



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAestrÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE QUÍMICA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS**

**Diagnóstico del Aprovechamiento de Energía Térmica en una Instalación Industrial.
Caso práctico: Una Planta de Resinas y Plastificantes.**

TESIS

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

PRESENTA:

ALEJANDRO JUVENAL GUZMÁN GÓMEZ

Director de Tesis:
Dr. M. Javier Cruz Gómez
Facultad de Química

Ciudad Universitaria, Ciudad de México.

Agosto 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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. Bazúa Rueda Enrique Rodolfo

Secretario: Dra. Gutiérrez Alejandre Aida

1^{er}. Vocal: Dr. Durán Moreno Alfonso

2^{do}. Vocal: Dr. Herrera Valencia Edtson Emilio

3^{er}. Vocal: Dr. Cruz Gómez Modesto Javier

Lugar donde se realizó la tesis:

Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E de la Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. M. Javier Cruz Gómez

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

INSTITUCIONALES

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por contribuir al crecimiento científico y técnico con compromiso social de Nuestro País.

A la Facultad de Química de la UNAM, por proporcionar estudios de posgrado en Ingeniería Química de alto nivel y concederme el privilegio de formarme como Maestro en Ingeniería.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza (FES Z) de la UNAM, por la comisión concedida para realizar los estudios de maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a su Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), por el apoyo económico conferido durante los estudios de maestría a través del Programa de Apoyos para la Superación del Personal Académico de la UNAM (PASPA).

PERSONALES

A mi Dios, por darme la oportunidad de tener aspiraciones y realizarlas.

A Dr. M. Javier Cruz Gómez, por el voto de confianza otorgado, la motivación y tutoría brindada, y por compartir sus conocimientos y experiencias.

A Dr. Enrique R. Bazúa Rueda, Dra. Aida Gutiérrez Alejandre y Dr. Alfonso Durán Moreno, por el examen realizado a este proyecto y sus observaciones para enriquecerlo, y por su apoyo para llevar a cabo la revisión de forma ágil y expedita.

A Dr. Edtson E. Herrera Valencia, amigo y colega, por la guía académica incondicional ofrecida y concedida, por sus recomendaciones y sugerencias antes y durante los estudios de maestría, y desde luego, por su apoyo para llevar a cabo la revisión de este proyecto en forma ágil y expedita.

A todos los profesores que formaron parte de esta gran experiencia: Dr. Ángel E. Chávez C., Dr. A. Salvador Granados A., Dr. Jorge Ramírez S., Ing. Celestino Montiel M., Dr. J. Fernando Barragán A., Dr. Enrique César Valdez, Dr. M. Javier Cruz G. y Dr. Enrique R. Bazúa R., de quienes aprendí un poco del vasto conocimiento que poseen.

A La Empresa y su personal, en especial a: Dr. Luis Haime L., Quím. Pablo Turati R. de A., M. en C. Juan Manuel Robledo P. y su equipo de Supervisores, y a Ing. Cecilia Rodríguez y su grupo de colaboradores, por la información y las facilidades brindadas para el desarrollo de este proyecto.

A mis compañeros del primer año: Martha Adelaida Bojorges, José Luís Cupil, Julio César Pérez y Víctor Alfonso García; Jesús Fidel González, Roxana Martínez, Eva Lilia Montes de Oca y José Luis Sánchez, por su disponibilidad al aprendizaje en colaboración.

DEDICATORIAS

A Irma G., mi esposa: porque las vivencias durante esta etapa de nuestra existencia tuvieron matices, algunas intensas como una llama, otras acaso como un ascua. Sin embargo, amor, cariño y afecto no faltaron, me infundieron la fortaleza y ánimos necesarios. Gracias Pequeña por estar ahí.

A Ixchel M. y Vania V., también estaban en mis pensamientos ocupando su insustituible dimensión, no solamente el aprovechamiento de la energía lo hacía. Estoy orgulloso de ustedes.

A Juan Abelardo Guzmán, mi padre: tus oraciones al Todopoderoso y a la Madre Naturaleza, no tengo duda, me inspiraron tenacidad y decisión. Gracias por eso y mucho más.

A Carmen Estela Gómez, mi madre: a su memoria y esencia.

A toda individua e individuo con el deseo y la disposición de trascender sus límites impuestos por el conformismo y la autocomplacencia.

CONTENIDO

Abreviaturas y acrónimos	9
Simbología	10
Resumen	12
Parte I Presentación	14
1. Introducción	15
1.1. Antecedentes	15
1.2. Planteamiento y justificación	19
1.3. Hipótesis de trabajo	21
1.4. Objetivo general	21
1.5. Objetivos específicos	21
1.6. Estrategia general para lograr los objetivos	21
1.7. Alcance	23
Parte II Marco Conceptual de Referencia	24
2. Conservación de la Materia	25
2.1. Balances de materia sin reacción química	25
2.2. Conceptos de reacción química	27
2.3. Balances de materia con reacción química	28
3. Fundamentos de Termodinámica	29
3.1. Conceptos básicos	29
3.2. Tipos de propiedades termodinámicas	30
3.3. Capacidad calorífica y cambios de entalpía	34
3.4. Principio de conservación de la energía y primera ley de la termodinámica	38
3.5. Balances de energía en sistemas cerrados sin reacción química	39
3.6. Balances de energía en sistemas cerrados con reacción química	40
3.7. Combustión	41
3.8. Rendimiento o Eficiencia térmica	44
4. Métodos para estimación de propiedades	46
4.1. Por contribución de grupos	46
4.2. Por principio de estados correspondientes	50
Parte III Desarrollo del proyecto	52
5. Descripción general de la planta de plastificantes y resinas	53
5.1. Datos generales	53
5.2. Productos principales	53
5.3. Equipos instalados	54
5.4. Procesos empleados	55
5.5. Datos de operación durante el periodo de evaluación: año 2015	60

5.6. Información recabada durante la observación física	60
6. Estimación de propiedades que no están disponibles en la literatura técnica	66
6.1. Identificación de las propiedades faltantes	66
6.2. Secuencia para estimación de propiedades por MCG	66
6.3. Secuencia para estimar calor específico de líquidos por el método de PEC	67
6.4. Propiedades para proceso tereftalato de dioctilo	67
6.5. Propiedades para proceso aceite de soya epoxidado	75
6.6. Propiedades para proceso Resina poliéster	76
6.7. Entalpías de reacción	78
7. Uso de energía	89
7.1. Alcances de los balances de materia y energía: restricciones y justificaciones	89
7.2. Proceso tereftalato de dioctilo	90
7.3. Proceso aceite de soya epoxidado	114
7.4. Proceso resina poliéster	116
7.5. Cantidad mensual de energía térmica requerida por los procesos de fabricación...	117
7.6. Energía suministrada a los procesos: Gas natural	125
8. Diagnóstico del aprovechamiento de energía térmica	137
8.1. Eficiencia térmica	137
8.2. Ejemplo de cálculo, eficiencias térmicas para el mes de enero.....	138
8.3. Secuencia de cálculo de las eficiencias térmicas	141
8.4. Resultados de las eficiencias térmicas	141
9. Resultados y su análisis	146
9.1. Del capítulo 6 Estimación de propiedades	146
9.2. Del capítulo 6 Entalpías de reacción	148
9.3. Del capítulo 7 Uso de energía	149
9.4. Del capítulo 7 Energía suministrada	151
9.5. Del capítulo 8 Diagnóstico del aprovechamiento de energía	157
Parte IV Recomendaciones y Conclusiones	161
10. Recomendaciones para aumentar el aprovechamiento de energía térmica	162
10.1. Identificación de procesos para la mejora	162
10.2. Propuestas para elevar el nivel de rendimiento térmico de planta	163
11. Conclusiones	188
12. Bibliografía	191
Apéndice	194

Abreviaturas y acrónimos

CEL: Certificado de energías limpias

CENACE: Centro Nacional de Control de Energía

CFE: Comisión Federal de Electricidad

CONUEE: Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía; antes CONAE: Comisión nacional para el ahorro de energía

CRE: Comisión reguladora de energía

DOTP: Tereftalato de dioctilo, por sus siglas en inglés

ESBO: Aceite de soya epoxidado, por sus siglas en inglés

IEA: Agencia internacional de la energía, por sus siglas en inglés

ISO: Organización Internacional de Normalización, su acrónimo en inglés

IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés

MCG: Método de contribución de grupos

MEM: Mercado eléctrico mayorista

NOM: Norma oficial mexicana

PCI: Poder calorífico inferior

PCS: Poder calorífico superior

PEC: Principio de estados correspondientes

PVC: Poli(cloruro de vinilo), por sus siglas en inglés

SI: Sistema internacional de unidades

WEC: Consejo mundial de la energía, por sus siglas en inglés

AF: Anhídrido ftálico

ATF: Ácido tereftálico

AFMEG: Producto de la primera reacción entre AF y MEG

AFDEG: Producto de la primera reacción entre AF y DEG

AFTEG: Producto de la primera reacción entre AF y TEG

AFMEG – MEG: Producto de la segunda reacción entre AF y MEG

AFDEG – DEG: Producto de la segunda reacción entre AF y DEG

AFTEG – TEG: Producto de la segunda reacción entre AF y TEG

ATFMEG: Producto de la reacción entre ATF y MEG

ATFDEG: Producto de la reacción entre ATF y DEG

ATFTEG: Producto de la reacción entre ATF y TEG

MEG: Etilenglicol

DEG: Dietilenglicol

TEG: Trietilenglicol

Simbología

\bar{C}_p : calor específico a presión constante

g : aceleración gravitacional

H : entalpía total

\bar{H} : entalpía molar

$\Delta\bar{H}_f^0$: entalpía molar de formación de gas ideal

$\Delta\bar{H}_v$: entalpía molar de vaporización

h : coeficiente de transferencia de calor individual

J : joule, unidad de energía en el SI

kJ : kilojoule, $1 \times 10^3 J$

GJ : gigajoule, $1 \times 10^9 J$

PJ : petajoule, $1 \times 10^{15} J$

K : kelvin, unidad de temperatura absoluta en el SI

kg : kilogramo, unidad de masa en el SI

m : masa del sistema

mol : mol, unidad de cantidad de sustancia en el SI

$kmol$: kilomol, $1 \times 10^3 mol$

n : cantidad de sustancia

P : presión absoluta

Q : calor, tránsito de energía

q : tasa o flujo de calor

R : constante universal del estado gaseoso,
 $8.314 \frac{J}{mol K}$

s : segundo, unidad de tiempo en el SI

T : temperatura absoluta

T_b : temperatura normal de ebullición

T_c : temperatura crítica

T_r : temperatura reducida

t : tiempo

U : energía interna total

\bar{U} : energía interna molar

V : volumen total

\bar{V} : volumen molar

v : volumen específico

W : trabajo, tránsito de energía

\dot{W} : potencia

kW : kilowatt, kJ/s

Pr : número de Prandtl

Gr : número de Grashof

Nu : número de Nusselt

BTU : Unidad térmica británica, por sus siglas en inglés

CC : Caballos caldera

$kW - h$: kilowatt - hora

$MW - h$: megawatt - hora

η : eficiencia térmica

β : coeficiente de expansión volumétrica

μ : viscosidad

κ : conductividad térmica

ρ : densidad

$\nu = \mu/\rho$ = viscosidad cinemática

ξ : grado de avance o coordenada de reacción

ν_i : coeficiente estequiométrico de la especie i -ésima

ω : factor acéntrico

Subíndices

f : formación

r : reacción

i : sustancia i -ésima

$comb$: combustión

Superíndices

0: gas ideal

L: líquido

S: sólido

s: estado estándar

Este proyecto de investigación aplicada se propone indagar el nivel de beneficio que se obtiene de la energía térmica en una planta mexicana de tamaño mediano, que se dedica a elaborar plastificantes utilizados en la industria del poli(cloruro de vinilo) (PVC, por sus siglas en inglés) y resinas aplicadas en industrias diversas, y emplea gas natural como combustible para satisfacer sus necesidades de energía primaria.

El interés está centrado en **cuantificar la eficiencia térmica de la planta**, de modo que dicho parámetro permita identificar áreas de oportunidad para mejorar su desempeño en este aspecto.

La estrategia seguida para ello consiste en examinar, con el detalle que la información disponible lo permite, sólo tres de sus procesos de fabricación, nombrados aquí dependiendo del producto que se obtiene con cada uno: (i) tereftalato de dioctilo (DOTP, por sus siglas en inglés), (ii) aceite de soya epoxidado (ESBO, por sus siglas en inglés) y (iii) resina poliéster. Para ello es necesario conocer ciertas propiedades termodinámicas de todas las sustancias involucradas, tanto físicas como químicas. Algunas de ellas están disponibles en la literatura especializada; sin embargo, otras no lo están. En consecuencia deben evaluarse.

Para realizar la evaluación de las propiedades de interés no disponibles se recurre a métodos de estimación, algunos de ellos basados en contribución de grupos y otros en el principio de estados correspondientes (PEC). Los métodos por contribución de grupos (MCG) sugieren que cualquier molécula está formada por grupos de átomos convenientemente definidos, cada uno aportando cierta parte del valor total de una propiedad. Por su parte, el PEC propone que una propiedad tiene el mismo valor para todas las sustancias si éstas se encuentran en el mismo estado reducido.

El examen mencionado como parte de la estrategia para la cuantificación de la eficiencia térmica está basado en un **Análisis con enfoque de Primera Ley de la Termodinámica** de cada proceso, incluye: a) determinar la magnitud de la energía suministrada por el combustible; b) cuantificar la porción de esa energía que es transferida en los equipos de combustión; y, c) calcular la cantidad de energía térmica requerida para fabricar un lote de producto en cada proceso, denominados en este trabajo índices de uso de energía. La comparación entre estos valores permite tasar tres tipos de eficiencia térmica: A, B y C. Una para relacionar dos etapas en esta secuencia.

Las áreas de oportunidad se reconocen por valores bajos de eficiencia térmica. No obstante, esta aseveración es relativa en virtud de que no existe definición alguna que sea certera en afirmar qué valores de este parámetro son considerados altos o bajos. Lo que se debe recordar es que no hay eficiencias térmicas de cien por ciento, ni siquiera valores cercanos. Pero se puede afirmar que, tanto más cerca esté un proceso de esta magnitud, más eficiente será térmicamente.

La aplicación de esta hipótesis ayuda en el presente trabajo a identificar las áreas de oportunidad que tiene la planta para mejorar su grado de aprovechamiento de la energía. Además, se realizan algunas recomendaciones para obtener el beneficio que ofrecen y, en donde es posible, se evalúan los ahorros económicos y de energía. Esencialmente, esas recomendaciones están enfocadas a mejorar la eficiencia relacionada con el empleo de la energía primaria suministrada por el combustible. Con respecto a las otras **dos eficiencias térmicas, se sugiere realizar su cuantificación empleando conceptos de Transferencia de**

Calor o llevar a cabo el Análisis Termodinámico aquí mostrado en un nivel superior para reconocer si es posible encontrar posibilidades de mejora pertinentes, tanto prácticas como económicas.

Como consecuencia natural del estudio llevado a cabo, se considera que este trabajo realiza aportaciones importantes en cinco aspectos fundamentales para la operación de la planta de plastificantes y resinas:

- 1) los valores de las propiedades termodinámicas de interés de las especies químicas involucradas en los procesos analizados, que a partir de ahora están disponibles como datos de consulta en esta materia;
- 2) tasación de las eficiencias térmicas de sus procesos: combustión, transferencia de energía térmica a los fluidos de calefacción y uso de energía en la fabricación de tres de los productos, resultados que es posible utilizar para mejorar su desempeño en este aspecto;
- 3) identificación de las etapas de los procesos, tanto operativos como de gestión, con potencial para la mejora en el aprovechamiento de la energía térmica que el combustible empleado suministra;
- 4) cuantificación de los índices de uso de energía de tres de los productos de la planta: tereftalato de dioctilo, aceite de soya epoxidado y resina poliéster; estos índices muestran en esencia la cantidad de energía térmica requerida para la elaboración de cada unidad másica de alguno de los productos, y administrativamente pueden ser empleados para la gestión en el uso de energía;
- 5) sensibilización del personal directivo y operativo acerca de la importancia del aprovechamiento eficiente de la energía en sus procesos productivos.

Finalmente y sumando los efectos de las aportaciones expuestas, se afirma que este trabajo contribuye al uso eficiente de la energía térmica en una instalación real de procesos químicos, aplica como punto de partida los conocimientos que la termodinámica aporta para la caracterización de los sistemas físicos involucrados y la determinación de las propiedades termofísicas de las sustancias participantes, que juegan un papel importante en la descripción macroscópica de las transformaciones de la materia y energía observadas. Pretende mostrar un enfoque científico, práctico y con compromiso de carácter social dentro de un entorno energético cambiante, tanto local como global.

PARTE I
PRESENTACIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Es evidente la valía económica, social y política que actualmente tiene la energía; puede considerarse como un recurso vital que soporta las actividades económicas de las naciones, y en ese sentido les ayuda a proveer a la mayoría de los individuos de sus sociedades la serie de bienes materiales que mejoran su nivel de vida. Es posible enlistar los motivos por los que la energía ocupa un lugar sumamente importante en el mundo contemporáneo; a modo de ejemplo y sin pretender exhaustividad se postula que:

- Es el motor del estilo de vida presente de la sociedad: casa, oficina, escuela, transportes, hospitales, y una lista larga de tipos de instalaciones, funcionan con alguna forma de ésta;
- Constituye un factor determinante en el desarrollo: ciencia, tecnología, industria, comercio, servicios, bienes y productos que suplen necesidades y comodidades, serían magros sin el uso intensivo de energía;
- Se acepta que una de las consecuencias de su uso irracional a partir de los combustibles fósiles contribuye ampliamente a la alteración e intensificación de los patrones climáticos del planeta, por lo que está presente en las discusiones de orden público;
- Se erige como un agente de equidad social;
- Es un medio de muy alto valor económico, el uso dispendioso provoca pérdidas o disminución de ganancias; por el contrario, su empleo racional genera ahorros, lo que en las empresas se traduce en aumento de productividad y rentabilidad;
- Su aprovechamiento efectivo es uno de los elementos esenciales que aporta mejoras a la competitividad empresarial.

Lo anterior, así como muestra su importancia dentro del desarrollo actual, también da idea de cómo la energía influye en los diversos sectores sociales. Además, exhibe las razones por las cuales es obligado su uso con mesura y sensatez en cualquiera de ellos, no solo por lopreciado del bien sino porque se prevé un aumento en la demanda por el crecimiento poblacional, lo que trae como consecuencia una presión sobre las fuentes de abastecimiento y el incremento de los precios respectivos.

1.1.1. Panorama mundial de la energía

Aunque es difícil determinar con exactitud la disponibilidad de recursos energéticos en un tiempo y región determinada del planeta, existen diversos estudios que estiman esta información y pretenden dar cuenta de ello, uno es el del Consejo Mundial de Energía (WEC, por sus siglas en inglés) recopilado de investigaciones propias y las realizadas por otros organismos, el cual indica que a nivel mundial las reservas y la tasa de producción de combustibles fósiles, hasta el año 2011, son las mostradas en la tabla 1.1.1.

Estos datos motivan a los expertos a afirmar que las reservas mundiales son abundantes y que por lo tanto durarán varias décadas. Además, si se tienen en cuenta los recursos petrolíferos no convencionales (por ejemplo, arenas y esquistos bituminosos y petróleo extrapesado), éstas podrían cuadruplicarse. Sin embargo, reconocen varios retos a los que el sector energético deberá enfrentarse para su desarrollo con certidumbre: incremento de la población; disponibilidad limitada de capital para inversión; emisiones de carbono, cambio climático y desarrollo sustentable; financiación adecuada de tecnologías limpias; que el consumidor esté dispuesto a pagar precios más altos por la energía que lo que paga hoy.

Tabla 1.1.1. Situación mundial de los combustibles fósiles al año 2011¹.

