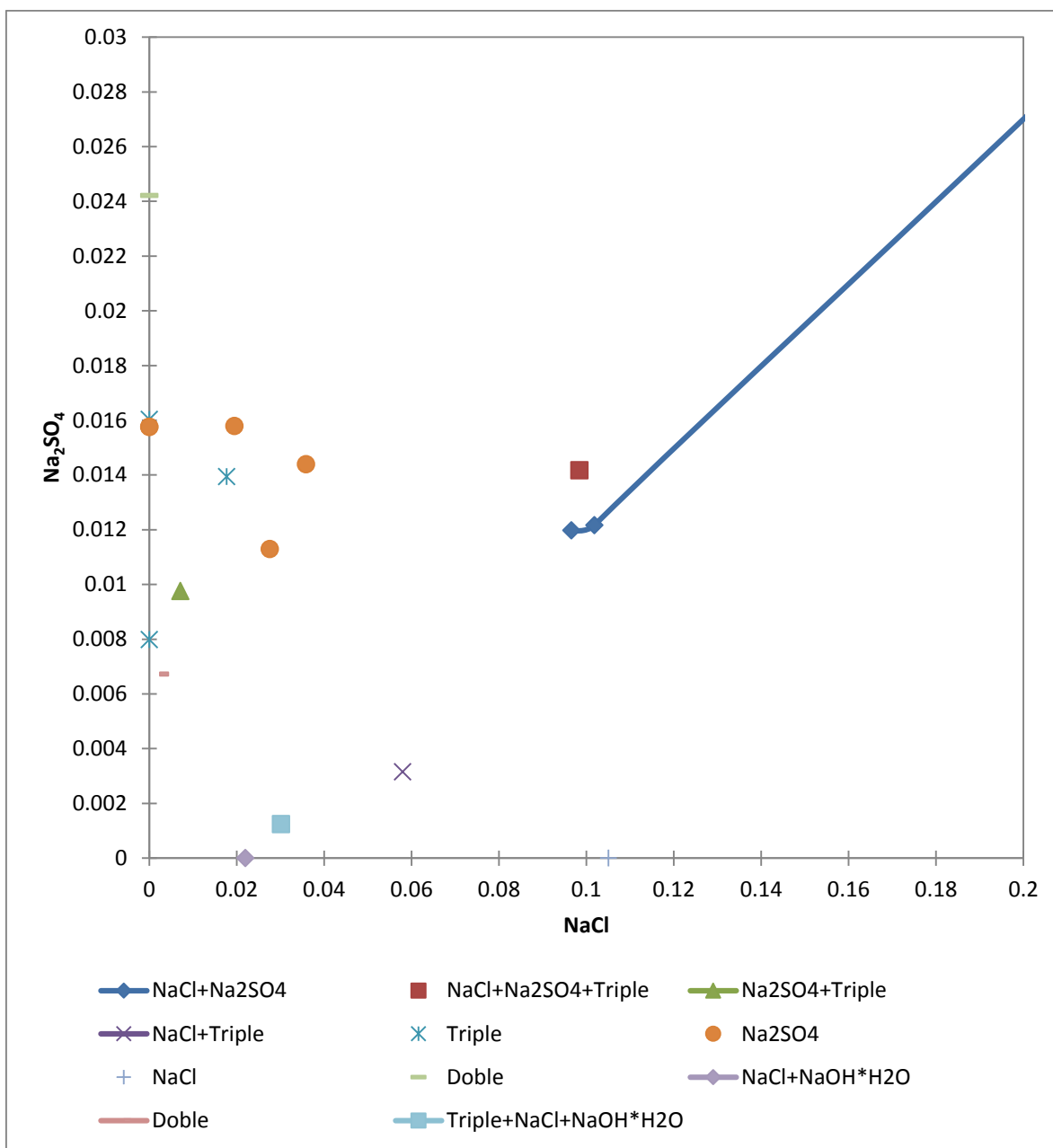
- El simulador de procesos Aspen Plus cuenta con parámetros termodinámicos ajustados para el sistema NaOH-NaCl-Na₂SO₄-H₂O, utilizando el modelo **ENRTL** para disoluciones electrolíticas. Además incluye correlaciones para el cálculo de las constantes de solubilidad para las sales que pueden cristalizar, en este caso: NaCl y Na₂SO₄ como cristales, sal de Glauber, sal doble y sal triple.
- Al calcular por separado las condiciones de flujo, temperatura y concentración en cada uno de los efectos del evaporador y el tanque flash, se encontró que los *errores relativos* entre los valores estimados y los valores reales, son menores al 10%.
- Se observó que el aumento en el punto de ebullición de la disolución respecto a la concentración de los solutos NaCl, NaOH y Na₂SO₄, influye enormemente con diferencias de hasta 40°C en las zonas de mayor concentración de solutos, es decir, en el tercer efecto y el tanque flash.
- El modelo del evaporador requirió de indicar 5 corrientes de corte, debido al flujo a contra corriente entre el vapor y el licor de celdas, al enfriamiento del vapor sobrecalentado del tercer efecto, a la recirculación del magma del segundo efecto y al precalentamiento de la alimentación que va hacia el segundo y tercer efecto.
- Se encontró que las condiciones de proceso, particularmente la presión y la temperatura en los efectos, no reducen en su totalidad la precipitación de sal triple. Sin embargo, la extracción de sulfatos en cualquier etapa del proceso es suficiente para reducir la formación de sal triple en el tercer efecto y en el tanque flash.
- La temperatura en el tanque flash se fija a partir de la presión de operación, sin embargo, como ésta se encuentra ligada al condensador barométrico del primer efecto, estos equipos operan a condiciones similares de vacío.
- El modelo aquí mostrado presenta resultados coherentes de cálculo al equilibrio y balance de materia de acuerdo con la información real de planta. Sin embargo, se observó que en el tercer efecto existe una deficiencia en el cálculo del balance energético el cual fue ajustado, por medio del precalentador previo al tercer efecto.



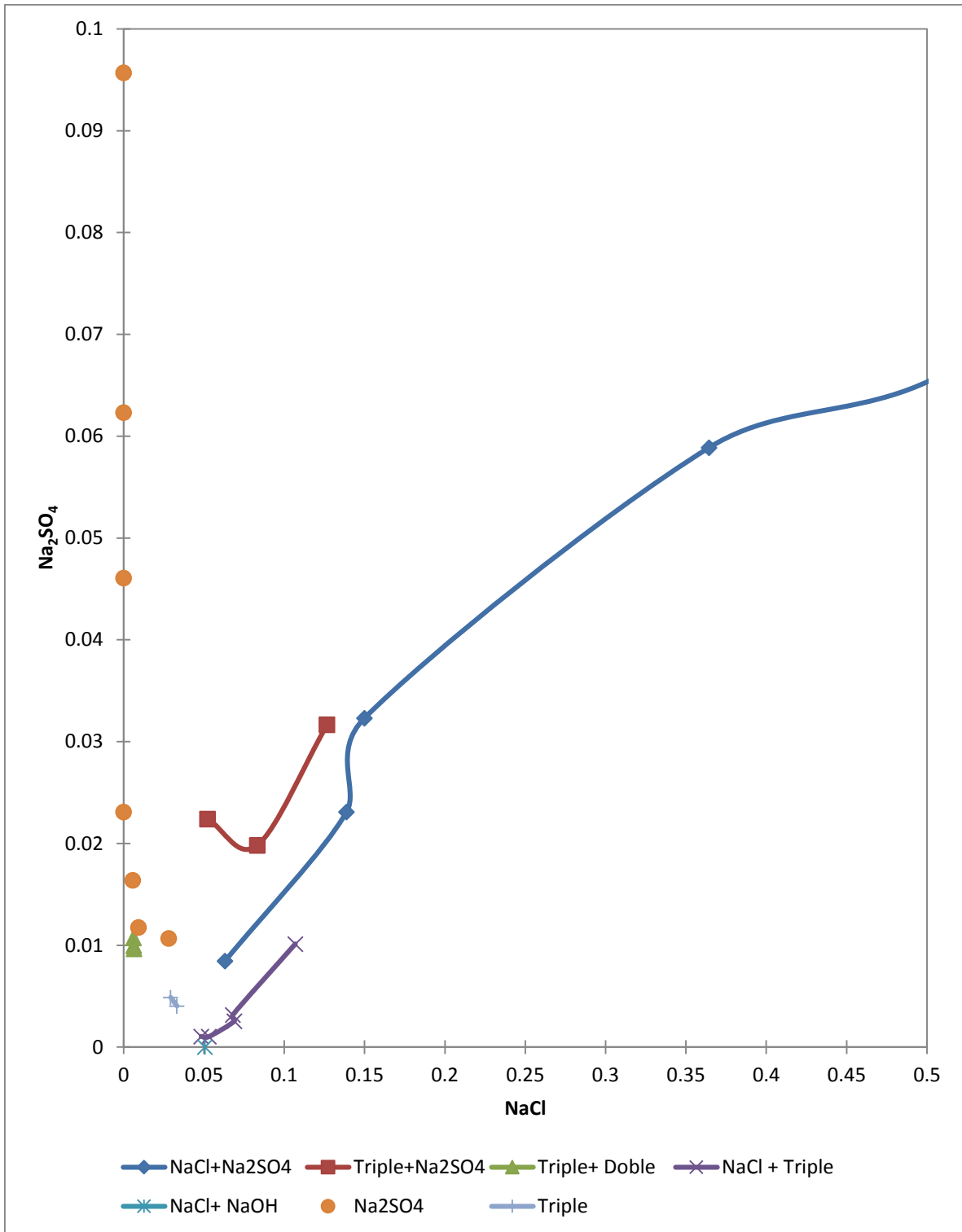
- Con el modelo aquí planteado se realizaron varias pruebas para observar la influencia de las distintas variables de proceso en la formación de sal triple, encontrando que la temperatura de operación y la concentración de sulfato de sodio en la entrada al tercer efecto y al tanque flash contribuyen en mayor medida que la presión y la concentración de los otros electrolitos.
- Finalmente, gracias a los resultados de la optimización de proceso, se determinó que la forma más efectiva de reducir la formación de sal triple es integrando una columna de elutriación en el tercer efecto. Así mismo, el realizar una extracción al licor antes de alimentarlo al tanque flash, y separar las sales por métodos físicos contribuiría de manera similar a la reducción de esta sal. Sin embargo, el no recircular el licor recuperado por este procedimiento causaría una pérdida de aproximadamente el 8.5% de la producción de licor cáustico.