Combustible	Reservas RP (R) (Mt)	Producción anual (P) (Mt)	Periodo R/P Años
Carbón	891,530	7,520	>100
Petróleo	223,454	3,973	56
Gas natural	209,742	3,509.8	55

De acuerdo con la Agencia Internacional de la Energía (IEA, por sus siglas en inglés), además de los combustibles fósiles se disponen de otras fuentes de energía primaria: nuclear, hidráulica, biomasa y otras renovables, esta última engloba a la eólica, geotérmica y solar. Éstas, de acuerdo con la figura 1.1.1, abastecen en conjunto entre la sexta y la cuarta parte de la energía utilizada a nivel mundial. Así mismo, se aprecia la previsión que hace ese organismo acerca del cambio que experimentará la estructura de suministro de energía primaria durante las próximas décadas. Las energías renovables en su conjunto, el gas natural y la energía nuclear percibirán un modesto incremento a costa de la disminución de las cotas de petróleo y carbón. No obstante, los combustibles fósiles conservarán su hegemonía sobre las demás fuentes.

1.1.2. Perspectiva energética en México

Durante el año 2014 en nuestro país², la cantidad de energía primaria producida fue de alrededor de 8826 petajoules³ (PJ), las fuentes utilizadas y la proporción con la que cada una contribuyó son las mostradas en la figura 1.1.2.

Se observa cómo aproximadamente el 88 % de la energía que se utiliza en México proviene de los combustibles fósiles, 85 % a partir de los hidrocarburos y 3 % del carbón, mientras que el 12 % se obtiene de diversas fuentes: nuclear, biomasa y renovables. La biomasa comprende el bagazo de caña, utilizado en los ingenios azucareros, y la leña que se emplea principalmente en las poblaciones rurales. Las fuentes renovables de energía abarcan la hidráulica, geotérmica, eólica, solar y biogás.

Estas y otras atribuciones hacen de los combustibles fósiles recursos indispensables. De ellos, el gas natural y el petróleo son los que participan ampliamente dentro del mercado energético de nuestro país y satisfacen el 84 % de las necesidades de los consumidores.

¹ Reservas RP = reservas recuperables probadas: cantidad del inventario comprobado en sitio que se puede recuperar en el futuro bajo las condiciones económicas locales actuales y esperadas con la tecnología existente disponible.

Mt = millones de toneladas

Periodo R/P = cantidad de años en que el combustible se agotará al ritmo de producción indicado.

Información tomada de: *Recursos energéticos globales. Encuesta 2013: Resumen*. World Energy Council, <https://www.worldenergy.org/publications/2013/world-energy-resources-2013-survey/>, marzo de 2016.

² (Sistema de Información Energética s.f.) <http://sie.energia.gob.mx/> 20 de Febrero de 2016, extraído del documento: <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cveca=IE11C01>.

³ 1 petajoule = 1×10^{15} joule

Figura 1.1.1. Matriz energética mundial⁴.

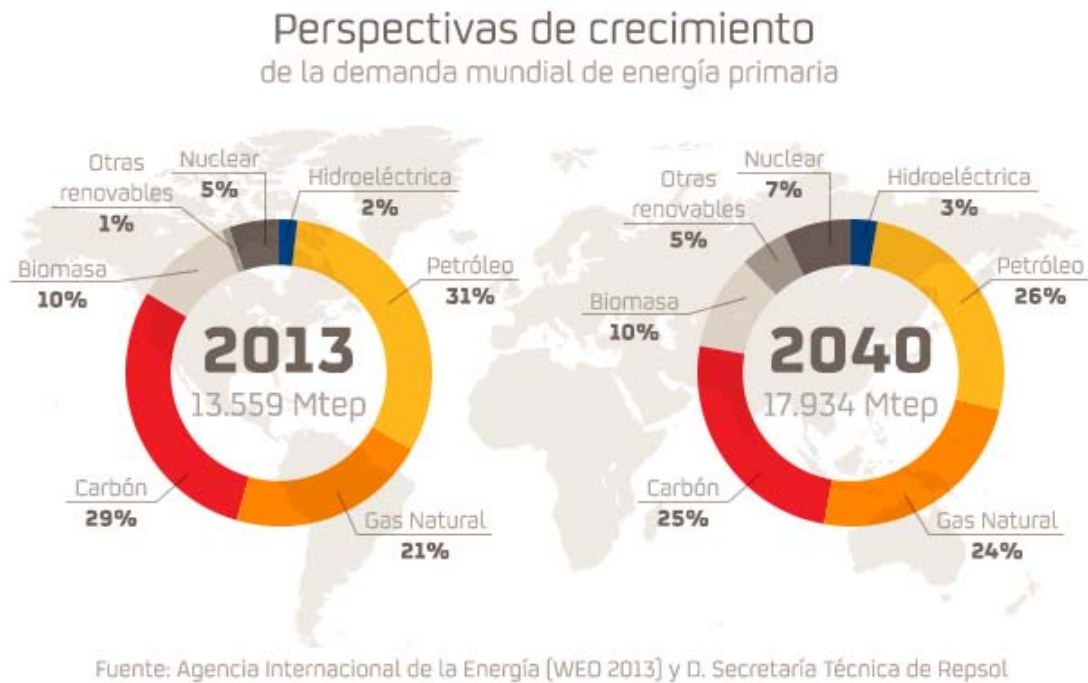
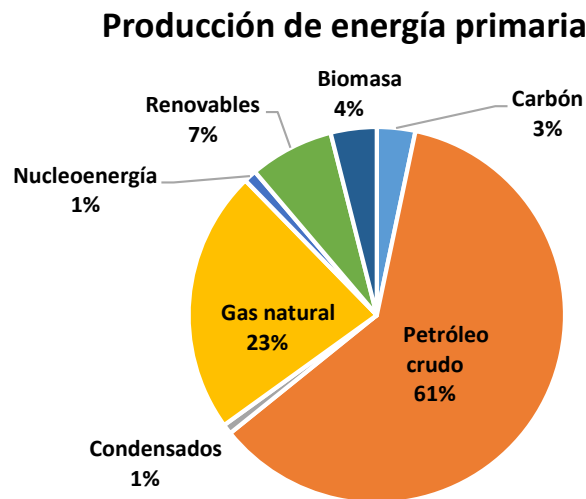


Figura 1.1.2. Fuentes de energía primaria en México.



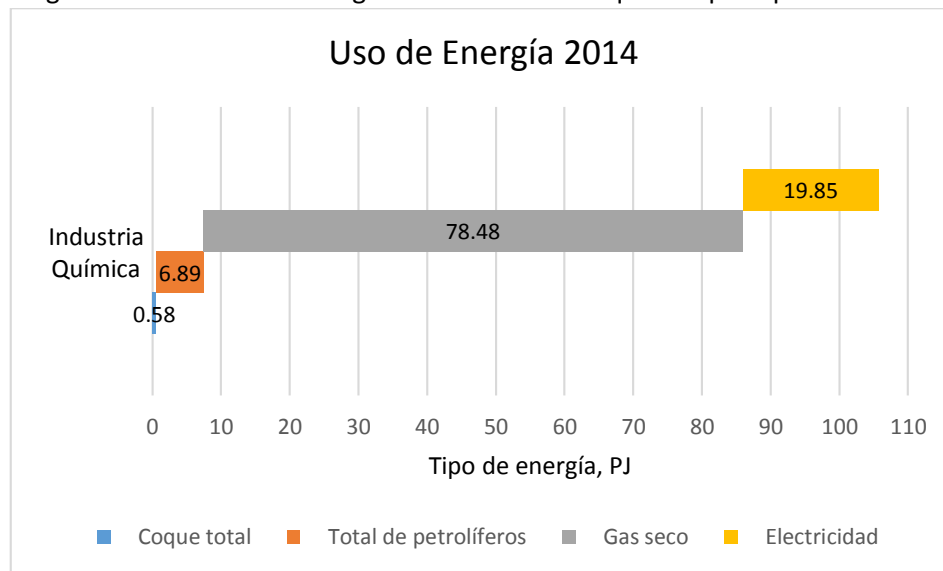
La oferta energética de nuestro país es empleada por cuatro grandes sectores consumidores: (i) transportes, (ii) industrial, (iii) residencial, comercial y público, y, (iv) agropecuario. De estos, el sector transportes es el mayor usuario que en 2014 absorbió el 45.9 % de la producción energética nacional, le sigue el industrial cuya captación durante el mismo año fue 32 %; el sector residencial, comercial y público es el tercer beneficiario con 18.8 %, y el agropecuario es el menor con un aprovechamiento de 3.3 %.

⁴ Tomado de http://www.repsol.com/es_es/corporacion/conocer-repsol/contexto-energetico/matriz-energetica-mundial/

Durante el mismo año, el sector industrial utilizó la cantidad de energía que ronda los 1568.44 PJ, repartidas entre todas las ramas que integran este sector. Correspondió a la industria química (excluyendo a la petroquímica) la utilización de alrededor de 105.81 PJ, abastecidas por cuatro fuentes principalmente: coque (0.58 PJ), petrolíferos (6.89 PJ), gas natural (gas seco) (78.48 PJ) y electricidad (19.85 PJ), como se muestra en la figura 1.1.3.

De las cuatro fuentes, tres son proveedores de energía térmica y una de electricidad. Se aprecia la dominancia del gas natural sobre el coque y los petrolíferos como importante fuente de energía térmica, con una participación de 74.2 % en comparación con las otras tres fuentes, y 91.3 % en contraste con las otras dos fuentes de energía térmica.

Figura 1.1.3. Consumo energético en la industria química por tipo de fuente⁵.



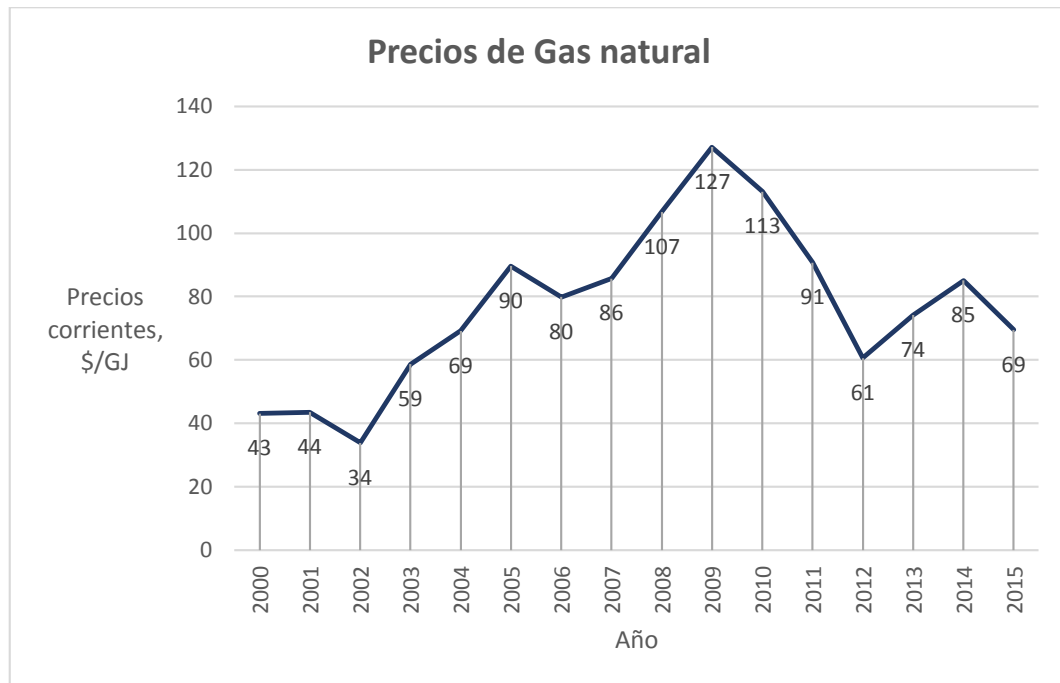
El gas natural es un combustible cuyo uso ha ido en aumento dentro de la industria, de modo tal que ahora, como se muestra en la figura 1.1.3, una gran proporción de las empresas lo emplea como insumo básico⁶ para satisfacer sus necesidades de energía térmica. La oferta de esta materia prima en México es baja, mucho de lo que se utiliza dentro del territorio nacional se importa, lo que ocasiona que su precio sufra ajustes frecuentes, como se muestra en la figura 1.1.4, afectando la productividad y el beneficio de las compañías consumidoras.

Aunque la figura 1.1.4 muestra ajustes anuales en el precio del gas natural, éstos son estimados; en realidad, los ajustes los realiza mensualmente la Comisión Reguladora de Energía (CRE) conforme a los precios internacionales. Se puede observar que en el periodo comprendido de los años 2000 al 2015, ha habido periodos de ascenso y descenso en las tarifas establecidas de este combustible; sin embargo, el resultado neto de estas modificaciones en ese lapso es un aumento de la tarifa real.

⁵ Gráfica construida con datos del Sistema de Información Energética, tomados del sitio <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=IE7C04>, (28 de febrero de 2016).

⁶ (gob.mx Tu gobierno en un solo punto s.f.) *gob.mx Tu gobierno en un solo punto*. <http://www.gob.mx/> 20 de Febrero de 2016, documento ubicado en: <http://www.gob.mx/sener/documentos/balance-nacional-de-energia>.

Figura 1.1.4. Estimación de la variación media del precio de gas natural en México para el sector industrial⁷.



Con base en lo expuesto hasta aquí, es racional pensar que las empresas consumidoras de esta materia prima, con el fin de disminuir la incertidumbre sobre sus operaciones causada por el comportamiento del precio, deben emprender diversas acciones que les permita controlar y estabilizar sus resultados, por ejemplo: determinar en qué forma se utiliza la energía en sus instalaciones, descubrir si existe un empleo inconveniente de la misma, detectar áreas de oportunidad para el ahorro y la mejora de la eficiencia, entre otras. Estas acciones requieren del apoyo que brinda el conocimiento técnico al respecto, por lo que éste debe estar disponible.

1.2. Planteamiento y Justificación

Considerando lo anterior como una base sólida es posible instalar sobre ella la justificación del desarrollo del presente trabajo, argumentando las dos razones elementales que lo motivan:

1. Aprovechar uno de los mecanismos que la academia adopta para acercar el conocimiento a las empresas que lo necesitan, y participar así en el sector industrial con la finalidad de proponer soluciones a problemas específicos, que consiste en la realización de investigación científica con miras a elaborar la tesis respectiva, en este caso, en materia de energía térmica;
2. Determinar en forma técnica y con el nivel de detalle que la información disponible lo permita, el grado de aprovechamiento que actualmente se hace de la energía térmica principalmente, dentro de las instalaciones industriales de una empresa mexicana de tamaño mediano que se dedica a fabricar productos químicos empleados como materia prima en ramas como la del plástico, la de los recubrimientos, entre otras.

⁷ Gráfica construida con datos del Sistema de Información Energética, tomados del sitio <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&subAction=applyOptions>, 28 de febrero de 2016.

La Empresa y su planta productora, de interés en este proyecto, se dedica a fabricar plastificantes y resinas empleados como materia prima en la industria del PVC y otras industrias afines. Pone a disposición para este ejercicio de evaluación del uso de energía térmica, sus resultados de operación del periodo correspondiente al año 2015. La capacidad nominal de la planta es de 2300 toneladas mensuales, alrededor de las tres cuartas partes de ésta, en el periodo de evaluación, fue aplicada para fabricar dos de sus productos, siendo ambos plastificantes, uno primario y uno secundario; el resto de la capacidad se utilizó para elaborar los demás plastificantes y las resinas.

Para la fabricación, la instalación cuenta principalmente con reactores, agitadores, condensadores, equipos de calentamiento y producción de fluido térmico, bombas, compresor, bombas de vacío, filtros, torres de enfriamiento, tanques de almacenamiento, tuberías y sistema básico de control de procesos. A fines del año 2015, contaba con diez reactores tipo batch de tanque agitado de diferentes capacidades, fabricados en acero inoxidable, cada uno con chaqueta y serpentines internos para intercambio térmico; siete están equipados en el domo con columna de rectificación de tipo empacada con anillos raschig y tres no.

Los reactores con columna de rectificación se utilizan para llevar a cabo procesos endotérmicos, que son mayoría en la planta; para elevar la temperatura de estos equipos cuando se encuentran en periodo de producción, está en funcionamiento un circuito de aceite térmico que es calentado en tres hornos de diferentes tamaños. Los reactores que no poseen columna de separación se destinan a realizar procesos con varias etapas exotérmicas pero con una endotérmica; durante ésta, la elevación de la temperatura de los reactores se logra con vapor saturado que es producido en una caldera. Tanto los hornos como la caldera de vapor, emplean como combustible el gas natural.

En este contexto, el proyecto actual pretende realizar un examen meticuloso acerca de la utilización de la energía que proporciona el combustible en las actividades de las instalaciones antes descritas, cuyos procesos en la mayoría de los casos son endotérmicos, razón por la que se considera, y atendiendo a su tamaño, un usuario intensivo de energía térmica.

En nuestro país, las grandes empresas nacionales o multinacionales, generalmente cuentan con la capacidad económica y el interés de someterse a una evaluación como la que se lleva a cabo en este trabajo. Sin embargo, las empresas medianas, como es el caso de interés, por diversas razones no desarrollan esas capacidades, o no lo hacen con la misma prioridad. No obstante, aunque eso no les impide mantenerse en su cometido de generar riqueza, sí las limita o ralentiza en el logro de sus objetivos con la consecuencia de quedarse a la zaga en su desarrollo y en la contribución que realizan al desarrollo nacional.

Se halla la relevancia de este proyecto en la medida que se espera que los resultados obtenidos de la investigación sirvan para que esta organización industrial:

1. Cuenten con información básica acerca de su desempeño en el empleo de energía, tan importante en vista del entorno dentro del cual se desenvuelve, descrito antes en la sección 1.1;
2. Comprenda la importancia de conocer los datos de operación relacionados con la energía, mantenerlos actualizados se transforma en una herramienta administrativa poderosa;
3. Adquiera la noción del uso racional de la misma, esto repercute favorablemente en el medio ambiente al emitir menos gases de efecto invernadero;
4. Entienda que las fugas de energía representan pérdidas de distintos tipos de recursos, además de que el impacto ambiental es negativo al emitir mayor cantidad de gases;

5. Visualice que el uso eficiente de este recurso es una estrategia empresarial que produce resultados como: ahorros económicos, aumento de productividad, mejora de competitividad, incremento de la rentabilidad, integrarse a la tendencia de la sustentabilidad que se exige actualmente a todas las organizaciones, incluso la certificación de su sistema de administración de energía, hecho que puede posicionarla muy bien en su mercado;
6. Cumpla con las encomiendas sociales que le son inherentes al conocer escrupulosamente su rendimiento energético: crear y mantener fuentes de empleo con remuneración digna generando el bienestar de la gente que labora para ella y la sociedad en su conjunto, aumentar la derrama económica regional, impactar favorablemente en la demarcación de las instalaciones.

En síntesis, la importancia de este proyecto estriba en que procura aportar el conocimiento básico que ayude a una empresa a identificar sus hábitos actuales de uso de energía y reconocer sus áreas de oportunidad en esta materia, de forma que cumpla así con sus propósitos sociales y económicos.

1.3. Hipótesis de trabajo

El nivel de utilización de la energía térmica, suministrada a la instalación industrial de interés mediante gas natural, se encuentra por debajo de los valores aceptados en la práctica como adecuados.

1.4. Objetivo general

Cuantificar el aprovechamiento actual de la energía en una instalación industrial mediana de la industria química, con el propósito de valorar la eficiencia con que aquella es utilizada, y sugerir y evaluar opciones que coadyuven a incrementar el nivel de rendimiento encontrado para este parámetro.