Anexos

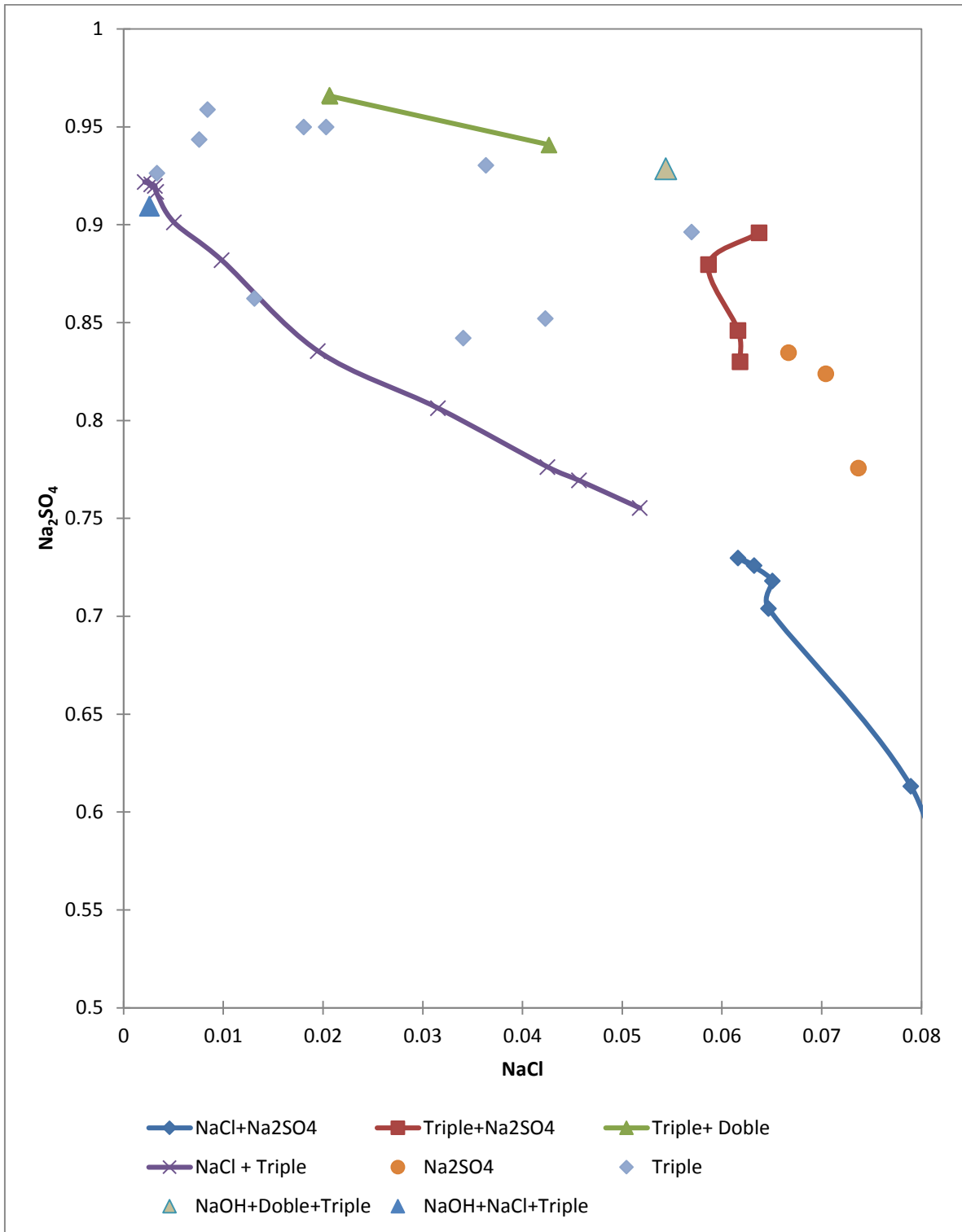
Anexo A. Gráficas de los datos de solubilidad para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$



A - 1. Datos de solubilidad normalizados para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ a 50°C (Silcock, 1979, pág. 518).

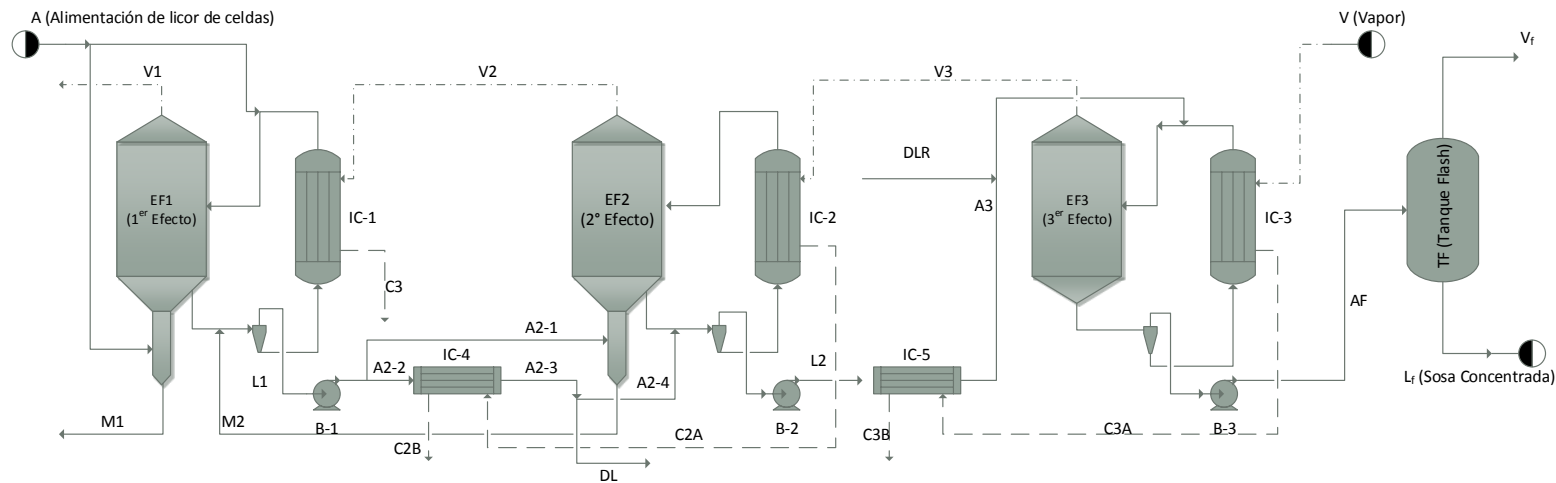


A - 2. Datos de solubilidad normalizados para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Silcock, 1979, págs. 517-518).



A - 3. Datos de solubilidad normalizados del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ a 150°C (Silcock, 1979, págs. 516-517).