1.5. Objetivos específicos

1. Determinar la cantidad de energía térmica suministrada por el combustible, aquella transportada por los fluidos y la que es requerida por los procesos de producción más frecuentes de la planta, para evaluar el grado de aprovechamiento de este insumo.
2. Calcular la eficiencia térmica de los procesos de la planta para Identificar las operaciones y/o equipos que representen áreas de oportunidad para el incremento del beneficio obtenido por el uso de energía térmica, con la finalidad de proponer y evaluar algunas opciones de mejora.
3. Evaluar el potencial de ahorro de cada una de las propuestas realizadas que pretendan aumentar la eficiencia térmica de la planta.

1.6. Estrategia general para lograr los objetivos

Con el propósito de lograr el cumplimiento de los objetivos, se plantea y ejecuta la siguiente estrategia:

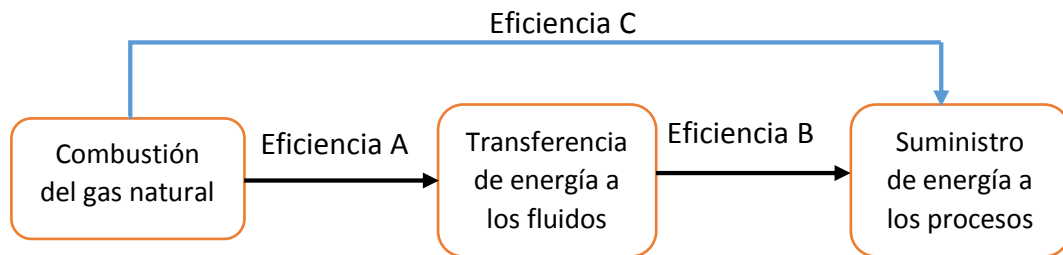
1. Elegir los procesos a analizar: la Empresa para la que se realiza este proyecto tiene un catálogo de productos amplio, más de 30, cada uno con un proceso particular de elaboración. Esta variedad exige un tiempo igualmente extenso para analizar el uso que cada uno hace de la energía térmica, tema que motiva este estudio. Sin embargo, para evitar esta dificultad sin sacrificar el nivel de aproximación a los resultados reales, se opta por enfocar los esfuerzos en aquellos que sean representativos, tomando como criterio la cantidad de producción. Es así que se llega a la

conclusión de examinar únicamente tres de esos procesos y/o productos, que juntos representan alrededor del 80 % de la producción anual.

2. Reunión de la información disponible: consiste, por un lado, en acopiar y organizar los datos que la Empresa pone a disposición para llevar a cabo el presente proyecto, correspondiente al año 2015; por el otro, en investigar y obtener de la literatura especializada la información disponible relacionada con las propiedades termodinámicas de las especies químicas involucradas en los procesos analizados. La información facilitada por la Empresa se encuentra en el capítulo 5.
3. Observación de los procesos de interés directamente en la planta de producción: se trata de mirar con detenimiento en las áreas físicas de la planta, los procedimientos operativos realizados para la elaboración de los productos, y entenderlos para averiguar su efecto sobre el uso de energía térmica. Se realizan varias visitas a las áreas de producción.
4. Estimación de las propiedades termodinámicas necesarias y no disponibles en la literatura: aunque hay valores publicados para algunas propiedades de las especies químicas participantes en los procesos de interés, por ejemplo (Santacesaria y col., 2011), (Green y Perry, 2008), (Poling y col., 2001), (Reid y col., 1977), mucho de ese conocimiento necesario para el desarrollo de este trabajo no está disponible en las publicaciones científicas; por lo tanto, es necesario generarlo utilizando los métodos apropiados. Esto ocurre tanto con las propiedades termodinámicas de interés, como con las entalpías de reacción implicadas. Los resultados se presentan en el capítulo 6.
5. Balances de materia: a partir de la información proporcionada por la Empresa se lleva a cabo la evaluación de la cantidad de materia que participa en las diferentes etapas de los procesos de fabricación.
6. Balances de energía: tomando como referencia la información proporcionada por la Empresa junto con los balances de materia efectuados, se lleva a cabo la cuantificación de la energía térmica necesaria para ejecutar cada etapa de los procesos productivos estudiados. Estos balances ayudan a determinar la cantidad de energía térmica necesaria para fabricar una unidad másica de cada producto, aquí llamados índices de uso de energía, que en seguida es utilizada para evaluar cuánta energía térmica se usa por periodos mensuales para fabricarlos. Los resultados de los incisos 5 y 6 se muestran en el capítulo 7.
7. Determinación de la eficiencia térmica para los procesos de interés: en la planta se reconocen dos usos importantes de la energía térmica suministrada por el combustible: a) calentamiento de aceite mineral (llamado aceite térmico); y, b) generación de vapor de agua saturado; ambos utilizados como medios de calefacción en los procesos de producción. Para cada uso se distinguen tres tipos de eficiencia térmica relacionadas con: A) combustión del gas natural para el calentamiento de los fluidos de calefacción; B) suministro de energía térmica a los procesos de fabricación de los productos, por parte de los fluidos de calefacción que la transportan desde los equipos de calentamiento; C) porción de la energía del combustible que utilizan los procesos de producción, o eficiencia global. Estas son las que se determinan en esta fase de la estrategia. Se afirma que con esto se da el cumplimiento a la parte medular del objetivo general. Se ilustra en la

figura 1.6.1 la relación entre las eficiencias térmicas determinadas. El capítulo 8 contiene las soluciones.

Figura 1.6.1. Eficiencias térmicas determinadas en este proyecto.



8. Reconocimiento de las áreas operativas y de gestión con potencial de mejora: utilizando las eficiencias térmicas encontradas, se establece en qué etapas de los procesos se puede mejorar el aprovechamiento de la energía, y se ofrecen algunas recomendaciones. En el capítulo 10 se presentan los hallazgos.

1.7. Alcance

Se sabe que para realizar la determinación del nivel de aprovechamiento de energía térmica en instalaciones industriales, en la literatura técnica se nombran varios métodos o enfoques disponibles (Demirel, 2013), cada uno con sus particularidades, ventajas y limitaciones; de acuerdo con el método elegido será el alcance del desarrollo y los resultados obtenidos.

En este trabajo el enfoque utilizado considera como elemento central a la **Primera Ley de la Termodinámica**, se apoya en los balances de materia y energía correspondientes, y espera encontrar la eficiencia térmica del uso de energía en la planta.

PARTE II
MARCO CONCEPTUAL DE REFERENCIA

2. CONSERVACIÓN DE LA MATERIA

Se expone en este capítulo los conceptos necesarios acerca de la conservación de la materia⁸ y su relación con el presente proyecto, incluyendo las reacciones químicas. Los tres procesos de producción de interés de la planta analizados aquí, incluyen reacción química como etapa de transformación.

La historia reconoce a Antoine – Laurent de Lavoisier⁹, científico francés del siglo XVIII, como el fundador de la química moderna, entre otras razones, por su conclusión contundente sobre una de las leyes naturales que ahora se conoce como el principio de conservación de la materia. Este principio establece que durante una reacción química, la masa total de los reactantes es igual a la masa total de los productos; los átomos participantes no se transforman únicamente se reorganizan en nuevas estructuras distintas a las que tenían en los reactantes. Aunque esta ley natural está explícitamente formulada para la materia que interviene en las reacciones químicas, también se observa su cumplimiento en aquellos procesos en los que la materia experimenta cambios físicos únicamente. En el desarrollo de este proyecto se aplica para determinar la cantidad de materia participante en la fabricación de los productos, y de su influjo en el uso de la energía.

2.1. Balances de materia sin reacción química

Balances de materia es una ciencia específica de Ingeniería Química que establece las estrategias para cuantificar la materia participante en las operaciones de los procesos donde ocurre la transformación de ésta. La ley natural en la que se apoya es el principio de conservación de la masa, utilizando como premisa básica que para un proceso la entrada total de masa es igual a la salida total de masa. Emplea operaciones matemáticas para establecer las expresiones llamadas ecuaciones de balance de materia. Para escribir el balance de materia de un proceso o sistema es necesario saber a cuál de las siguientes categorías pertenece:

1. Proceso intermitente, por lotes o batch. La alimentación se carga a un recipiente al comienzo del proceso y, transcurrido cierto tiempo, se retira el contenido de dicho recipiente. No hay transferencia de masa más allá de los límites del sistema desde el momento en que se carga la alimentación hasta que se retira el producto.
2. Proceso continuo. Las corrientes de alimentación y descarga fluyen de manera continua durante todo el proceso.
3. Proceso semicontinuo. Cualquier proceso que no sea intermitente ni continuo.

Por su naturaleza, los procesos por lotes y semicontinuos son operaciones transitorias o de estado no estacionario, mientras que los procesos continuos pueden ser de estado estacionario o transitorios.

Siempre que se realiza el balance de materia de un sistema o proceso se debe tomar en consideración si los siguientes acontecimientos tienen presencia:

- Entra materia a través de las fronteras del sistema: sucede en procesos continuos o semicontinuos, en los procesos intermitentes, por definición, se asume que la carga o alimentación de materia sucede sólo una vez, al principio del mismo.

⁸ Felder y Rousseau (2004)

⁹ <http://www.biografiasyvidas.com/biografia/l/lavoisier.htm>, 22 de abril de 2016.

- Se produce materia dentro del sistema: cuando hay reacción química en el proceso, en un principio no hay productos de la misma y conforme transcurre se dice que éstos se producen o generan.
- Sale materia a través de las fronteras del sistema: similar al caso de entrada, sucede en procesos continuos o semicontinuos, en los procesos intermitentes, por definición, se entiende que la carga o producto se retira sólo una vez, al final del mismo.
- Se consume materia dentro del sistema: cuando hay reacción química en el proceso, conforme avanza, los reactivos se consumen o agotan.
- Ocurre acumulación dentro del sistema: es el resultado neto debido a los cuatro hechos anteriores.

Puede escribirse una ecuación que considere la contribución de cada uno de acuerdo con la siguiente convención esencial:

La entrada de materia y la producción interna aumentan el contenido másico del sistema, por lo tanto su contribución es positiva; la salida de materia y el consumo interno decrementan el contenido másico del sistema, por lo tanto, su contribución es negativa.

En consecuencia, la ecuación queda de la siguiente forma, donde todos los términos hacen referencia a la materia:

$$\textit{entrada} + \textit{generación} - \textit{salida} - \textit{consumo} = \textit{acumulación} \quad (2.1 - 1)$$

Esta es la ecuación general de balance de materia, o simplemente ecuación de balance; se puede aplicar a todo un proceso o únicamente a uno de sus sistemas o etapas. Es posible escribir dos tipos de balances:

1. Balances diferenciales: indican lo que ocurre en un sistema en un instante determinado. Cada término de la ecuación de balance es una velocidad y se da en la unidad de masa dividida entre la unidad de tiempo. Éste es el tipo de balance que comúnmente se aplica a los procesos continuos.
2. Balances integrales: describen lo que ocurre entre dos instantes determinados. Cada término de la ecuación de balance es una porción de la masa y tiene la unidad correspondiente. Este tipo de balance suele aplicarse a procesos intermitentes o por lotes y los dos instantes determinados son: el momento después de que se realiza la alimentación y el momento anterior al que se retire el producto.

Por la naturaleza de los procesos analizados en este proyecto, en su mayoría procesos por lotes o semicontinuos, son utilizados los balances integrales entre sus estados inicial y final.

Las siguientes reglas se aplican para simplificar la ecuación de balance de materia:

Al balancear la masa total del sistema, establecer que

$$\textit{generación} = 0 \quad (2.1 - 2)$$

$$\textit{consumo} = 0 \quad (2.1 - 3)$$

2.1.1. Balances de materia para procesos intermitentes o por lotes

Por la definición dada en la sección 2.1, en procesos intermitentes o por lotes no hay entrada ni salida de materia mientras se ejecuta, por lo tanto se cumple que:

$$\textit{entrada} = 0 \quad (2.1 - 4)$$

$$\textit{salida} = 0 \quad (2.1 - 5)$$

Al sustituir estas restricciones en la ecuación general de balance de materia (2.1 – 1), se obtiene la expresión reducida mostrada a continuación:

$$\text{generación} - \text{consumo} = \text{acumulación} \quad (2.1 - 6)$$

Por el principio de conservación de la materia se puede establecer que, la acumulación de materia en un proceso por lotes o intermitente, se determina como la diferencia entre la cantidad de materia que se tiene al final del proceso (estado final) llamada *salida final*, y la cantidad de materia que se coloca como carga para iniciar el proceso (estado inicial) denominada *entrada inicial*. Escrito en forma simbólica queda como:

$$\text{acumulación} = \text{salida final} - \text{entrada inicial} \quad (2.1 - 7)$$

Las expresiones (2.1 – 6) y (2.1 – 7) pueden igualarse porque ambas establecen el cálculo de la misma cantidad; el resultado indica que:

$$\text{generación} - \text{consumo} = \text{salida final} - \text{entrada inicial} \quad (2.1 - 8)$$

Ésta es la ecuación del balance de materia para un proceso por lotes o intermitente; al reordenar los términos se observa que:

$$\text{entrada inicial} + \text{generación} = \text{salida final} + \text{consumo} \quad (2.1 - 9)$$

2.2. Conceptos de reacción química

Cuando tiene lugar una reacción química, los enlaces de las moléculas de los reactivos se rompen, y los átomos y electrones se reagrupan para formar los productos (Moran y Shapiro, 2012). El balance de materia de una sustancia reactiva debe incluir un término de generación o uno de consumo, o ambos.

2.2.1 Estequiometría

Es el estudio de las proporciones en las que los reactantes y los productos en una reacción química se combinan. Para que sea válida, una ecuación estequiométrica debe estar balanceada; es decir, el número de átomos de cada especie debe ser el mismo en ambos lados de la ecuación.

2.2.2 Tipos de reactivos

Se dice que dos reactantes, A y B, están en proporciones estequiométricas cuando la relación (moles de A presentes)/(moles de B presentes) es igual a la razón estequiométrica obtenida de la ecuación balanceada de la reacción.

Cuando se alimenta un reactor químico con reactantes en proporciones estequiométricas y la reacción procede hasta su terminación, se consumen todos los reactantes. En cambio, un reactante que se agota cuando una reacción procede hasta completarse se llama reactivo limitante, y los demás se llaman reactivos en exceso. La cantidad en que los reactivos en exceso superan el requerimiento estequiométrico puede expresarse como una relación llamada fracción de exceso, que se define como el cociente entre la cantidad en exceso y el requerimiento estequiométrico, donde la cantidad en exceso es la diferencia entre la cantidad real alimentada y el requerimiento estequiométrico. Así:

$$\text{Fracción en exceso de A} = \frac{\text{moles A alimentado} - \text{moles A estequiométrico}}{\text{moles A estequiométrico}} \quad (2.2 - 1)$$

El porcentaje de exceso de un reactante es su fracción en exceso multiplicada por 100.

2.3. Balances de materia con reacción química

Las ecuaciones obtenidas para realizar el balance de materia de procesos continuos o intermitentes sin reacción química de la sección 2.1, siguen siendo aplicables para los procesos con reacción química, con la condición de que sea considerada la conversión de reactantes en productos. Hay diversas formas de incluir esta condición en las ecuaciones indicadas, la que se utiliza aquí es la basada en el grado de avance de la reacción, ξ , que se define como en la ecuación (2.3 – 1) y tiene unidad de mol:

$$\xi = \frac{n_i - n_{i_0}}{\nu_i} \quad (2.3 - 1)$$

Con, n_i = cantidad de moles de la i – ésima sustancia en un instante determinado después de que la reacción comienza, en unidad de mol; n_{i_0} = cantidad de moles de la i – ésima sustancia en el instante inicial de la reacción, en unidad de mol; ν_i = coeficiente estequiométrico de la i – ésima especie en la ecuación balanceada que representa a la reacción química, siendo negativo para reactantes y positivo para productos, no tiene unidad.

Por ejemplo, para un proceso intermitente con reacción química durante el cual el reactivo limitante se agota, $n_i = 0$, el grado de avance de la reacción se determina como:

$$\xi = \frac{-n_{i_0}}{-\nu_i} \quad (2.3 - 2)$$

También, para ese mismo proceso y cualquier producto de la reacción que inicialmente no está presente en el sistema, $n_{i_0} = 0$, el grado de avance de la reacción se evalúa como:

$$\xi = \frac{n_i}{\nu_i} \quad (2.3 - 3)$$

Esta última ecuación en realidad se utiliza para determinar la cantidad de producto generado durante una reacción en lugar de aplicarla para evaluar el grado de avance de la reacción, porque es más fácil determinar éste con la ecuación (2.3 – 2) por los datos disponibles. Entonces, la cantidad de moles del i – ésimo producto, n_i , correspondientes a un valor del grado de avance de la reacción es:

$$n_i = \nu_i \xi \quad (2.3 - 4)$$

Que de acuerdo con la ecuación (2.1 – 7), correspondería al término de *acumulación*. Si además se considera la suposición de que *entrada inicial* = 0 = n_{i_0} para ese producto, se tiene que:

$$\begin{aligned} \text{acumulación} &= \text{salida final} - 0 \\ \text{acumulación} &= \text{salida final} = n_i \end{aligned} \quad (2.3 - 5)$$

Si es cierto que el producto i – ésimo formado no se consume o reacciona durante el proceso, entonces se cumple la ecuación (2.1 – 3). Sustituyendo estas consideraciones en la ecuación (2.1 – 9) se observa que:

$$\text{generación} = \text{salida final} = n_i \quad (2.3 - 6)$$

Es decir, la generación del producto i – ésimo es igual a su cantidad de moles n_i cuando el grado de avance de la reacción tiene un valor de ξ . Este procedimiento es válido para realizar el balance de materia de los productos de procesos intermitentes, empleando balances integrales.

3. FUNDAMENTOS DE TERMODINÁMICA

El actual apartado bosqueja las nociones relacionadas con los principios de la termodinámica, las reacciones químicas y con las propiedades termodinámicas de las sustancias, aplicados para la ejecución de esta investigación. Se incluyen con la intención de enmarcar la idea central que la subyace: diagnóstico del grado de aprovechamiento de la energía térmica en una planta química. Es claro que si la energía en sus diferentes formas participa en los procesos industriales que están relacionados con la transformación de la materia, la termodinámica y sus conceptos no sólo son útiles para entenderlos y mejorarlos, sino que constituyen materia obligada desde la cual deben abordarse para su análisis y comprensión.

3.1. Conceptos básicos

3.1.1. Energía

Es algo capaz de producir cambios. Su definición precisa no es fácil de dar (si es que existe). Generalmente se busca un marco de referencia para intentar dar una aproximación. La definición convencional en Física establece que energía es la capacidad para realizar un trabajo. En otros ámbitos se proponen explicaciones similares. En el contexto de este proyecto se entiende por energía ese poder o vigor que se obtiene de un combustible al ser combustionado, que empleado en los procesos prácticos u operativos de la planta estudiada aquí, promueve el incremento de temperatura de las sustancias para fines como calentamiento, provocar un cambio de fase, promover una reacción química, llevar a cabo el secado, operaciones aplicadas para la elaboración de sus productos. Para identificarla se le denomina energía térmica.

De acuerdo con Cengel y Boles (2003) hay diversos tipos de energía, y de manera general se identifican en dos grupos: energía macroscópica y energía microscópica. Las formas macroscópicas de la energía son las que un sistema como un todo posee en relación con cierto marco de referencia externo, como son la energía cinética y potencial que en conjunto son llamadas energía mecánica. El segundo grupo constituye la energía interna de un sistema, definido en la sección 3.2.1.2 y responde a la suma de las energías a nivel microscópico.