Anexo B. Información de diseño del evaporador de triple efecto



B - 1. Diagrama de Flujo de Proceso del evaporador de triple efecto para concentrar licor de celdas electrolíticas.

Tabla B - 1. Flujos másicos y temperatura de vapores y condensados.

Corriente Condensados	Flujo másico kg/h	Temperatura °C	Corriente Vapores	Flujo másico kg/h	Temperatura °C
C3A	83235.05	173.33	Vapor	83235.05398	173.20
C3B	83235.05	98.89	V3	67359.15812	147.22
C2A	72575.52	104.44	V2	58854.21392	88.89
CDS	5216.37	104.44	V1	73868.27542	55.00
C2B	67359.16	104.44	FV	6277.78282	86.11
C2C	67359.16	71.67			
C1	126213.37	71.67			

Tabla B - 2. Balance de materia del evaporador de triple efecto.

			Alimentación	A1-1	A1-2	M1	L1	A2-1	A2-2	A2-3
Solución líquida	NaOH	kg/h	43579.7877	36542.2299	7037.5578	8725.8460	41059.1491	5099.7913	35959.3577	35959.3577
		%	11.20%	11.20%	11.20%	13.90%	15.60%	15.60%	15.60%	15.60%
	NaCl	kg/h	64996.3712	54500.5897	10495.7815	9981.4025	36950.4672	4589.4947	32360.9725	32360.9725
		%	16.70%	16.70%	16.70%	15.90%	14.00%	14.00%	14.00%	14.00%
	Na ₂ SO ₄	kg/h	1588.9504	1332.2145	256.7359	317.9715	1497.3238	185.9748	1311.3490	1311.3490
		%	0.41%	0.41%	0.41%	0.51%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%
	H ₂ O	kg/h	278588.8597	233601.1068	44987.7529	43752.6082	183443.7086	22783.7249	160659.9837	160659.9837
	TOTAL	kg/h	388753.9690	325976.1408	62777.8282	62777.8282	262950.6486	32658.9858	230291.6629	230291.6629
Sales Precipita	NaCl	kg/h	0	0	0	35095.7090	3944.4797	489.8848	3454.5949	3454.5949
	Na ₂ SO ₄	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	kg/h	0	0	0	0	0	0	0	0
	Flujo total	kg/h	388753.9690	325976.1408	62777.8282	97873.5371	266895.1284	33148.8705	233746.2578	233746.2578
	Temperatura	°C	87.22	87.22	87.22	71.11	55.00	55.00	55.00	67.78
			DL	A2-4	M2	L2	A3	DLR	AF	FL
Solución líquida	NaOH	kg/h	990.6559	34968.7018	6205.2073	33863.2859	33863.2859	2430.8265	36006.5318	35914.9052
		%	15.60%	15.60%	19.00%	22.50%	22.50%	19.50%	44.00%	49.70%
	NaCl	kg/h	889.0502	31471.9223	4343.6451	16671.5050	16671.5050	1458.3144	4877.0752	1807.1305
		%	14.00%	14.00%	13.30%	11.10%	11.10%	11.70%	5.97%	2.50%
	Na ₂ SO ₄	kg/h	36.2878	1275.0612	226.3449	1234.6911	1234.6911	186.8820	392.8150	75.2971
		%	0.57%	0.57%	0.69%	0.82%	0.82%	1.50%	0.48%	0.09%
	H ₂ O	kg/h	4434.3645	156225.6192	21883.7884	98863.2859	98863.2859	8377.9370	40474.0089	34492.4249
	TOTAL	kg/h	6350.3583	223941.3045	32658.9858	150632.7678	150632.7678	12453.9599	81750.4309	72289.7578
Sales Precipita	NaCl	kg/h	95.2554	3359.3396	16632.0421	2263.4492	2263.4492	0	15516.1934	18586.1381
	Na ₂ SO ₄	kg/h	0	0	0	0	0	0	1028.7581	1346.2760
	NaOH	kg/h	0	0	0	0	0	0	287.5805	379.2071
	Flujo total	kg/h	6445.6137	227300.6441	49291.0279	152896.2170	152896.2170	12453.9599	98582.9629	92601.3789
	Temperatura	°C	67.78	67.78	71.67	88.89	143.89	71.11	147.22	86.11

Anexo C. Cálculos de las corrientes de proceso

Tabla C - 1. Resultados de las corrientes en la simulación del caso base.

		Corrientes de proceso (Diagrama 3-6)					
		ALIM	A3-1	A3-4	A2-1	A2-4	DL
Agua	Fracción másica	0.7166	0.6604	0.6518	0.6982	0.6962	0.6962
NaOH	Fracción másica	0.1121	0.2312	0.2239	0.1610	0.1605	0.1605
NaCl	Fracción másica	0.1672	0.1000	0.1155	0.1350	0.1375	0.1375
Na ₂ SO ₄	Fracción másica	0.0041	0.0084	0.0088	0.0059	0.0059	0.0059
NaCl(s)	kg/h	0	4301.67	1664.66	6488.08	5605.66	138.73
Sal triple(s)	kg/h	0	0	0	0	0	0
Flujo total	kg/h	388754.00	150734.00	163779.00	261535.00	255219.00	6316.06
Fracción de vapor		0	0	0.0210	0	0	0
Fracción de líquido		1.0000	0.9879	0.9748	0.9902	0.9913	0.9913
Fracción de sólidos		0	0.0121	0.0042	0.0098	0.0087	0.0087
Temperatura	°C	87.22	87.73	118.34	52.69	62.56	62.56
Presión	mmHg	760.00	256.54	760.00	64.00	256.54	256.54
		LF	L3	L2	L1	M2	M1
Agua	Fracción másica	0.4761	0.4926	0.6632	0.6992	0.6972	0.7186
NaOH	Fracción másica	0.5000	0.4445	0.2250	0.1578	0.2022	0.1476
NaCl	Fracción másica	0.0229	0.0585	0.1036	0.1373	0.0932	0.1284
Na ₂ SO ₄	Fracción másica	0.0010	0.0043	0.0082	0.0058	0.0074	0.0054
NaCl(s)	kg/h	18197.59	15218.72	21463.90	42677.05	18123.36	37479.30
Sal triple(s)	kg/h	2283.17	1812.79	0	0	0	0
Flujo total	kg/h	92304.5	97997.75	199548.00	358128.00	48813.76	96593.06
Fracción de vapor		0	0	0	0	0.1062	0.0645
Fracción de líquido		0.8762	0.9109	0.9525	0.9500	0.7027	0.7404
Fracción de sólidos		0.1238	0.0891	0.0475	0.0500	0.1911	0.1952
Temperatura	°C	85.40	147.98	87.73	52.69	87.73	52.69
Presión	mmHg	64.00	905.00	256.54	64.00	256.54	64.00

Tabla C - 2. Temperaturas de las corrientes de proceso en el Caso Base.

Corriente	Temperatura °C	Corriente	Temperatura °C	Corriente	Temperatura °C	Corriente	Temperatura °C
A3-1	87.73	ALIM	87.22	L3	62.56	V2	87.73
A3-2	87.74	C3	173.19	L2	147.98	V1	52.69
A3-3	123.97	C3-1	98.75	L1	87.73	VAPOR	173.19
A3-4	118.34	C2-1	104.43	LF	52.69	VF	85.40
A2-1	52.69	C2-1A	104.43	M2	85.40		
A2-2	52.69	C2-1B	104.43	M1	87.73		
A2-3	62.56	C2-2	71.65	SLR	52.69		
A2-4	62.56	C1	71.59	V3A	71.11		
AF	147.98	DL	62.56	V3B	147.98		

Tabla C - 3. Resultados de las corrientes de proceso en la simulación del CASO 7.