3.1.2. Sistema y nociones relacionadas

- a) Sistema termodinámico o simplemente sistema: sustancia, objeto o porción macroscópica del universo que es sometido a escrutinio desde el enfoque de la termodinámica; puede ser abierto, cerrado o aislado. En este proyecto, sistemas frecuentes son: el contenido de un reactor, la mezcla de reactivos, la mezcla sometida a destilación, entre otros.
- b) Sistema en equilibrio: Un sistema aislado está en equilibrio cuando sus propiedades macroscópicas permanecen constantes a lo largo del tiempo. Un sistema no aislado está en equilibrio si se cumplen las dos condiciones siguientes: a) sus propiedades macroscópicas permanecen constantes con el tiempo; b) cuando se suprime el contacto entre el sistema y sus alrededores las propiedades macroscópicas del primero permanecen inalteradas. Si se cumple la condición a) pero no la b), el sistema se encuentra en estado estacionario (Levine, 2004).
- c) Propiedad termodinámica: parámetro o magnitud que utiliza la termodinámica para caracterizar un sistema en equilibrio (Levine, 2004).
- d) Estado de un sistema: expresa la condición de un sistema termodinámico definida por el conjunto de sus propiedades (Moran y Shapiro, 2012).

- e) Proceso: transformación que experimenta un sistema termodinámico en el que una o varias de sus propiedades cambia. Puede distinguirse un estado del sistema antes del proceso, llamado estado inicial, y un estado después del proceso denominado estado final. Entonces, todo proceso origina un cambio de estado en el sistema.
- f) Fase: región homogénea dentro de un sistema cuyas propiedades son uniformes.
- g) Sistema Internacional (SI): grupo de unidades de medida estándar, tomada como referencia para expresar el tamaño de las magnitudes en el desarrollo de este proyecto.

3.2. Tipos de propiedades termodinámicas

De acuerdo con la definición dada arriba, son los atributos que ayudan a describir a un sistema e identificar su estado. Se reconocen muchas de ellas y pueden ser agrupadas atendiendo ciertos criterios:

- Propiedades intensivas y extensivas
- Propiedades de estado y de trayectoria

3.2.1. Propiedades intensivas y extensivas

Esta clasificación atiende el criterio formulado con la siguiente pregunta: ¿la magnitud de las propiedades depende de la cantidad de materia que conforma el sistema? Si la respuesta es afirmativa, la propiedad se llama propiedad extensiva. Por el contrario, si la respuesta es negativa y no hay dependencia respecto del tamaño del sistema, la propiedad se llama propiedad intensiva.

3.2.1.1. Propiedades intensivas

- a) Temperatura: es difícil definir cuantitativamente la temperatura sin referirse a las sensaciones cualitativas del tacto identificadas como frío, tibio o caliente, porque no hay conceptos más fácilmente asequibles para ese propósito (Cengel y Boles, 2003). No obstante, la termodinámica en uno de sus principios reconoce que la temperatura es la propiedad que faculta establecer la existencia de equilibrio térmico entre dos sistemas. Para ello se apoya en la observación de otras propiedades más fácilmente medibles, por ejemplo el volumen, si durante la interacción térmica entre dos cuerpos formando un sistema aislado, el volumen no cambia con el tiempo en ninguno de los dos sistemas, entonces ambos están en equilibrio térmico porque la interacción térmica es nula y ambos poseen una propiedad que tiene la misma intensidad en uno que en otro, esta propiedad es llamada temperatura. El símbolo empleado para representar a esta propiedad es T .
- b) Presión: se define como la fuerza normal ejercida por un fluido por unidad de área de superficie (Cengel y Boles, 2003); se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$P \equiv \frac{F}{A} \quad (3.2 - 1)$$

donde: F = fuerza normal ejercida por el fluido; A = área superficial sobre la que se ejerce la fuerza; P = presión del sistema, en el SI se expresa en $\text{newton}/\text{m}^2 = \text{N}/\text{m}^2$. Otras unidades son kg_f/cm^2 o atm .

Se observa que la presión en el SI se mide en newton por metro cuadrado, unidad llamada pascal (Pa).

- c) Volumen específico: es el volumen que ocupa un sistema por unidad de masa, representado por la ecuación:

$$v = \frac{V}{m} \quad (3.2 - 2)$$

Donde: v = volumen específico, m^3/kg ; V = volumen total del sistema, m^3 ; m = masa del sistema, kg .

Esta propiedad es el recíproco de la densidad del sistema, ρ , expresada y medida en kg/m^3 . En las expresiones (3.2 – 2), en lugar de la masa del sistema se puede utilizar la cantidad de sustancia (mol); en esa circunstancia la propiedad resultante se llama volumen molar o densidad molar, que es el volumen del sistema por unidad de mol. Por ejemplo:

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad (3.2 - 3)$$

Donde la sobrebarra señala que la propiedad es por unidad de mol y n es la cantidad de sustancia del sistema expresada en moles.

3.2.1.2. Propiedades extensivas

- a) Volumen: es la magnitud que representa la extensión de un sistema termodinámico dando idea clara del espacio que ocupa, se simboliza por V y su unidad de medida en el SI es el metro cúbico (m^3). Para no confundirlo con el volumen específico o molar, cuando es necesario clarificar de cuál se trata, se habla de volumen total porque no se da por unidad de masa o mol.
- b) Energía interna: es la suma de las energías a nivel microscópico identificadas como: energía cinética molecular (energía sensible, asociada a la actividad molecular), energía potencial molecular (energía latente, relacionada con la estructura molecular y las fuerzas de unión entre las moléculas), energía química (vinculada con las uniones químicas o enlaces entre átomos) y energía nuclear (ligada a las intensas fuerzas de unión entre las partículas del núcleo atómico). Por su definición, se infiere que todos los sistemas (sustancias y objetos) contienen energía interna porque todos están formados por materia y con ésta se asocia la existencia de energía interna.

Las energías sensible y latente se unen en lo que se llama energía térmica. Durante los procesos de adición o retiro de energía a un sistema el contenido de energía térmica es lo primero que se afecta. La energía interna junto con la energía térmica, ésta formando parte de la primera, constituyen las herramientas valiosas para encarar el tema en torno al cual se realiza esta investigación.

La energía interna se simboliza por U y se dice que es una propiedad primitiva que no se puede definir a partir de otra; en el SI se mide en unidad de joule (J). El contenido de energía interna de un sistema no es posible conocerlo (Cengel y Boles, 2003). No obstante, lo que resulta más útil y práctico es saber la variación de esta propiedad durante un cambio de estado cuando el sistema es sometido a un proceso. Este cambio en la energía interna se representa por:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (3.2 - 4)$$

Donde la letra griega Δ , delta mayúscula, denota el cambio en la propiedad y los subíndices 1 y 2 hacen referencia a los estados inicial y final del sistema.

ΔU = variación de energía interna del sistema por el proceso al que es sometido, J ; U_2 = energía interna del sistema en el estado final, J ; U_1 = energía interna del sistema en el estado inicial, J .

Esta variación de la energía interna puede calcularse, la primera ley de la termodinámica establece cómo hacerlo. En los cálculos que deben realizarse es posible notar que es más práctico utilizar el valor de la energía interna, o su variación, por unidad de mol del sistema, es decir, como energía interna molar, similar al volumen molar antes explicado. Esto implica que la energía interna total del sistema se divide por la cantidad de sustancia, en mol, para obtener esta propiedad molar:

$$\bar{U} = \frac{U}{n} \quad (3.2 - 5)$$

Donde, \bar{U} = energía interna molar del sistema expresada en J/mol ; U = energía interna total del sistema, J ; n = cantidad de sustancia en el sistema expresada en mol .

Por lo tanto, la ecuación (3.2 – 4) puede transformarse en:

$$\Delta\bar{U} = \bar{U}_2 - \bar{U}_1 \quad (3.2 - 6)$$

Que denota el cambio de energía interna molar a partir de la diferencia de la energía interna molar en los estados final e inicial.

- c) Entalpía: es una propiedad compuesta o combinada expresada por la siguiente identidad, donde H es la entalpía del sistema medida en la unidad de joule, (J):

$$H \equiv U + PV \quad (3.2 - 7)$$

No es una propiedad primitiva como la energía. Su importancia radica en que es muy útil en los cálculos relacionados con la primera ley de la termodinámica, tanto para sistemas cerrados como para sistemas abiertos. De hecho, los balances de energía regularmente se escriben en términos de esta propiedad.

Es más útil determinar los valores de las variaciones de entalpía en lugar de encontrar sus valores absolutos. En este sentido y tomando la ecuación (3.2 – 7) como básica, se puede escribir una expresión para el cambio de entalpía de un sistema, de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} H_2 - H_1 &= (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) \\ \Delta H &= \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1) \end{aligned} \quad (3.2 - 8)$$

Esta ecuación es la expresión general para evaluar el cambio de entalpía que soporta un sistema cuando es sometido a un proceso cuyos estados inicial y final están indicados por los subíndices 1 y 2, respectivamente. Similar a la energía interna, también es posible definir y utilizar una entalpía por unidad de mol (entalpía molar), expresada como:

$$\bar{H} = \frac{H}{n} \quad (3.2 - 9)$$

Donde, \bar{H} = entalpía molar del sistema expresada en J/mol ; H = entalpía total del sistema, J ; n = cantidad de sustancia en el sistema expresada en mol .

Al sustituir las ecuaciones (3.2 – 7), (3.2 – 6) y (3.2 – 9) en la ecuación (3.2 – 8) se obtiene la expresión para el cambio de la entalpía molar:

$$\Delta\bar{H} = \Delta\bar{U} + (P_2\bar{V}_2 - P_1\bar{V}_1) \quad (3.2 - 10)$$

Para una aplicación en la que el proceso por el que atraviesa el sistema se cumplen las hipótesis: presión constante y sustancia incompresible, $V = constante$, esta ecuación puede ser simplificada como sigue:

$$\Delta\bar{H} = \Delta\bar{U} \quad (3.2 - 11)$$

Esta igualdad señala que en un proceso a presión constante y donde el volumen molar (o la densidad) del sistema permanece constante, el cambio de la entalpía molar del sistema es igual al cambio de su energía interna molar, o viceversa, lo que permite afirmar que basta conocer uno de estos cambios, y el otro queda especificado por la ecuación (3.2 – 11). Hay en la literatura formas para determinar la variación de entalpía,

algunas de ellas se aplican en secciones posteriores debido a que los procesos analizados aquí cumplen las hipótesis que sustentan esta ecuación.

3.2.2. Propiedades de estado y de trayectoria

3.2.2.1. Propiedades de estado

Todas las propiedades expuestas en la sección 3.2.1 entran en la categoría de propiedades de estado, también llamadas funciones de estado. Estas se definen como las propiedades de un sistema cuyos valores no dependen del proceso o de la trayectoria que sigue el sistema para alcanzar el estado de interés. Los valores de las funciones de estado dependen únicamente del estado actual del sistema y no de los procesos previos por los que éste haya pasado para alcanzar ese estado. Así, son propiedades de estado: temperatura, presión, volumen (específico, molar o total), densidad, energía interna y entalpía.

3.2.2.2. Propiedades de trayectoria

Para los propósitos de esta sección, se discuten únicamente dos propiedades de trayectoria: calor y trabajo. Se llaman propiedades de trayectoria porque el valor numérico que alcanza cada una durante un proceso o cambio de estado, depende de la trayectoria que siga el sistema para evolucionar desde el estado inicial hasta el estado final.

- a) Calor: se llama así a la transmisión de energía desde un sistema hacia su entorno, o el revés (o entre dos sistemas), cuando ambos se encuentran a diferentes temperaturas. Se dice que esta es una interacción térmica entre sistema y entorno porque es energía térmica lo que se transmite. Debe tenerse en cuenta que la dirección en la que ocurre ese paso de energía es desde el sistema de mayor temperatura hacia el de menor temperatura, y no cesa hasta que ambas temperaturas son iguales. Se dice entonces que el conjunto que interacciona está en equilibrio térmico.

La energía transferida por el mecanismo llamado calor es la energía térmica, se simboliza por Q , y en el SI se mide en la unidad de joule (J).

Como se puede inferir de la definición, el calor afecta el contenido de energía del sistema, puede incrementarlo si la energía es transferida hacia el sistema o disminuirlo si es transferida desde el sistema. Por esta razón existe un convenio de signos para el calor:

$Q > 0$: transferencia de energía *hacia* el sistema

$Q < 0$: transferencia de energía *desde* el sistema

Es decir, si la energía entra al sistema el calor es positivo (+); por el contrario, si la energía abandona el sistema el calor es negativo (-). El tipo de energía que está implicada durante la transferencia de energía por calor es la energía térmica.

- b) Trabajo: se anota arriba que el trabajo es una propiedad de trayectoria. La definición de trabajo en termodinámica guarda similitud con la definición de calor. El trabajo es la transferencia de energía asociada con una fuerza que actúa a lo largo de una distancia. Esta definición tiene su origen en la que proporciona la Física y posiblemente no es tan clara en la aplicación termodinámica al implicar la fuerza y la distancia. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden ayudar a clarificar la idea subyacente o servir de guía para alguna aplicación: la elevación de un émbolo, un eje que gira y un alambre eléctrico que cruza las fronteras del sistema son casos que se asocian con interacciones de trabajo.

La energía transferida por el mecanismo llamado trabajo se simboliza por W , y como el calor, en el SI se mide en la unidad de joule (J).

Análogo al calor, el trabajo afecta el contenido de energía del sistema, puede incrementarlo si la energía es transferida hacia el sistema lo que significa que el entorno realiza trabajo sobre el sistema, o disminuirlo si es transferida desde el sistema, lo que implica que el sistema es el que realiza trabajo sobre el entorno. Por esta razón el convenio de signos para el trabajo es el siguiente:

$W > 0$: transferencia de energía *hacia* el sistema por trabajo realizado *sobre* el sistema

$W < 0$: transferencia de energía *desde* el sistema por trabajo realizado *por* el sistema

Es decir, si la energía entra al sistema el trabajo es positivo (+); por el contrario, si la energía abandona el sistema el trabajo es negativo (-). La convención referida arriba se conoce como convención de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) para el trabajo.

Para el caso práctico hallado en el desarrollo de esta investigación, que es la acción de un agitador sobre el sistema durante un tiempo especificado, el cálculo de la energía transferida hacia el sistema por el trabajo que el agitador realiza sobre éste se realiza a partir de la potencia consumida por el motor eléctrico que acciona el agitador y el tiempo en que se ejecuta esta operación, mediante la definición de potencia:

$$\dot{W} = \frac{W}{t} \quad (3.2 - 12)$$

Con, \dot{W} = potencia del motor eléctrico, en la unidad de kilowatt (kW) equivalente a kilojoule por segundo (kJ/s); W = trabajo realizado por el agitador sobre el sistema, en unidad de kJ ; t = tiempo que dura la agitación sobre el sistema, en unidad de segundo (s).

La cantidad de interés en la ecuación (3.2 - 12) es el trabajo, por lo tanto se despeja, resultando lo siguiente:

$$W = \dot{W} \times t \quad (3.2 - 13)$$

La potencia y el tiempo son datos proporcionados en la planta para los procesos analizados aquí.

El calor y el trabajo son mecanismos de transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores y existen muchas similitudes entre ellas, algunas de las cuales son (Cengel y Boles, 2003):

1. Los sistemas poseen energía, pero no calor o trabajo.
2. Ambos se asocian con un proceso, no con un estado. A diferencia de las propiedades de estado, el calor ni el trabajo tienen significado en un estado.

3.3. Capacidad calorífica y cambios de entalpía

3.3.1. Capacidad calorífica, C , C_V C_P

Cuando un sistema interactúa con su entorno mediante la absorción o la eliminación de energía térmica, está implícito el supuesto de que se encuentran a diferentes temperaturas. La cantidad intercambiada depende de tres factores principalmente: magnitud de la diferencia de temperaturas entre el sistema y el entorno, la naturaleza de la sustancia involucrada y la masa de la misma. La diferencia de temperaturas es un parámetro del conjunto interactuante sistema – entorno, y es importante porque es el potencial que

motiva el transporte de energía desde alguno de los elementos hasta el otro. La proporción de esa diferencia de temperaturas tiene efecto sobre la cantidad transferida de uno a otro.

Por su parte, la naturaleza de la sustancia en este intercambio de energía es recogida por su propiedad llamada capacidad calorífica. Distinguir en qué forma se realiza la transferencia de energía, a volumen constante o a presión constante, proporciona las bases para que la capacidad calorífica se defina como una función de estado en términos de dos propiedades de estado, una a la vez, energía interna y entalpía, expresadas por unidad de mol, como lo muestran las ecuaciones (3.3 – 1) y (3.3 - 2):

$$\bar{C}_V = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V \quad (3.3 - 1)$$

$$\bar{C}_P = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_P \quad (3.3 - 2)$$

Donde, para el sistema de interés:

\bar{C}_V = capacidad calorífica molar a volumen constante; $\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V$ = variación infinitesimal de la energía interna molar con respecto a la temperatura, a volumen constante; \bar{C}_P = capacidad calorífica molar a presión constante; $\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_P$ = variación infinitesimal de la entalpía molar con respecto a la temperatura, a presión constante. La sobrebarra indica que la propiedad es molar.

La distinción entre capacidad calorífica molar a volumen constante y capacidad calorífica a presión constante es muy importante cuando se trabaja con la fase vapor o gas llamada fase compresible, porque se prevé que durante la transferencia de energía a presión constante parte de ella pueda utilizarse por el vapor o gas para expandirse y por lo tanto, para lograr el aumento de temperatura se necesita más energía. En cambio, cuando la transferencia se realiza a volumen constante toda la energía es usada por el sistema únicamente para elevar su temperatura. En consecuencia, se reconoce que $\bar{C}_P \geq \bar{C}_V$.

En cambio, en las operaciones con las fases sólida o líquida llamadas fases incompresibles, para las que las expansiones son menos significativas, prácticamente nulas, es razonable aceptar que toda la energía térmica que se les proporcione es utilizada para el calentamiento y nada en la expansión. Por lo tanto, los valores de capacidad calorífica a volumen constante y a presión constante, adquieren valores similares y por lo tanto, la expresión (3.3 – 3) es una aproximación válida en tales casos:

$$\bar{C}_V \cong \bar{C}_P \quad (3.3 - 3)$$

En lugar de indicar la condición de volumen o presión constante, se refiere a la capacidad calorífica solamente como calor específico, y en este trabajo se prefiere el símbolo \bar{C}_p .

La importancia de esta propiedad en el trabajo desarrollado estriba en que los procesos analizados se verifican en presencia de la adición de energía térmica, por lo tanto, para determinar las cantidades involucradas debe hacerse uso de los valores de calor específico adecuados.

Para las sustancias más utilizadas a nivel industrial existen valores tabulados de su calor específico en las fuentes especializadas, o en su defecto, la experimentación es una opción para determinarlos. Una alternativa para conocer valores de calor específico de las sustancias que no están incluidas en las tablas mencionadas es utilizar métodos de predicción o estimación, pueden ser empíricos o correlaciones, o

métodos de contribución de grupos. Este es el caso para varias de las sustancias con las que está relacionada esta investigación; los que se emplean se describen en el capítulo 4.

Los valores de calor específico para las sustancias pueden ser proporcionados mediante una sola constante o a través de una función con respecto a la temperatura, y las más frecuentes son las polinomiales de la forma:

$$\bar{C}_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (3.3 - 4)$$

Con: \bar{C}_p = capacidad calorífica molar; a, b, c, d, \dots = constantes particulares para la sustancia de interés, proporcionadas por las referencias de consulta; T = temperatura, absoluta o empírica, a la que se desea saber el valor de la capacidad calorífica.

3.3.2. Variación de entalpía, ΔH

De acuerdo con Levine (2004), se puede demostrar que:

$$dq_p = d\bar{H} \quad (3.3 - 5)$$

Es decir, el calor a presión constante se asocia con el cambio de entalpía de ese proceso a presión constante. Entonces, se puede calcular el calor de un proceso a presión constante conociendo la variación de entalpía del proceso debido a la variación de la temperatura. Ésta, puede cuantificarse mediante las ecuaciones (3.3 - 2), que al separar variables se tiene:

$$d\bar{H} = \bar{C}_p dT \quad (3.3 - 6)$$

Al integrar el primer miembro con respecto a la entalpía entre los estados inicial y final del sistema, \bar{H}_1 y \bar{H}_2 , respectivamente, y el segundo miembro con respecto a la temperatura entre los estados inicial y final del proceso, T_1 y T_2 , respectivamente, considerando que el cambio de estado se realiza a presión constante, se obtiene:

$$\int_{\bar{H}_1}^{\bar{H}_2} d\bar{H} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_p dT \quad (3.3 - 7)$$

$$\Delta\bar{H} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_p dT \quad (3.3 - 8)$$

Esta última es la ecuación general para determinar la variación de entalpía de un proceso a presión constante y en el que no existe cambio de estado de agregación. El segundo miembro se integra hasta establecer la dependencia del calor específico molar respecto de la temperatura, si ésta es considerada significativa se debe contar con la expresión que relacione dicha dependencia, y una de las formas está dada por la ecuación (3.3 - 4), que al colocarla en la ecuación (3.3 - 8) se obtiene:

$$\Delta\bar{H} = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots) dT \quad (3.3 - 9)$$

Para evaluar la cantidad total de la variación de entalpía que provoca un proceso en un sistema, el resultado dado por la ecuación (3.3 - 9) se debe multiplicar por el tamaño del sistema expresado en mol, consistente con las unidades del calor específico.

3.3.3. Entalpía de transición de fase, ΔH

Aunque los cambios de estado de agregación o cambios de fase de una sustancia suceden a presión y temperatura constantes, sí están acompañados de cambios en otras propiedades de estado, entre ellos el cambio de entalpía, llamado entalpía de transición de fases. Algunos de estos son:

Entalpía de sublimación, $\Delta\bar{H}_s(T, P)$: está asociada al cambio de fase llamada sublimación de la sustancia; o, diferencia de entalpía molar entre las formas gas y sólida de una sustancia a T y P .

Entalpía de vaporización, $\Delta\bar{H}_v(T, P)$: aquella asociada con el proceso de ebullición de la sustancia; o, diferencia de entalpía entre las formas vapor y líquida de una sustancia a T y P .

Los cambios de entalpía definidos arriba son positivos porque precisan la adición de energía y se realizan en la dirección en que el estado final contiene más energía que el estado inicial. Sin embargo, como los procesos inversos también son posibles, sus cambios de entalpía son negativos. Para el desarrollo de este trabajo es necesario conocer los valores de cambio de entalpía para ciertas transiciones para varias sustancias. Aquellas que no se encuentran en las tablas de las fuentes de consulta utilizadas deben ser estimadas mediante algún método a propósito. El que se usa se describe en el capítulo 4.

3.3.4. Entalpía de formación, $\Delta\bar{H}_f$

Es el cambio de entalpía que está asociado con la formación de 1 mol de un compuesto a ciertas condiciones de temperatura y presión (Felder y Rousseau, 2004) a partir de sus constituyentes elementales. Las condiciones de temperatura y presión mencionadas se llaman comúnmente estado de referencia, y por lo general es de 25 °C (298.15 K) y 1 atm, aunque es posible establecer otras condiciones como estado de referencia.

Pueden distinguirse dos tipos de entalpía de formación: entalpía de formación de gas ideal, $\Delta\bar{H}_f^0$, y entalpía de formación estándar, $\Delta\bar{H}_f^s$. La entalpía de formación de gas ideal es aquella en la que, en el estado de referencia establecido, el compuesto formado se encuentra en el estado de gas ideal. La entalpía de formación estándar es aquella en la que, en el estado de referencia fijado, el compuesto formado se encuentra en el estado de agregación más estable. Cuando se emplean tablas de propiedades publicadas en la literatura especializada para saber el valor de esta propiedad, debe tomarse en cuenta las definiciones anteriores con tal de fijar claramente de cuál de los dos se trata y darles el tratamiento adecuado.

En este trabajo se emplea un método de contribución de grupos para determinar la entalpía de formación de gas ideal de varios de los compuestos con los que está relacionado, debido a que son necesarios para ciertos cálculos y cuyo valor no está disponible en la bibliografía de consulta.

3.3.5. Entalpía de reacción, $\Delta\bar{H}_r$

La entalpía de reacción, $\Delta\bar{H}_r(T, P)$, o calor de reacción, es el cambio de entalpía para un proceso en el cual las cantidades estequiométricas de reactivos a temperatura T y presión P reaccionan en su totalidad en una reacción única, para formar productos a la misma temperatura y presión (Felder y Rousseau, 2004). Para las reacciones incluidas en este proyecto y a las condiciones reales de planta, no están disponibles. Por lo tanto, se deben calcular acorde a las necesidades. El procedimiento empleado se detalla en el capítulo 6 sección 6.6.

3.4. Principio de conservación de la energía y Primera ley de la termodinámica

Para acotar el ámbito de la energía que se discute en esta sección, las energías macroscópicas son omitidas por considerar que su contribución es insignificante sobre los procesos estudiados. En cambio, se consideran importantes y definitivos los efectos de las energías microscópicas agrupadas en la energía interna de los sistemas.

Se identifican los dos mecanismos básicos por medio de los cuales es posible alterar la energía interna de un sistema cerrado, ambos involucran la transferencia de energía únicamente: calor y trabajo. Para los sistemas abiertos, además, se reconoce una tercera forma: la transferencia de materia, que siempre tiene asociada una cantidad de energía. Por la naturaleza de los sistemas analizados, en este proyecto son de mayor interés los sistemas cerrados.

Considerar que la cantidad de energía interna contenida en un sistema de interés está representada por U_1 , su energía interna de estado inicial. Si se le somete a interacción térmica con su entorno asumiendo que éste se encuentra a una temperatura mayor, habrá transferencia de energía hacia el sistema por el mecanismo llamado calor, Q . Si de manera simultánea experimenta otro influjo energético desde el entorno, que no es causado por una diferencia de temperaturas, por ejemplo un agitador actuando sobre el sistema, se acepta que es trabajo, lo que definitivamente afecta su energía interna. De acuerdo con la convención de signos establecida en la definición de ambos mecanismos de transferencia de energía, éstos deben ser positivos para el sistema porque es energía que se le entrega o añade, es decir, el sistema aceptará la energía proveniente del entorno de forma que al final del proceso posee una cantidad de energía interna llamada U_2 , su energía interna de estado final, con el resultado neto dado por $U_2 > U_1$. En consecuencia, esa energía aumenta la energía interna del sistema, lo que queda representada por la ecuación (3.4 – 1):

$$\Delta U = Q + W \quad (3.4 - 1)$$

Que establece que el cambio en la energía interna del sistema es igual a la transferencia neta de energía al sistema dada por la suma de calor y trabajo. La ecuación (3.4 – 1) es una de las formas para representar matemáticamente lo que se conoce como Principio de conservación de la energía para sistemas cerrados.

Una consecuencia fundamental de esta ecuación es aquella que se observa en un sistema cerrado cuando se somete a un proceso adiabático afectado por alguna forma de trabajo. Durante este proceso, la interacción térmica entre el sistema cerrado y su entorno es nula, por lo tanto la cantidad de calor es cero pero la cantidad de trabajo es no nulo. La consecuencia se hace evidente al sustituir estas restricciones en la expresión (3.4 – 1), la que se reduce a:

$$\Delta U = W \quad (3.4 - 2)$$

Es decir, la energía interna del sistema cerrado se ve afectado únicamente por el efecto del trabajo. Las evidencias experimentales demuestran que cualquiera que sea el tipo de proceso adiabático que se siga, el valor del trabajo neto involucrado es el mismo para todos entre los mismos dos estados.

El hecho anterior constituye un principio fundamental, llamado Primera ley de la termodinámica, y es válido independientemente del tipo de trabajo o de la naturaleza del sistema cerrado (Moran y Shapiro, 2012). Esta ley declara que, el trabajo involucrado durante el proceso adiabático en un sistema cerrado define el cambio de alguna propiedad de estado de ese sistema, porque su valor únicamente depende de los estados inicial y final y no del proceso seguido; esa propiedad es la energía interna del sistema.

Este primer principio se basa en gran medida en los experimentos de James P. Joule realizados durante la primera mitad del siglo XIX, no puede extraerse a partir de ningún otro principio físico conocido y se reconoce como principio fundamental (Cengel y Boles, 2003)

3.5. Balances de energía en sistemas cerrados sin reacción química

Mediante los balances de energía se establecen las estrategias para cuantificar la energía participante en las operaciones de los procesos donde ocurre la transformación de ésta. Las leyes naturales en las que se apoya es la ley de conservación de la energía y el Primer principio de la termodinámica. Emplea operaciones matemáticas para establecer las expresiones llamadas ecuaciones de balance de energía.

Se puede plantear el balance de energía integral para un sistema cerrado entre dos estados específicos, llamados estado inicial y estado final. El procedimiento se basa en aquel que se plantea en la sección de balance de materia, con algunas diferencias, considerando si tienen lugar los siguientes eventos durante el balance de energía:

- Entra energía con corriente de materia a través de las fronteras del sistema: sucede en procesos continuos o semicontinuos, en los procesos intermitentes, por definición, se asume que la carga o alimentación de materia sucede sólo una vez, al principio del mismo.
- Sale energía con corriente de materia a través de las fronteras del sistema: similar al caso de entrada, sucede en procesos continuos o semicontinuos, en los procesos intermitentes, por definición, se entiende que la carga o producto se retira sólo una vez, al final del mismo.
- El sistema interacciona con el entorno a través de sus fronteras mediante calor: hay diferencia de temperaturas entre el sistema y su entorno, ya sea que motive entrada o salida de energía del sistema.
- El sistema interacciona con el entorno a través de sus fronteras mediante trabajo: hay una fuerza impulsora que no es la diferencia de temperaturas y que estimula la entrada o salida de energía al sistema.
- Ocurre acumulación dentro del sistema: es el resultado neto debido a todos los sucesos anteriores.

Cada hecho proporciona un término para la construcción del balance de energía. Por lo tanto, puede escribirse una ecuación que considere la contribución de cada uno de acuerdo con la siguiente convención:

La entrada de energía con materia, y la interacción del sistema con el entorno mediante calor y trabajo en la que se identifica que ingresa energía, aumentan el contenido de energía del sistema, por lo tanto su contribución es positiva; la salida de energía con materia y la interacción del sistema con el entorno mediante calor y trabajo en la que se identifica que se desecha energía, disminuyen el contenido de energía del sistema, por lo tanto, su contribución es negativa.

En consecuencia, la ecuación queda de la siguiente forma, donde los términos hacen referencia a la energía:

$$\text{acumulación} = \text{entrada} - \text{salida} \pm \text{calor} \pm \text{trabajo} \quad (3.5 - 1)$$

Esta es la ecuación general del balance de energía, es posible emplearlo para todo un proceso o únicamente a uno de sus sistemas o etapas. Su aplicación a sistemas cerrados, sin corrientes de materia y su energía asociada entrando y saliendo, conduce a la siguiente simplificación:

$$\text{acumulación} = \pm \text{calor} \pm \text{trabajo} \quad (3.5 - 2)$$

El primer miembro de esta ecuación establece la acumulación en el sistema cerrado de la cantidad balanceada, energía interna, que durante un proceso posee una energía interna de estado inicial, U_1 , y la correspondiente del estado final, U_2 . Atendiendo el principio de conservación de energía, esta acumulación se determina mediante la diferencia entre la energía interna del estado final y la energía interna del estado inicial, como se indica en la ecuación (3.2 – 6). Sustituyendo esta expresión en la ecuación (3.5 – 2) junto con los símbolos respectivos de calor y trabajo, se llega a:

$$\Delta U = \pm Q \pm W \quad (3.5 - 3)$$

Que representa el balance de energía para un sistema cerrado, con las interacciones de calor y trabajo como agentes externos que son capaces de modificar su contenido de energía interna. Para evitar el manejo de los signos que anteceden a los símbolos de calor y trabajo es mejor considerar que estas propiedades se refieren a sus cantidades netas alcanzadas durante el cambio de estado del sistema, cuyos valores respectivos se determinan como sumas algebraicas en concordancia con la convención de signos definidas en la sección 3.2.2.2. Así, la ecuación (3.5 – 3) para el balance de energía interna en sistemas cerrados toma la forma dada por la siguiente:

$$\Delta U = Q_{neto} + W_{neto} \quad (3.5 - 4)$$

Como se observa, es idéntica a la ecuación (3.4 – 1) del principio de conservación de la energía; es decir, el balance de energía no es más que la aplicación del principio de conservación de la energía a los sistemas sometidos a un proceso.

La energía interna de un sistema depende de su composición química, su estado de agregación y su temperatura. Es independiente de la presión para los gases ideales y casi independiente de ésta para líquidos y sólidos (Felder y Rousseau, 2004).

Para sistemas cerrados que cumplen con las hipótesis restrictivas que sustentan la ecuación (3.2 – 11), la ecuación del balance de energía se puede escribir como:

$$\Delta H = Q_{neto} + W_{neto} \quad (3.5 - 5)$$

Esta es la ecuación de balance de energía para sistemas cerrados que implican únicamente interacciones de calor y trabajo con su entorno, aplicada en la mayoría de los procesos relacionados con el presente proyecto por incluir las condiciones de operación observadas en las prácticas de la planta.

3.6. Balances de energía en sistemas cerrados con reacción química

La ecuación (3.5 – 5) es aplicable a cualquier sistema cerrado, incluyendo aquellos que presentan reacción química. Para este caso, el primer miembro debe involucrar la entalpía de la reacción.

La presencia de reacción química en un proceso impone mayor complejidad al balance de energía, no solo debe calcularse la variación de entalpía de las sustancias presentes, reactantes y productos, también debe determinarse la variación de entalpía involucrada en la reacción misma, denominada entalpía de reacción. El valor de esta propiedad depende de las condiciones de la reacción y se cuantifica mediante:

$$\Delta \bar{H}_r^s = \sum_i \nu_i (\Delta \bar{H}_f^s)_i \quad (3.6 - 1)$$

Con: $\Delta \bar{H}_r^s$ = entalpía estándar molar de la reacción, en unidad de energía por mol; ν_i = coeficiente estequiométrico de la especie i – ésima de acuerdo con la ecuación química balanceada, negativo para

reactantes y positivo para productos, no tiene unidad; $(\Delta\bar{H}_f^s)_i$ = entalpía estándar molar de formación de la especie i – ésima en la reacción, en unidad de energía por mol.

La ecuación (3.6 – 1) considera que todas las sustancias participantes en la reacción química se encuentran en su estado de agregación más estable para el estado termodinámico establecido como referencia en las tablas de propiedades de las sustancias, que es de 25 °C de temperatura y 1 atm de presión. Por lo tanto, la entalpía de reacción así calculada corresponde a este estado de referencia. Sin embargo, las reacciones no siempre se llevan a cabo bajo este supuesto estado de referencia, si no en un estado distinto y que aquí se llama condiciones reales de reacción. Para este caso, la forma de la ecuación anterior sigue siendo útil:

$$\Delta\bar{H}_r = \sum_i \nu_i (\Delta\bar{H}_f)_i \quad (3.6 - 2)$$

con la salvedad de que $\Delta\bar{H}_r$ = entalpía de reacción molar a las condiciones reales de reacción, en unidad de energía por mol; $(\Delta\bar{H}_f)_i$ = entalpía de formación molar de la especie i – ésima a las condiciones reales de reacción, en unidad de energía por mol; esta propiedad se cuantifica como la suma de los cambios de entalpía al llevar a la sustancia de interés, mediante una trayectoria hipotética, desde su estado estándar a 25 °C y 1 atm hasta las condiciones reales de la reacción.

Además, como en el caso del balance de materia, es necesario saber el valor del grado de avance de la reacción, ξ , calculado como se indica en la ecuación (2.3 – 1).

Para este proyecto, la forma de calcular los valores de las entalpías de reacción molar a las condiciones reales y el grado de avance de la reacción correspondiente se describen en el capítulo 6.

3.7. Combustión

Se presentan en esta sección los conceptos necesarios relacionados con la reacción de combustión, muy importante en este proyecto por vincularse con al aprovechamiento de la energía térmica proveniente de la quema de un combustible fósil: gas natural.

3.7.1. Conceptos

Combustible: cualquier material que puede quemarse para liberar energía.

Combustión: la reacción química rápida de un combustible con el oxígeno, liberando gran cantidad de energía en forma de calor y/o luz.

Comburente: sustancia que favorece la combustión.

Productos de la combustión: los compuestos producidos durante el proceso de combustión, generalmente en estado gaseoso, por eso también llamados a nivel industrial como gases de combustión o gases de chimenea.

Los tres elementos activos más importantes en los combustibles habituales son el carbono, el hidrógeno y el azufre. En general, el azufre contribuye poco a la energía liberada pero es la causa de problemas importantes de contaminación y corrosión. Se dice que el proceso de la combustión es completa si: todo el carbono en el combustible se transforma en CO_2 , todo el hidrógeno se transforma en H_2O y todo el azufre (si lo hay) se transforma en SO_2 . Todos los componentes combustibles del combustible se queman por completo. Un proceso de combustión es incompleto si los productos de combustión contienen algo de combustible o componentes no quemados, como C , H_2 , CO u OH (Cengel y Boles, 2003).

3.7.2. Aire de combustión

El comburente empleado con mayor frecuencia en los procesos de combustión es el oxígeno contenido en el aire, por dos poderosas razones: es gratis y se consigue fácilmente. El oxígeno puro se emplea sólo en algunas aplicaciones especializadas, como el corte y la soldadura, donde no se puede utilizar aire; o en los procesos de combustión donde se desea eliminar el efecto refrigerante del nitrógeno contenido en el aire si éste fuera empleado como fuente de oxígeno. Si es el aire el que proporciona el oxígeno necesario en la mayoría de las aplicaciones de la combustión, es importante conocer su composición química. La tabla 3.7.1 indica la composición de una muestra típica de aire seco.

Tabla 3.7.1. Composición aproximada del aire seco (Moran y Shapiro, 2012).

Componente	Base molar (%)
Nitrógeno	78.08
Oxígeno	20.95
Argón	0.93
Dióxido de carbono	0.03
Demás gases nobles, hidrógeno, metano, otros	0.01

Para los cálculos de combustión realizados en este proyecto, se consideran las siguientes dos simplificaciones:

1. Todos los componentes del aire distintos del oxígeno y del nitrógeno se incluyen junto a este último. Por lo tanto, se asume que el aire seco está compuesto de 21 % de oxígeno y 79 % de nitrógeno en base molar. Así, cada mol de oxígeno del aire que entra a una cámara de combustión es acompañado por:

$$1 \text{ mol } O_2 \times \frac{0.79 \text{ mol } N_2}{0.21 \text{ mol } O_2} = 3.762 \text{ mol } N_2 \quad (3.7 - 1)$$

En consecuencia, para alimentar un kmol de oxígeno se requiere:

$$1 \text{ kmol } O_2 + 3.762 \text{ kmol } N_2 = 4.762 \text{ kmol aire} \quad (3.7 - 2)$$

2. Todo el nitrógeno presente en el aire utilizado en la combustión no reacciona, permanece inerte. Aunque a temperaturas altas el nitrógeno reacciona con el oxígeno para formar pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno.

Si bien el efecto del nitrógeno sobre la reacción es insignificante de acuerdo con la segunda hipótesis, no lo es hacia la energía liberada en la combustión. Por el contrario, su impacto es grande debido a que tiene un efecto refrigerante, esto significa que absorbe una buena parte de esa energía llevándola consigo cuando abandona la cámara de combustión. Es una energía que no puede utilizarse para otros fines. Por lo tanto, es una causa de disminución del rendimiento en el aprovechamiento de la energía que se desprende durante la quema de un combustible.