		Corrientes de proceso (Diagrama 3-6)						
		ALIM	A3-1	A3-4	A2-1	A2-4	ALIM	DL
Agua	Fracción másica	0.6692	0.6660	0.6998	0.6980	0.5750	0.7166	0.6980
NaOH	Fracción másica	0.2120	0.2086	0.1556	0.1553	0.3551	0.1121	0.1553
NaCl	Fracción másica	0.1111	0.1172	0.1389	0.1411	0.0699	0.1672	0.1411
Na ₂ SO ₄	Fracción másica	0.0077	0.0082	0.0057	0.0057	0.0000	0.0041	0.0057
NaCl(s)	kg/h	1201	0.00	4264.05	3509.74	3669.50	0.00	86.86
Sal triple(s)	kg/h	0	0	0	0	0	0	0
Flujo total	kg/h	160922.00	173968.00	268057.00	261583.00	97809.75	388754.00	6473.58
Fracción de vapor		0	0	0.0000	0	0	0	0
Fracción de líquido		0.9969	0.9894	0.9938	0.9948	0.9356	1.0000	0.9948
Fracción de sólidos		0	0.0000	0.0062	0.0052	0.0178	0.0000	0.0052
Temperatura	°C	86.59	116.56	52.94	61.73	138.39	87.22	61.73
Presión	mmHg	256.54	760.00	65.45	256.54	950.00	760.00	256.54
		LF	L3	L2	L1	M3	M2	M1
Agua	Fracción másica	0.4678	0.5606	0.6716	0.7007	0.3548	0.7052	0.7200
NaOH	Fracción másica	0.5091	0.3647	0.2061	0.1526	0.6012	0.1850	0.1427
NaCl	Fracción másica	0.0231	0.0650	0.1147	0.1412	0.0435	0.1030	0.1320
Na ₂ SO ₄	Fracción másica	0.0000	0.0096	0.0075	0.0056	0.0005	0.0067	0.0052
NaCl(s)	kg/h	8740.29	2955.51	17623.33	39914.70	9379.62	17528.46	36995.04
Sal triple(s)	kg/h	0.00	170.09	0	0	2403.28	0	0
Flujo total	kg/h	74393.9	24422.63	211991.00	366206.00	15884.45	51070.25	98148.90
Fracción de vapor		0	0	0	0	0	0.1084	0.0649
Fracción de líquido		0.9325	0.8972	0.9645	0.9548	0.4258	0.7210	0.7478
Fracción de sólidos		0.0675	0.0622	0.0355	0.0452	0.5742	0.1706	0.1872
Temperatura	°C	87.05	138.39	86.59	52.94	138.39	86.59	52.94
Presión	mmHg	65.45	905.00	256.54	65.45	950.00	256.54	65.45

Tabla C - 4. Temperaturas de las corrientes de proceso en el caso base.

Corriente	Temperatura °C	Corriente	Temperatura °C	Corriente	Temperatura °C	Corriente	Temperatura °C
A3-1	86.95	AF-2	140.28	DL	71.59	V3A	140.28
A3-2	86.96	ALIM	87.22	L3	61.91	V3B	104.43
A3-3	122.67	C3	173.19	L2	140.28	V2	86.95
A3-4	117.25	C3-1	98.75	L1	86.95	V1	52.74
A2-1	52.74	C2-1	104.43	LF	52.74	VAPOR	173.19
A2-2	52.74	C2-1A	104.43	M1	86.88	VF	86.88
A2-3	61.91	C2-1B	104.43	M2	140.28		
A2-4	61.91	C2-2	71.65	M3	86.95		
AF-3	140.28	C1	71.59	SLR	52.74		

Bibliografía

1. ANIQ. (2014). *Anuario estadístico de la industria química mexicana 2013*. Recuperado el 25 de Febrero de 2013, de sitio web de la Asociación Nacional de la Industria Química ac: <http://www.aniq.org.mx/anuario/2012.html>
2. Aspen Technology Inc. (julio de 2010). *www.aspentech.com*. Recuperado el Octubre de 2012, de sitio web de Aspen Technology.
3. Baboian, R. (. (2002). *NACE Corrosion Engineer's reference book*. Houston, Texas: NACE International.
4. Bernal, I. (2007). The composition and architecture of hydrated hydroxy anions as observed in the crystalline state - A review. *C.R. Chimie*(10), 1209-1215.
5. Bommaraju, T., Hauck, W. V., & Lloyd, V. J. (1984). *Estados Unidos Patente nº 4,585,579*.
6. Bromley, L. A. (1973). Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions . *AIChE J.*, 313.
7. Chen, C., & Evans, L. B. (1986). A local composition model for the excess gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal*, 32(3), 444-454.
8. Chen, C., & Song, Y. (Aug de 2004). Generalized Electrolyte-NRTL Model for Mixed-Solvent Electrolyte Systems. *AIChE Journal*, 50(8), 1928-1941.
9. Chen, C., Brit, H. I., Boston J, F., & Evans L, B. (Julio de 1982). Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE Journal*, 28(4), 588-592.
10. Cloro de Tehuantepec, S.A. de C.V. (1980). *Manual de operación de la planta de Sosa*. Coatzacoalcos: Mexichem.
11. Gautami, G., & Khanam, S. (2012). Selection of optimum configuration for multiple effect evaporator system. *Desalination*, 16-23.
12. Holland, C. (1975). *Fundamentals and modelling of separations processes: Absorption, distillation, evaporation and extraction*. New Jersey: Prentice-Hall Inc.
13. Irahola, J. A. (23 de Marzo de 2012). (Z. Nawaz, Ed.) Obtenido de INTECH: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-chemical-engineering/optimal-synthesis-of-multi-effect-evaporation-systems-of-solutions-with-a-high-boiling-point-rise>
14. Kapuno, R. R. (2008). *Programing for Chemical Engineers using C, C++ & MATLAB*. EU: Jones & Barlett Publishers.
15. Kern, D. (1965). *Process Heat transfer*. New York: McGraw-Hill.