Siendo la combustión una reacción química, la participación de los reactantes guarda una proporción para que pueda llevarse a cabo. Una cantidad dada de combustible quemado durante esta transformación requiere una cantidad mínima de aire que proporcione el oxígeno suficiente para la combustión completa. Esta cantidad mínima de aire se llama cantidad teórica o estequiométrica de aire. Junto con los productos

de la combustión se obtiene el nitrógeno que acompaña al oxígeno en el aire, además de cualquier nitrógeno contenido en el combustible. En los productos no aparecerá oxígeno libre.

En las aplicaciones industriales y comerciales generalmente la cantidad de aire suministrado no coincide con la teórica, es alimentado en una cantidad mayor. La cantidad real de aire que se proporciona a los procesos de combustión se expresa habitualmente en alguna de dos formas: a) en términos del porcentaje de aire teórico o estequiométrico; por ejemplo, 150 % de aire teórico significa que el aire realmente proporcionado es 1.5 veces la cantidad teórica; b) alternativamente, la cantidad real de aire utilizado se puede expresar como porcentaje de exceso de aire; por ejemplo, 0 % de exceso indica el uso de la cantidad teórica, 20 % de exceso implica que la cantidad suministrada excede en 20 % la cantidad teórica de aire.

3.7.3. Entalpía de combustión

En los procesos de combustión a la entalpía de reacción normalmente se le llama entalpía de combustión, que representa la cantidad de energía liberada durante la combustión cuando 1 kmol (o 1 kg) de combustible se quema completamente a una temperatura y presión especificadas (Cengel y Boles, 2003). Se define, de forma general, como la diferencia entre la entalpía total de los productos y la de los reactantes para una combustión completa a temperatura y presión dadas. Así:

$$\bar{H}_{comb} = \sum_{i, productos} |v_i| \bar{H}_i - \sum_{i, reactantes} |v_i| \bar{H}_i = \sum_i v_i \bar{H}_i \quad (3.7 - 3)$$

Con, \bar{H}_{comb} = entalpía de combustión relativa a un estado determinado (a la temperatura de los productos, por ejemplo), unidad de energía molar, J/mol ; v_i = coeficiente estequiométrico del i – ésimo producto o reactante en la ecuación química balanceada de la reacción de combustión, positivo para productos y negativo para reactantes; \bar{H}_i = entalpía del i – ésimo producto o reactante de la combustión, relativa al estado de referencia estándar, unidad de energía, J/mol .

Si el valor de la entalpía de combustión se calcula a partir de la entalpía estándar de formación de los reactantes y productos mediante la ecuación (3.7 – 3), se llama entalpía estándar de combustión, \bar{H}_{comb}^s , y esta ecuación se reescribe como:

$$\bar{H}_{comb}^s = \sum_{i, productos} |v_i| (\bar{H}_f^s)_i - \sum_{i, reactantes} |v_i| (\bar{H}_f^s)_i = \sum_i v_i [(\bar{H}_f^s)_i] \quad (3.7 - 4)$$

Donde, $(\bar{H}_f^s)_i$ = entalpía estándar de formación del i – ésimo reactante o producto de la combustión, a la temperatura y presión del estado de referencia, que en la mayoría de las tablas de propiedades se especifica en 25 °C y 1 atm, respectivamente.

Cuando es necesario determinar la entalpía de combustión para unas condiciones diferentes al estado de referencia, la expresión adecuada es la ecuación (3.7 – 3) porque la ecuación (3.7 – 4) es exclusiva para aquellos casos en que los reactantes y productos de la combustión, ambos, se encuentran a 25 °C y 1 atm. Por ejemplo, en un proceso de combustión industrial en el que los reactantes (combustible y aire de combustión) no ingresan a 25 °C y 1 atm a la cámara de combustión, y los productos (gases de combustión) tampoco salen de ésta en similares condiciones, la abandonan a una temperatura mayor. En ese caso la ecuación (3.7 – 4) no es directamente aplicable, en todo caso se combina con la ecuación (3.7 – 3). La adecuación se realiza de la siguiente forma:

La entalpía del i – ésimo producto o reactante de la combustión, relativa al estado de referencia estándar, contenida en la ecuación (3.7 – 3) se puede expresar como:

$$\bar{H}_i = (\bar{H}_f^s)_i + \Delta\bar{H}_i = (\bar{H}_f^s)_i + [\bar{H}_i - (\bar{H}_f^s)_i] \quad (3.7 - 5)$$

Donde $\Delta\bar{H}_i$ representa el cambio de entalpía del i –ésimo reactante o producto que experimenta un cambio de estado; si es reactante pasa de las condiciones de entrada a la recámara de combustión a las condiciones del estado de referencia, si es producto pasa del estado de referencia a las condiciones de salida de los gases de combustión; los demás símbolos representan a las mismas propiedades que en las ecuaciones anteriores. Al sustituir la ecuación (3.7 – 5) en la segunda igualdad de la ecuación (3.7 – 3) se observa que:

$$\bar{H}_{comb} = \sum_i v_i [(\bar{H}_f^s)_i] + \sum_i v_i \Delta\bar{H}_i \quad (3.7 - 6)$$

Al comparar el primer término del segundo miembro de la ecuación (3.7 – 6) con la última igualdad de la ecuación (3.7 – 4), se nota que son iguales. Por lo tanto, la ecuación (3.7 – 6) se convierte a:

$$\bar{H}_{comb} = \bar{H}_{comb}^s + \sum_i v_i \Delta\bar{H}_i \quad (3.7 - 7)$$

Es decir, la entalpía de combustión a unas condiciones diferentes a las del estado de referencia se puede determinar mediante la entalpía de combustión en el estado de referencia, \bar{H}_{comb}^s , más la variación total de entalpía que experimentan reactantes y productos, $\Delta\bar{H}_i$.

La ecuación (3.7 – 7) se emplea en este proyecto para cuantificar el calor de combustión aprovechado en los procesos de la planta industrial. Los detalles de aplicación se presentan en la sección correspondiente a la energía aportada por el combustible en el capítulo 7.

El valor de calentamiento de un material combustible es el negativo de su entalpía estándar de combustión. El valor superior de calentamiento, también llamado poder calorífico superior (PCS), es $-\bar{H}_{comb}^s$, considerando al agua producto de la combustión en su fase líquida; y el valor inferior de calentamiento, también llamado poder calorífico inferior (PCI), es el valor $-\bar{H}_{comb}^s$, considerando al agua producto de la combustión en su fase vapor. Como \bar{H}_{comb}^s siempre es negativo, el valor de calentamiento es positivo (Felder y Rousseau, 2004).

3.8. Rendimiento o eficiencia térmica, η

Toda la energía que se suministra a un sistema o proceso, de acuerdo con el principio de conservación, puede ser almacenada, transformada o desechada, pero no puede ser destruida. La cantidad que se almacena modifica el contenido de energía del sistema según la Primera ley de la termodinámica, por lo tanto, se dice que es utilizada o aprovechada por el sistema; la energía que es desechada, se dice que el sistema no la utiliza o la desaprovecha, pero sigue siendo parte de la energía proporcionada; y, la que es transformada, en estos términos tiene alguno de los dos posibles destinos, ser aprovechada por el sistema o ser desechada del sistema. Por lo tanto, en un sentido simplista, la energía total que se provee a un sistema o proceso: la aprovecha o la desecha.

Es de interés práctico cuantificar la energía que es aprovechada por el sistema y la cantidad que es suministrada, ambas incluidas en un parámetro adimensional llamado eficiencia térmica, eficiencia energética o eficiencia de primera ley. Se define como:

$$\text{eficiencia térmica} = \frac{\text{energía aprovechada por el sistema}}{\text{energía total suministrada}} \quad (3.8 - 1)$$

Donde:

$$\begin{aligned} & \textit{energía aprovechada por el sistema} \\ & = \textit{energía total suministrada} - \textit{energía desechada} \quad (3.8 - 2) \end{aligned}$$

Al sustituir la ecuación anterior en la (3.8 – 1), la eficiencia térmica también se expresa como:

$$\textit{eficiencia térmica} = 1 - \frac{\textit{energía desechada}}{\textit{energía total suministrada}} \quad (3.8 - 3)$$

Ecuación que muestra en forma explícita que la eficiencia térmica de un sistema o proceso es un parámetro cuyo valor es menor que uno, considerando que no toda la energía proveída es aprovechada, siempre hay una cantidad de energía que se desecha. En la medida que este valor se encuentre cerca de uno, tanto más cerca está el sistema de un mejor aprovechamiento de la energía que se le suministra. Para una apreciación más clara de su significado, también se expresa en forma porcentual. La energía que es aprovechada por el sistema la utiliza para elevar su temperatura, propiciar una reacción química, lograr la separación de especies, mantener la agitación, entre otros efectos. La energía que desecha, por lo regular, es mediante calor.

Con las expresiones (3.8 – 1) o (3.8 – 3) es posible saber el nivel de aprovechamiento que un proceso tiene de la energía que se le suministra para que funcione; sencillas en apariencia, aunque robustas en las conjeturas que se pueden derivar de ellas. Se utilizan en la sección de eficiencia térmica de este proyecto para evaluar, precisamente, este parámetro en los procesos de producción de la planta de interés. Los términos relacionados con las cantidades de energía que se incluyen en la ecuación anterior se determinan en forma particular para cada proceso.

4. MÉTODOS PARA ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES

No todos los valores de las propiedades de las sustancias involucradas en el desarrollo de esta investigación se encuentran disponibles en las fuentes bibliográficas de consulta. Las que sí están publicadas se utilizan sin objeción, las que no lo están pero que son necesarias, se determinan mediante algún método de estimación que se encuentra recomendado en la literatura.

Uno de los procedimientos aquí empleados para este fin es lo que se conoce como método de contribución de grupos (MCG). De acuerdo con Poling y col. (2001), un MCG asigna a ciertos arreglos arbitrarios de átomos que se encuentran con frecuencia en las estructuras moleculares de los compuestos, una contribución numérica particular para una propiedad dada, por ejemplo $-CH_3$, $-NH_2$, $-COOH$, las cuales simplemente se adicionan para obtener el valor de la propiedad en cuestión de acuerdo con su frecuencia en el compuesto de interés, o si acaso utiliza una ecuación diferente de una simple suma ponderada.

En seguida se reseña cada método empleado en este proyecto.

4.1. Por Contribución de grupos

4.1.1. Método de Goodman (MG): capacidad calorífica de sólidos

Un método que proporciona la dependencia de la capacidad calorífica molar de la fase sólida con la temperatura es el de Goodman¹⁰, que de acuerdo con Green y Perry (2008) se clasifica como un método de contribución de grupos, es aplicable a compuestos orgánicos que contienen los grupos estructurales definidos y tiene una incertidumbre de 10%. Las ecuaciones son las siguientes:

$$\frac{\bar{C}_p}{J/(mol K)} = \frac{A}{1000} \left(\frac{T}{K}\right)^{0.79267} \quad (4.1 - 1)$$

$$A = \exp \left[6.7796 + \sum_{i=1}^N n_i a_i + \sum_{i=1}^N n_i^2 \beta_i \right] \quad (4.1 - 2)$$

Donde:

\bar{C}_p^S = capacidad calorífica molar del sólido; T = temperatura absoluta, K ; n_i = número de ocurrencias del grupo i –ésimo en el compuesto; a_i = contribución individual del grupo i –ésimo a la propiedad del compuesto; β_i = término de corrección no lineal para cadena y carbono aromáticos; N = número total de grupos estructurales diferentes, predefinidos por el método.

Los valores de n_i resultan de descomponer a la molécula de interés en los grupos predeterminados por este método.

4.1.2. Método de Růzicka y Domalski (MRD): capacidad calorífica de líquidos

La capacidad calorífica de los líquidos aumenta con el incremento de temperatura, si bien es posible encontrar un mínimo cerca del punto triple para muchos compuestos. Frecuentemente, la capacidad

¹⁰ Para la descripción general de este MCG consultar Green y Perry (2008), los valores de los parámetros a_i y β_i se reproducen de la tabla 2 – 349.

calorífica molar de los líquidos es correlacionada en función de la temperatura mediante ecuaciones polinomiales.

Un método que proporciona la dependencia de la capacidad calorífica molar de la fase líquida con la temperatura es el de Růzicka y Domalski¹¹, que de acuerdo con Green y Perry (2008) se clasifica como un método de contribución de grupos, es aplicable a compuestos orgánicos que contienen los grupos estructurales definidos y cuyos valores están disponibles, y tiene una incertidumbre de 4%. Las ecuaciones son las siguientes:

$$\frac{\bar{C}_p}{R} = A + B \left(\frac{T}{100 K} \right) + D \left(\frac{T}{100 K} \right)^2 \quad (4.1 - 3)$$

$$A = \sum_{i=1}^N n_i a_i \quad B = \sum_{i=1}^N n_i b_i \quad D = \sum_{i=1}^N n_i d_i \quad (4.1 - 4)$$

Donde:

\bar{C}_p^L = capacidad calorífica molar del líquido, en unidades $J/(mol K)$; R = constante universal del estado gaseoso; T = temperatura absoluta, K ; n_i = número de ocurrencias del grupo i – ésimo en el compuesto; a_i, b_i, d_i = contribución individual del grupo i – ésimo a la propiedad del compuesto; N = número total de grupos estructurales diferentes, predefinidos por el método.

Los valores de n_i resultan de descomponer a la molécula de interés en los grupos predeterminados por este método.

La expresión para la capacidad calorífica molar del líquido construida con las ecuaciones (4.1 – 3) y (4.1 – 4), puede ser usada desde el punto de fusión y hasta el punto de ebullición (Poling y col., 2001). Sin embargo, a temperaturas altas subestima el valor de esta propiedad y presenta desviaciones negativas.

4.1.3. Método de Benson (MB): entalpía de formación de gas ideal y capacidad calorífica de gas ideal

Un método que ayuda a determinar la capacidad calorífica de un gas ideal a diferentes temperaturas es el de Benson¹², que de acuerdo con Poling y col. (2001) se clasifica como un método de contribución de grupos, es aplicable a compuestos orgánicos que contienen los grupos estructurales definidos y cuyos valores están disponibles, tiene una incertidumbre de 4%. La ecuación es la siguiente:

$$\bar{C}_p^0(T) = \sum_{i=1}^N n_i \left[(\bar{C}_p^0)_i \right] (T) \quad (4.1 - 5)$$

Donde:

$\bar{C}_p^0(T)$ = capacidad calorífica molar del gas ideal a la temperatura T , en unidad de $J/(mol K)$; T = temperatura absoluta, K ; n_i = número de ocurrencias del grupo i – ésimo en el compuesto; $\left[(\bar{C}_p^0)_i \right] (T)$ = contribución del grupo i – ésimo al valor de la capacidad calorífica del gas a la temperatura

¹¹ Para la descripción general de este MCG consultar Green y Perry (2008), los valores de los parámetros a_i, b_i y d_i se reproducen de la tabla 2 – 348.

¹² Para la descripción general de este MCG consultar Poling y col. (2001), los valores de $\left[(\bar{C}_p^0)_i \right] (T)$, y $\left[(\Delta \bar{H}_f^0)_i \right]$ se reproducen de la tabla 3 – 4.

absoluta T , en unidad de $J/(mol K)$; N = número total de grupos estructurales diferentes, predefinidos por el método.

La ejecución del método arroja un valor de capacidad calorífica a la temperatura T . Si se desea construir la ecuación polinomial que muestre la funcionalidad de esta propiedad con respecto a la temperatura, debe repetirse el método las veces que sean necesarias, una vez a cada temperatura de interés. Al final se tienen varios pares ordenados de temperatura – calor específico que se correlacionan para generar la función adecuada.

Otra aplicación del método de Benson es el cálculo de la entalpía de formación de gas ideal para una sustancia. El estado de referencia que utiliza es la temperatura de 298.15 K (25 °C), y es aplicable a los compuestos orgánicos que contienen los grupos estructurales predeterminados por éste y cuyos valores están disponibles. La ecuación que se emplea es la siguiente:

$$\Delta\bar{H}_f^0(298.15 K) = \sum_{i=1}^N n_i [(\Delta\bar{H}_f^0)_i] \quad (4.1 - 6)$$

Con:

$\Delta\bar{H}_f^0(298.15 K)$ = entalpía molar de formación del gas ideal a 298.15 K, en unidad de kJ/mol ; n_i = número de ocurrencias del grupo i – ésimo en el compuesto; $[(\Delta\bar{H}_f^0)_i]$ = contribución del grupo i – ésimo al valor de la entalpía de formación del gas, en unidad de kJ/mol ; N = número total de grupos estructurales diferentes, predefinidos por el método.

Los valores de n_i resultan de descomponer a la molécula de interés en los grupos predeterminados por este método.

Este método genera una exactitud alta en los valores de las propiedades que predice en comparación con otros métodos. No obstante, la cantidad grande de grupos que utiliza lo pueden volver impráctico para ciertas aplicaciones (Poling y col., 2001).

4.1.4. Método de Joback (MJ): entalpía de vaporización de líquidos a su temperatura normal de ebullición

Como se describe en el capítulo 3, la entalpía de vaporización es la diferencia entre la entalpía del vapor saturado y la entalpía del líquido saturado, coexistiendo ambas fases a la misma temperatura y presión. Debido a que en la fase vapor las moléculas no tienen la energía de atracción que tienen en el líquido, debe suministrarse energía para que la vaporización ocurra.

La cantidad de energía por adicionar depende principalmente de la temperatura a la que la vaporización sucede, si ésta se lleva a cabo a la temperatura normal de ebullición del líquido el valor de la energía es determinado, y si la vaporización se verifica a una temperatura diferente el valor de la energía es distinto del primero; en ocasiones esta diferencia puede ser significativa.

Los valores requeridos en este proyecto para dicha propiedad, correspondiente a las diversas sustancias, son aquellos que se observan a la temperatura normal de ebullición. Uno de los MCG que está enfocado en ello es el método de Joback¹³, que emplea la siguiente expresión:

$$\Delta\bar{H}_v = 15.30 + \left[\sum_{k=1}^N n_k(hvk) \right] \times 0.004184 \quad (4.1 - 7)$$

Con, $\Delta\bar{H}_v$ = entalpía de vaporización del líquido de interés a su temperatura normal de ebullición, en unidad de kJ/mol ; n_k = número de ocurrencias del grupo k –ésimo en el compuesto; (hvk) = contribución individual del k –ésimo grupo al valor de la entalpía de vaporización del líquido, en unidad de cal/mol ; N = número total de grupos estructurales diferentes, predefinidos por el método.

Los valores de n_k resultan de descomponer a la molécula de interés en los grupos predeterminados por este método.

4.1.5. Método de Constantinou y Gani (MCG): temperatura crítica, factor acéntrico y temperatura normal de ebullición

Las propiedades del punto crítico de las sustancias son de interés porque sirven de apoyo para el cálculo de otras propiedades. Aquí la que se utiliza es la temperatura crítica únicamente. Otros parámetros de interés son el factor acéntrico y la temperatura normal de ebullición. Estas tres propiedades se estiman para este trabajo de investigación con el MCG de Constantinou y Gani¹⁴ (CG).

Este método es una buena opción para determinar las propiedades críticas, sus resultados son altamente confiables, aunque para moléculas muy pequeñas y para moléculas muy grandes Poling y col. (2001) indican que presenta errores significativos, alrededor del 10 % en promedio, especialmente las fluoradas y compuestos con anillos grandes.

Las ecuaciones que este método propone para calcular las propiedades contienen dos grupos de términos, uno llamado de primer orden indicado por k , y el otro de segundo orden identificado por j . Para una molécula con n_k grupos de primer orden y m_j grupos de segundo orden, las propiedades de interés están dadas por las ecuaciones siguientes, reproducidas de Poling y col. (2001). Si se realizan cálculos sólo con los grupos de primer orden, se asigna $W = 0$; para incluir a los grupos de segundo orden se fija $W = 1$.

Temperatura crítica, T_c , en unidad K :

$$T_c = 181.128 \ln \left[\sum_{k=1}^N n_k(tc1k) + W \sum_{j=1}^M m_j(tc2j) \right] \quad (4.1 - 8)$$

Factor acéntrico, ω , sin unidad:

¹³ Para la descripción general de este MCG consultar Poling y col. (2001), los valores de hvk se reproducen de la tabla C – 1.

¹⁴ Para la descripción general de este MCG consultar Poling y col. (2001), los valores de los parámetros individuales se reproducen de las tablas C – 2 y C – 3.

$$\omega = 0.4085 \left\{ \ln \left[\sum_{k=1}^N n_k(\omega 1k) + W \sum_{j=1}^M m_j(\omega 2j) + 1.1507 \right] \right\}^{(1/0.5050)} \quad (4.1 - 9)$$

Temperatura normal de ebullición, T_b , en unidad K :

$$T_b = 204.359 \ln \left[\sum_{k=1}^N n_k(tb1k) + W \sum_{j=1}^M m_j(tb2j) \right] \quad (4.1 - 10)$$

Con, n_k = número de repeticiones del k – *ésimo* grupo estructural de primer orden; m_j = número de repeticiones del j – *ésimo* grupo estructural de segundo orden; $(tc1k)$ = contribución individual del k – *ésimo* grupo de primer orden al valor de la temperatura crítica del compuesto, en unidad K ; $(tc2j)$ = contribución individual del j – *ésimo* grupo de segundo orden al valor de la temperatura crítica del compuesto, en unidad K ; $(\omega 1k)$ = contribución individual del k – *ésimo* grupo de primer orden al valor del factor acéntrico del compuesto, sin unidad; $(\omega 2j)$ = contribución individual del j – *ésimo* grupo de segundo orden al valor del factor acéntrico del compuesto; $(tb1k)$ = contribución individual del k – *ésimo* grupo de primer orden al valor de la temperatura normal de ebullición del compuesto, en unidad K ; $(tb2j)$ = contribución individual del j – *ésimo* grupo de segundo orden al valor de la temperatura normal de ebullición del compuesto, en unidad K .

4.2. Por Principio de estados correspondientes (PEC)

4.2.1. Ecuación tipo PEC: calor específico de líquidos

La diversidad de sustancias usadas en la industria química plantea fuertes retos para la determinación de las propiedades que se requieren para el diseño y análisis de los procesos. Sin embargo, cuando se trata de sustancias fluidas, se puede echar mano de una regla conocida como principio de estados correspondientes (PEC) para enfrentar ese desafío. Se basa fundamentalmente en las propiedades del punto crítico de las sustancias, ya sea determinadas experimentalmente o estimadas empleando métodos de contribución de grupos, como el método de Constantinou y Gani mostrado antes.

Este principio establece que ciertas variables adimensionales de todas las sustancias siguen un comportamiento muy parecido, cuando éstas (las sustancias) se someten a valores idénticos de propiedades de estado adimensionales. Las variables adimensionales aludidas son diversas, aunque los más usados son el factor de compresibilidad y el factor acéntrico, y las propiedades de estado adimensionales referidas son la presión reducida y la temperatura reducida.

El principio de estados correspondientes, propuesto por Johannes D. Van der Waals en 1873 en su tesis de doctorado, contiene dos propiedades adimensionales y se le conoce como PEC de dos parámetros; se representa de la siguiente forma:

$$Z = f(T_r, P_r) \quad (4.2 - 1)$$

Donde, Z = factor de compresibilidad de la sustancia, no tiene dimensiones; $f(T_r, P_r)$ = dependencia del factor de compresibilidad respecto de la temperatura reducida, T_r , y presión reducida, P_r , de la sustancia.

Las propiedades adimensionales, llamadas propiedades reducidas, están definidas como sigue:

$$T_r \equiv \frac{T}{T_c} \quad (4.2 - 2)$$

$$P_r \equiv \frac{P}{P_c} \quad (4.2 - 3)$$

Las propiedades contenidas en estas ecuaciones se refieren a las de la sustancia de interés: T = temperatura absoluta, K; T_c = temperatura crítica, K; P = presión absoluta, kPa; P_c = presión crítica, kPa.

Considerando estas definiciones, se observa que el PEC de dos parámetros establece que el factor de compresibilidad de un fluido se calcula a partir de sus propiedades en el punto crítico, T_c y P_c . Esto se puede realizar mediante las gráficas de Nelson y Obert, o mediante ecuaciones de estado.

Una versión modificada de este principio, propuesta para mejorar la aproximación al valor real del factor de compresibilidad, emplea tres propiedades adimensionales: las dos ya consideradas en la versión de Van der Waals, más el factor acéntrico, ω . El principio así modificado se conoce como PEC de tres parámetros, y se expresa como en seguida:

$$Z = f(T_r, P_r, \omega) \quad (4.2 - 4)$$

Indicando que el factor de compresibilidad depende de las propiedades del punto crítico, temperatura y presión, y del factor acéntrico. El cálculo se puede realizar utilizando datos de las tablas generalizadas de Lee y Kesler (1975), o mediante ecuaciones de estado.

El interés por el PEC estriba en que proporciona una ecuación que relaciona la capacidad calorífica de la fase líquida con la temperatura. La relación entre estas propiedades para la fase líquida no es tan marcada, excepto para temperaturas reducidas por encima de 0.7, donde esta dependencia es muy fuerte (Poling y col., 2001). Se pueden usar métodos de contribución de grupos o métodos de estados correspondientes para estimar la capacidad calorífica de los líquidos. Uno de los métodos de contribución de grupos se expone en la sección 4.1.2.

Una de las varias ecuaciones que se deducen a partir del PEC y que es útil para determinar el valor de la capacidad calorífica molar de un líquido es la siguiente, que es una forma renovada de la ecuación de Bondi dada por Poling y col. (2001) para mejorar la descripción del comportamiento de la fase líquida del argón, y es la que se aplica en este estudio:

$$\frac{\bar{C}_p^L - \bar{C}_p^0}{R} = 1.586 + \frac{0.49}{1 - T_r} + \omega \left[4.2775 + \frac{6.3(1 - T_r)^{1/3}}{T_r} + \frac{0.4355}{1 - T_r} \right] \quad (4.2 - 5)$$

Donde, \bar{C}_p^L = capacidad calorífica molar de la sustancia líquida; \bar{C}_p^0 = capacidad calorífica molar de gas ideal de la sustancia; R = constante universal del estado gaseoso; ω = factor acéntrico de la sustancia; T_r = temperatura reducida a la que se desea calcular el valor de la capacidad calorífica del líquido.

Debe observarse que la ecuación anterior es adimensional; esto significa que los valores de capacidad calorífica y de la constante universal deben tener unidades congruentes.

La evaluación de la ecuación (4.2 – 5) proporciona un valor de capacidad calorífica de la sustancia líquida a la temperatura T . Si se desea construir la ecuación polinomial que muestre la funcionalidad de esta propiedad con respecto a la temperatura, debe repetirse el método las veces que sean necesarias, una vez a cada temperatura de interés. Al final se tienen varios pares ordenados de temperatura – calor específico que se correlacionan para generar la función adecuada.

PARTE III
DESARROLLO DEL PROYECTO

5. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA PLANTA DE PLASTIFICANTES Y RESINAS

Se presenta en este capítulo la información general proporcionada por la Empresa fabricante de plastificantes y resinas relacionada con su planta: productos principales, equipos instalados y procesos empleados. Además, aquella reunida durante las visitas de observación y reconocimiento, considerada importantes para este proyecto.

5.1. Datos generales

La Empresa sujeto de este estudio es mexicana y fue fundada en 1975, puede considerarse que es de tamaño mediana. Actualmente su planta productora se encuentra asentada en el Municipio de Tultitlán de Mariano Escobedo, Estado de México, en los Estados Unidos Mexicanos. Durante el año 2015 produjo alrededor de 24,700 toneladas de plastificantes diversos y resinas varias. La capacidad nominal de la planta es de alrededor de 2300 toneladas mensuales, de la cual aproximadamente las tres cuartas partes, en dicho periodo, fue utilizada para fabricar dos de sus productos, siendo ambos plastificantes, uno primario y uno secundario; el resto de la capacidad se utilizó para elaborar los demás plastificantes y las resinas (ver tabla 5.5.1).

En materia de energía térmica, esta organización industrial está interesada en conocer cuál es el rendimiento de uso de este insumo dentro de sus procesos de producción en la planta, de modo que para determinarla opta por facilitar los resultados correspondientes a sus operaciones del año 2015.

5.2. Productos principales

Los principales productos de esta empresa y de su planta productora son los plastificantes y las resinas, los primeros ocupan una mayor proporción de la capacidad instalada.

Los plastificantes se clasifican en primarios y secundarios. Los primarios pueden ser monoméricos o poliméricos; los elaborados por esta organización industrial están basados en tereftalatos obtenidos a partir de ácidos policarboxílicos y alcoholes alifáticos lineales o ramificados de cadena moderadamente largas, se emplean como aditivos en el PVC y otros productos para inducir cierta flexibilidad, elasticidad o resiliencia, y suavidad, tanto en el procesamiento como en el producto final. La función de los plastificantes primarios es atenuar la intensidad de los enlaces entre moléculas del polímero de modo que se disminuya la rigidez que lo caracteriza. El plastificante secundario que se fabrica es el aceite de soya epoxidado partiendo de aceite vegetal, ácidos carboxílicos y un peróxido. El plastificante secundario confiere al producto estabilidad térmica, estabilidad a la luz y a la hidrólisis ácida.

Las resinas sintéticas son sustancias que experimentan polimerización o secado cuando son expuestas a la intemperie, similar a lo que ocurre con las resinas naturales, y las hay de diversos tipos. Las resinas fabricadas por la empresa estudiada son de tipo poliéster, empleadas como materia prima en una gran gama de aplicaciones: recubrimientos, adhesivos, barnices, pinturas, laminados, moldeo de piezas, entre otras. Se obtienen al usar anhídridos de ácido, ácidos carboxílicos y dioles como sustancias de partida.

El catálogo de productos de la empresa es amplio, cuenta con más de 30 que son vigentes. Sin embargo, no todos tienen la misma demanda en el mercado, dos de ellos tienen muy alta, uno de demanda mediana y los demás muy poca.

La denominación común de los tres productos de mayor demanda y la proporción de la producción anual de la planta que ocuparon durante el periodo de evaluación, se muestran en la tabla 5.2.1.

Tabla 5.2.1. Nombre común de los tres productos principales de la empresa y su proporción en la producción anual.

Nombre de los productos	Proporción en la producción anual, %
Tereftalato de dioctilo	52
Aceite de soya epoxidado	25
Resina poliéster	3
Total	80

Como se observa, estos tres productos representan una mayoría contundente, el 80 % de la capacidad anual de producción. La proporción para cada uno mostrado en la tabla 5.2.1 justifica la razón de elegir los procesos que los producen como esenciales para determinar el aprovechamiento de energía térmica en la planta. Así, el presente estudio se centra en el análisis de éstos y constituyen la base de los resultados logrados.

5.3. Equipos instalados

Para llevar a cabo la elaboración de sus productos, la Empresa cuenta en su planta con diversos equipos instalados, los que son de interés se describen a continuación y son mostrados en bloques en la figura 5.3.1.

Tres calentadores de aceite mineral, llamado aceite térmico, cuyas capacidades nominales son: dos de 4 millones BTU/h (horno 1 y horno 2) y uno de 8 millones BTU/h (horno 3), sumando una potencia total instalada de 16 millones BTU/h para el fluido de calefacción. El intervalo de temperatura de operación de estos equipos es entre 250 °C y 280 °C. Cada equipo pequeño cuenta con una bomba centrífuga para impulsar el fluido calefactor, y el equipo grande tiene dos bombas, una en operación y la otra en estado de espera; los tres calentadores integran el equipo de calentamiento del circuito de aceite térmico, como se presenta en la figura 5.3.2.

Una caldera para producción de vapor de agua con capacidad nominal de 60 caballos caldera (CC), aproximadamente 2 millones BTU/h. El vapor de agua se genera en condiciones de saturación a 7 kg_f/cm^2 de presión manométrica y 170 °C de temperatura. Cuenta con el equipo necesario para el tratamiento químico del agua que entra al proceso de producción de vapor, además de la bomba centrífuga que la alimenta. Ver figura 5.3.3.

El combustible que usan actualmente tanto los calentadores como la caldera, es gas natural.

Diez reactores verticales por lotes de diferentes capacidades, fabricados en acero inoxidable. Siete cuentan con camisa externa de calentamiento tipo medias cañas y serpentines helicoidales internos para enfriamiento; equipados con columna de rectificación empacada con anillos raschig, enfriador tipo dedo frío, condensador de tubos y coraza, y tanque de balance para separación de fases líquidas. Los tres restantes únicamente tienen camisa externa para enfriamiento tipo medias cañas y serpentines helicoidales internos para calentamiento. Los diez cuentan con un agitador eléctrico tipo paletas o turbina.

Tres torres de enfriamiento para el tratamiento del agua que se utiliza en los reactores para retirar el calor de desecho. El intervalo de temperatura de operación está entre 15 y 25 °C. Dos torres pequeñas tienen una bomba centrífuga cada una para el movimiento del líquido, la mayor cuenta con dos bombas, una en operación y la otra en estado de espera. Los tres equipos forman el circuito de enfriamiento de la planta.

Otros aparatos como bombas de vacío, filtros, compresor de aire, tanques de almacenamiento, subestación eléctrica con la instalación adecuada para la distribución de electricidad a los equipos usuarios, y la red de tubería propia que permite el movimiento de los fluidos, ya sean de servicios, materias primas o productos.

Sistema para el monitoreo y control básico de los procesos de reacción: válvulas neumáticas para controlar el flujo de aceite térmico hacia los reactores, indicadores digitales y registradores de las temperaturas de reacción y de la columna de separación, indicadores digitales de presión positiva y de vacío, y equipo central de registro y monitoreo de temperatura, presión de los reactores, presión del aceite térmico, integrado por pantalla y unidad central de procesamiento.

5.4. Procesos empleados

La elaboración de todos los productos se lleva a cabo mediante procesos por lotes dentro de los reactores descritos en la sección 5.3. Todos los procedimientos para la fabricación de los productos implican varias etapas, dentro de las que figuran principalmente: calentamiento, reacción química, separación, enfriamiento y deshidratación. La integración de estas etapas en la secuencia apropiada formando procesos, permite obtener los productos. Aunque no todas estas etapas están presentes en todos los procesos de fabricación, y tampoco en la misma secuencia, sí son representativas de los utilizados en la planta para lograr sus propósitos.

Si se consideran las etapas de los procedimientos productivos enumerados en el párrafo anterior, se entiende que varias de ellas necesitan energía térmica para realizarse, es decir, son etapas endotérmicas. Esta energía térmica es proporcionada en los reactores a través de la chaqueta por la circulación en su interior de aceite de calefacción cuya temperatura está entre 250 °C y 280 °C, como se ve en la figura 5.4.1, que es calentado dentro de los hornos del circuito de fluido térmico. La tabla 5.4.1 muestra las etapas de elaboración representativas de cada uno de los tres productos que requieren de la adición de energía térmica.

Por otro lado, en los mismos procesos también hay etapas en los que se debe retirar energía térmica para mantenerlas bajo control tanto por seguridad como por calidad, y que los productos, intermedios o finales, alcancen las características técnicas que le son requeridas. Esto se realiza empleando agua como medio refrigerante, la cual es enfriada en las torres que forman parte del circuito de enfriamiento descrito en la sección equipo.

Tabla 5.4.1. Etapas de producción de los principales productos relacionados con la energía térmica.

Producto	Tereftalato de dioctilo	Aceite de soya epoxidado	Resina poliéster
Etapas			
Calentamiento	Si	Sin	Si
Reacción	Si	No	Si
Destilación	Si	Sin	Sin
Deshidratación	Si	Si	Sin

Figura 5.3.1. Diagrama de bloques de equipos de procesos:
H: horno; R: reactor; GV: generador de vapor o caldera; TE: torre de enfriamiento.

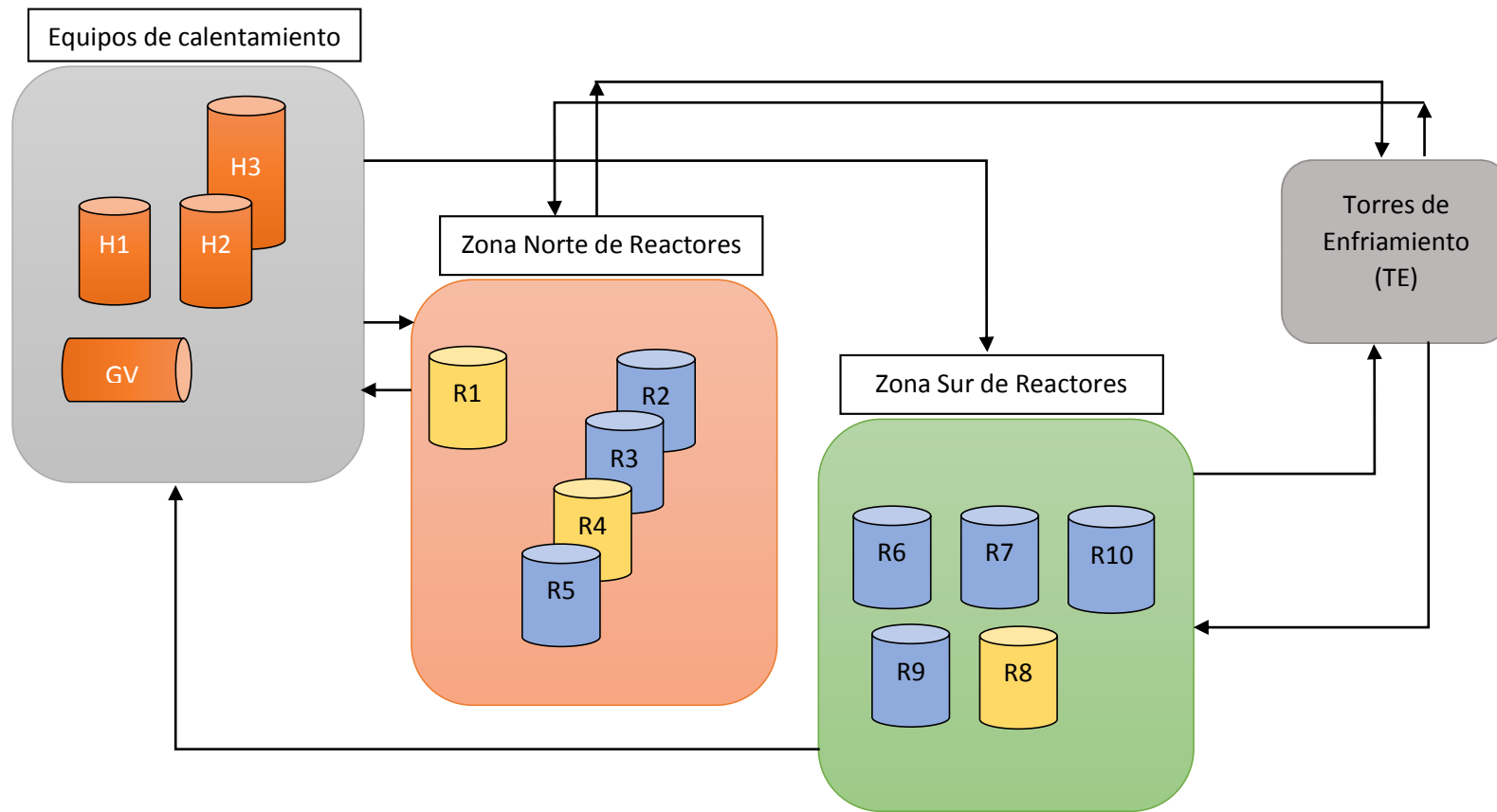


Figura 5.3.2. Calentamiento de aceite térmico y reactores usuarios.