16. Khanam, S., & Bikash, M. (2010). Energy Reduction Schemes for Multiple Effect Evaporator Systems. *Applied Energy*, 1102-1111.
17. Khanam, S., & Bikash, M. (2010). Placement of condensate flash tank in multiple effect evaporator system. *Desalination*, 64-71.
18. Khanam, S., & Mohanty, B. (2011). Development of a new model for multiple effect evaporator system. *Computers and Chemical Engineering*, 1983-1993.
19. Laidler, K. J., & Meiser, J. H. (1995). *Fisicoquímica*. Massachusetts: Houghton Mifflin Company.
20. Lewis, G., & Randall, M. (1923). *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*. US: McGraw-Hill Inc.
21. McCabe, W., Smith, J., & Harriot, P. (2005). *Units Operations of Chemical Engineering* (Septima ed.). New York: McGraw-Hill.
22. Meissner, H. P., & Tester, J. W. (1972). Activity coefficients of strong electrolytes in aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 128-133.
23. Mellor, J. w. (1964). *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry* (Vol. 2). Londres: Longmans.
24. Minton, P. (1986). *Handbook of Evaporation Technology*. New Jersey: Noyes Publications.
25. Mock, B., Evans, L. B., & Chen, C. (1986). Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems. *AIChE Journal*, 32(10), 1655-1664.
26. O'Brien, T., Bommaraju, T., & Hine, F. (2008). *Handbook of Chlor-Alkali Technology*. USA: SpringerScience, Business Media Inc.
27. Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes I. Theoretical basis and general equations. *The journal of physical chemistry*, 77(2), 268-277.
28. Pitzer, K., & Mayorga, G. (1973). Thermodynamics of electrolytes II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *The journal of Physical Chemistry*, 77(19), 2300-2308.
29. Prausnitz, J., Lichthenthaler, R., & Gomes de Acevedo, E. (1999). *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria* (Tercera ed.). New Jersey, US: Prentice-Hall Inc.
30. Reinhard, B. (1989). *Evaporation technology: principles, applications & economics*. US: Weinheim.
31. Renon, H., & Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamics excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, 135-144.

32. Schroeder, W. C., Gabriel, A., & Partridge, E. P. (Sept de 1935). Solubility Equilibria of Sodium Sulfate at Temperatures of 150 to 350° I. Effect of Sodium Hydroxide and Sodium Chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, 9(57), 1539-1546.
33. Seidell, A. (1965). *Solubilities: inorganic and metal-organic compounds* (4th ed., Vol. 2). (W. F. Linke, Ed.) Washington: American Chemical Society.
34. Silcock, H. L. (1979). *Solubilities of inorganic and Organic Compounds, Volume 3: Ternary and Multicomponent Systems of Inorganic Substances* (Vol. 3). New York, EU: Pergamon Press.
35. Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2005). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. D.F., México: McGraw-Hill Interamericana.
36. Svanoe, H. (9 de Diciembre de 1958). *EU Patente nº US2863809A*. Recuperado el 2014
37. Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., & Shaeiwitz, J. A. (1998). *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes* (3rd ed.). Upper Saddle River, N.J., USA: Prentice Hall International.
38. V. Bommaraju, T., V. Hauck, W., & J. Lloyd, V. (1986). *EU Patente nº 4,585,579*.
39. Wright, M. R. (2007). *An introduction to aqueous electrolyte solutions*. Enland: Wiley.
40. Zain, O. S., & Kumar, S. (1996). Simulation of a multiple effect evaporator for concentrating caustic soda solution-computational aspects. *Journal of chem eng of Japan*, 29(5), 889-893.
41. Zemaitis Jr., J. F., Clark, D. M., Rafal, M., & Scrivner, N. C. (1986). *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*. (AIChE, Ed.) N.Y.: DIPPR.