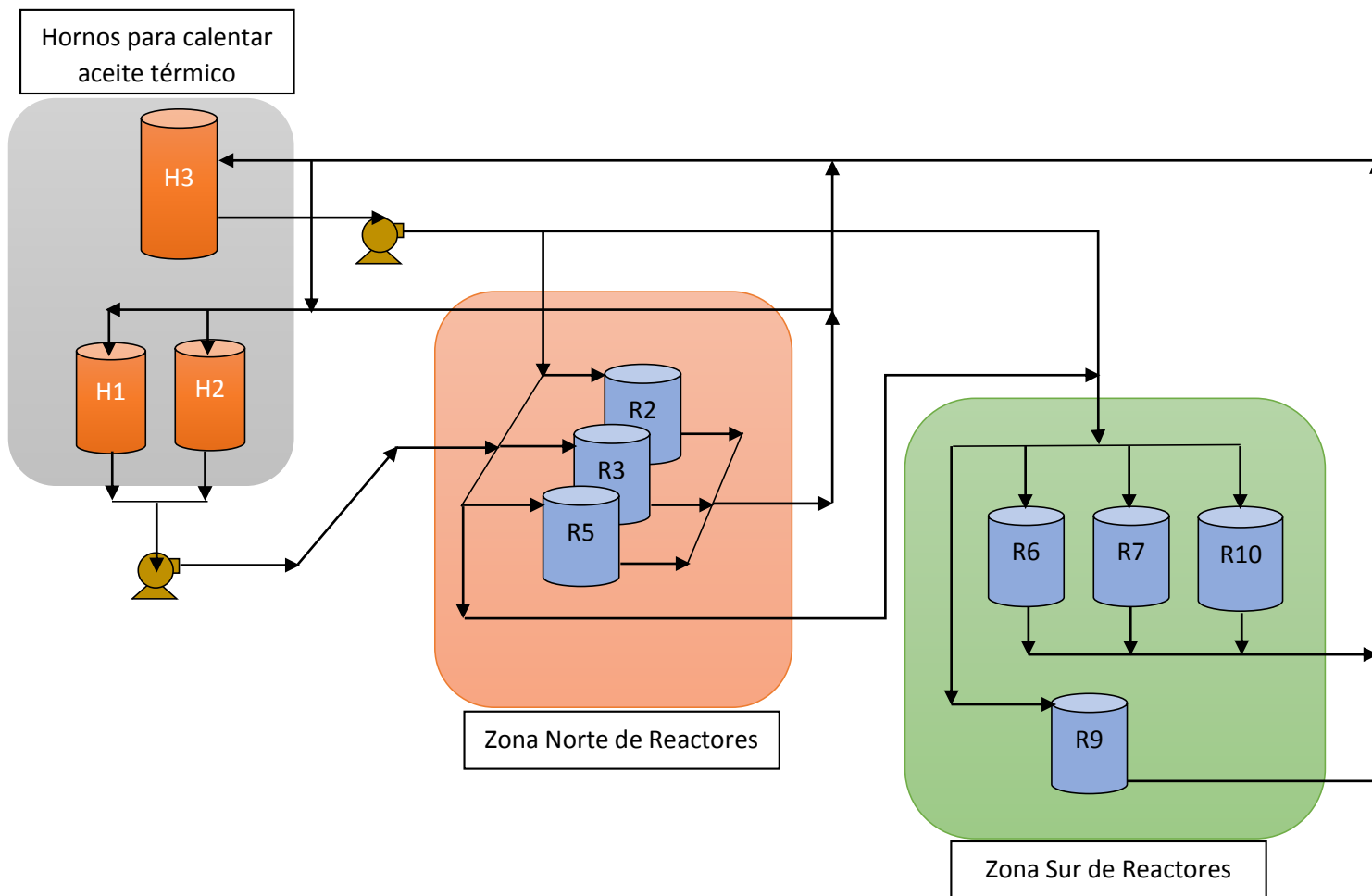


Figura 5.3.3. Generación de vapor de agua saturado y reactores usuarios.

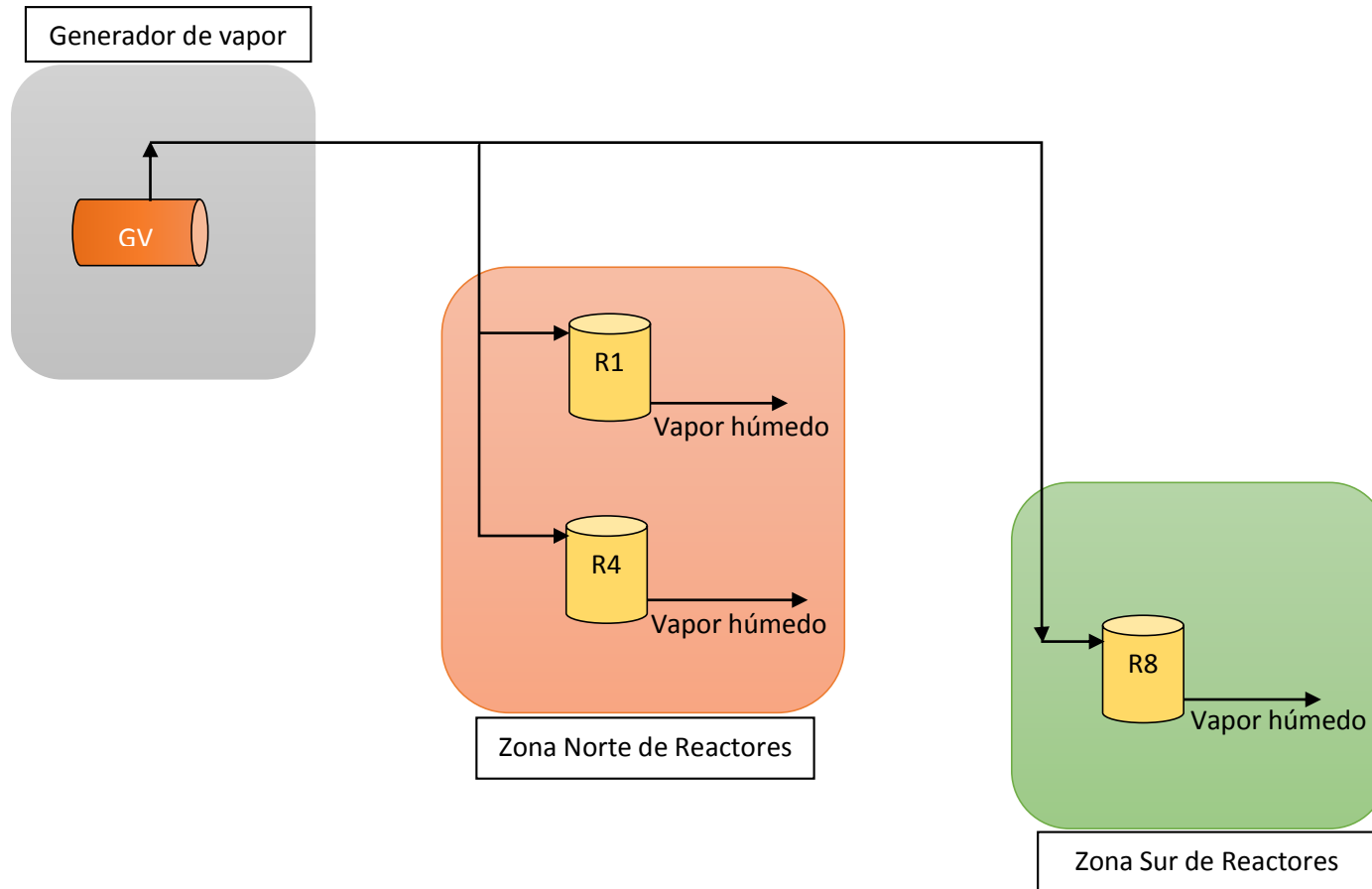


Figura 5.4.1. Circuito para el calentamiento y uso de aceite de calefacción, donde Horno representa a cualquiera de los tres hornos que lo calientan, y Reactor agrupa a los siete reactores que lo utilizan para calentar el proceso.

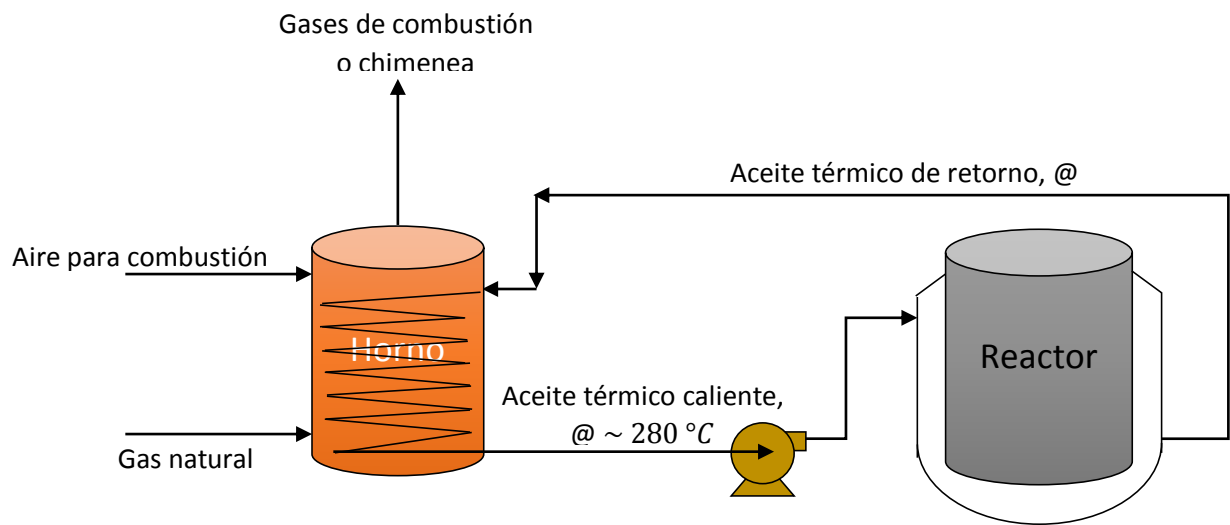
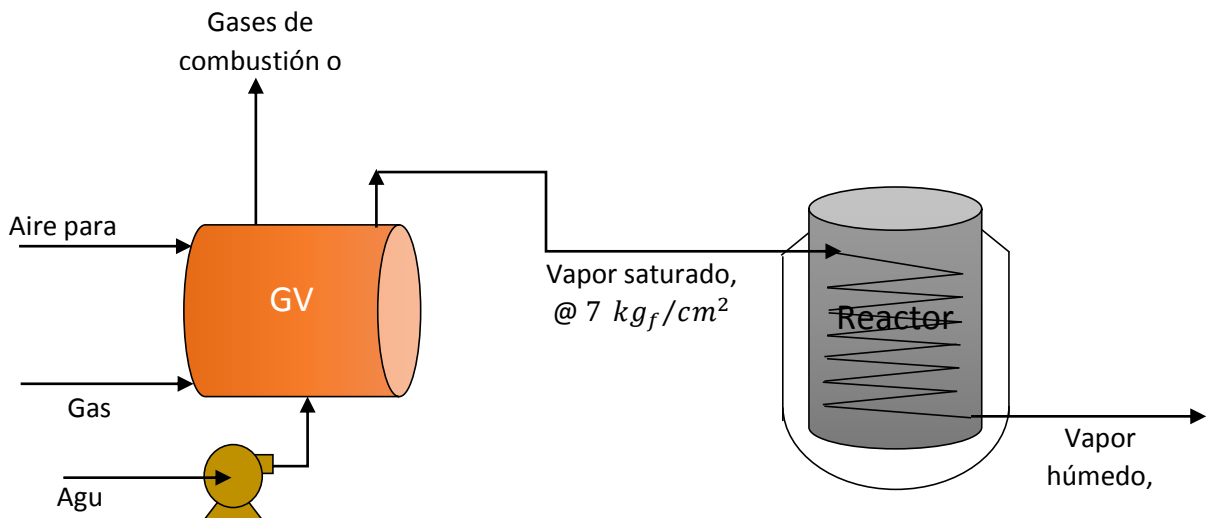


Figura 5.4.2. Proceso para la generación y uso del vapor saturado, donde GV representa a la caldera que lo produce, y Reactor agrupa a los tres reactores que lo utilizan para calentar el proceso.



En la tabla 5.4.2 se indican qué etapas de los procesos se llevan a cabo retirando energía térmica.

Tabla 5.4.2. Etapas de producción de los principales productos que requieren enfriamiento con agua.

Producto	Tereftalato de dioctilo	Aceite de soya epoxidado	Resina poliéster
Etapas			
Calentamiento	No	Sin	No
Reacción	Si	Si	Si
Destilación	Si	Sin	Sin
Deshidratación	Si	No	Sin

Al comparar las tablas 5.4.1 y 5.4.2 se observa que hay etapas en los procesos que se verifican con la adición y retiro simultáneo de energía térmica, es decir, calentar y enfriar a la vez diferentes partes de una etapa dentro de un proceso.

Una vez identificadas de esta manera las fases para la fabricación de los productos de interés, es propósito del presente análisis indagar cuánta energía térmica se adiciona o se retira en cada una con el fin de saber el gasto de energía por cada proceso de fabricación o producto elaborado.

La descripción técnica para cada proceso con el detalle requerido se realiza en el capítulo 7.

5.5. Datos de operación durante el periodo de evaluación: año 2015

Los datos proporcionados por La Empresa son los siguientes:

- Cantidades mensuales elaboradas por tipo de producto (tabla 5.5.1);
- Proporción de cada producto en la producción total (tabla 5.5.1);
- Consumo mensual de combustible por tipo de equipo (tabla 5.5.3 y 5.5.4);
- Tamaño de lote por tipo de producto y tamaño de reactor;
- Descripción de los procesos de elaboración de cada producto incluido (etapas, servicios);
- Condiciones de operación para cada etapa de los procesos;
- Temperatura promedio de salida de gases de combustión (tabla 5.5.5);
- Cantidad de exceso de aire de combustión (%) (tabla 5.5.5);
- Temperatura de suministro de gas natural y aire de combustión: T ambiente (15 °C promedio);
- Temperatura de salida de aceite térmico de hornos: ~280 °C;
- Condiciones de vapor de agua generado: vapor saturado a 7 kg_f/cm² manométrico;
- Condiciones de vapor de agua agotado: T = 135 °C y porcentaje de humedad;
- Procesos usuarios de aceite de calefacción y hornos;
- Procesos usuarios de vapor de agua y caldera.

Las tablas 5.5.1, 5.5.3, 5.5.4 y 5.5.5 contienen los datos correspondientes a la operación de la planta durante el año 2015. La primera muestra la cantidad elaborada por producto, en toneladas, y la proporción que cada uno aporta al total; las primeras filas tienen los datos para los tres productos representativos tomados como base para este estudio y que en conjunto integran la proporción anual de 80%, y en el producto nombrado “Los demás” se incluyen al resto de ellos que aportan alrededor del 20%. La segunda y tercera exhiben los volúmenes de gas natural consumido, en m³, por tipo de equipo de calentamiento, hornos y caldera. La última indica los datos de funcionamiento de estos equipos de calefacción, llamados condiciones de combustión: temperatura de entrada del aire al proceso de combustión, porcentaje de exceso de ese aire y temperatura de salida de gases de chimenea; de esta información la empresa dispone por periodos trimestrales en virtud de que así realiza la verificación de su funcionamiento, establecido por la norma oficial mexicana (NOM) 085, relacionada con equipos de combustión.

5.6. Información recabada durante la observación física en áreas de producción de la planta

Los datos reunidos al realizar las visitas de reconocimiento y observación en el área de producción son los siguientes:

- Configuración de los equipos de reacción: tanque, chaqueta, serpentín, agitador;
- Equipos complementarios de los reactores: columna de rectificación, enfriador, condensador;
- Ubicación de los equipos de calefacción: hornos para aceite con sus bombas y generador de vapor, y las tuberías de distribución;
- Salida de los gases de combustión;
- Línea de suministro de combustible y distribución;
- Sistema para el manejo de agua de enfriamiento: torres, bombas;
- Sistema de control y registro de temperatura dentro de los reactores a partir del aceite de calentamiento (monitor);
- Sistema para inspección y registro de la temperatura dentro de los reactores a partir del agua de enfriamiento (monitor);
- Sistema para inspección de vacío de los reactores;
- Seguimiento a las actividades de los procesos de elaboración de los productos elegidos;
- Lectura de temperaturas de los reactores y de las columnas;
- Lectura de temperatura del aceite térmico que sale de los hornos;

mismos que son aplicados en donde se requieren en el proceso de realización de los cálculos.

La información técnica no incluida aquí que se utiliza para la realización de los cálculos requeridos, y que está disponible en la literatura especializada, se compendia en el Apéndice. La que no se encuentra en las publicaciones pero que es indispensable para llevar a cabo este trabajo de investigación, se estima con los métodos descritos en el capítulo 4 y se desarrollan en el capítulo 6.

Tabla 5.5.1. Cantidad mensual elaborada por producto y la proporción que aporta a la producción total.

	Producto	Fabricación mensual durante el año 2015, toneladas												
		Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Total
Cantidad	Tereftalato de dioctilo	1,096.1	1,207.1	1,250.4	1,009.4	1,160.2	1,142.2	1,222.3	1,061.1	1,090.7	1,028.6	860.5	806.5	12,935.1
	Aceite de soya epoxidado	498.2	481.2	618.3	440.0	608.1	514.2	591.7	589.7	569.2	414.6	494.9	355.9	6,176.0
	Resina poliéster	60.4	20.1	20.5	32.4	69.7	35.3	44.6	59.5	82.0	90.3	70.7	84.9	670.4
	Los demás	233.6	276.6	384.5	345.1	501.9	400.5	461.5	404.4	358.6	646.2	455.3	495.3	4,963.5
	Total	1,888.3	1,984.9	2,273.8	1,826.8	2,339.9	2,092.2	2,320.1	2,114.7	2,100.5	2,179.7	1,881.4	1,742.7	24,745.0
Proporción	Tereftalato de dioctilo, A	58.0%	60.8%	55.0%	55.3%	49.6%	54.6%	52.7%	50.2%	51.9%	47.2%	45.7%	46.3%	52.3%
	Aceite de soya epoxidado, B	26.4%	24.2%	27.2%	24.1%	26.0%	24.6%	25.5%	27.9%	27.1%	19.0%	26.3%	20.4%	25.0%
	Resina poliéster, C	3.2%	1.0%	0.9%	1.8%	3.0%	1.7%	1.9%	2.8%	3.9%	4.1%	3.8%	4.9%	2.7%
	Parcial A, B, C	87.6%	86.1%	83.1%	81.1%	78.5%	80.9%	80.1%	80.9%	82.9%	70.4%	75.8%	71.6%	79.9%
	Los demás	12.4%	13.9%	16.9%	18.9%	21.5%	19.1%	19.9%	19.1%	17.1%	29.6%	24.2%	28.4%	20.1%

Tabla 5.5.2. Fabricación mensual de productos que utilizan aceite mineral como fluido de calefacción y la proporción que representan entre este grupo.

Producto	Fabricación mensual durante el año 2015, kg												
	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Total
Tereftalato de dioctilo	1,096,137	1,207,060	1,250,445	1,009,372	1,160,160	1,142,220	1,222,330	1,061,140	1,090,655	1,028,595	860,455	806,525	12,935,094
Resina poliéster	60,360	20,050	20,530	32,380	69,697	35,262	44,630	59,530	82,000	90,305	70,716	84,920	670,380
Los demás	233,641	276,592	384,549	345,060	501,918	400,535	461,466	404,373	358,584	646,193	455,293	495,331	4,963,535
Total	1,390,138	1,503,702	1,655,524	1,386,812	1,731,775	1,578,017	1,728,426	1,525,043	1,531,239	1,765,093	1,386,464	1,386,776	18,569,009
Producto	Proporción												
Tereftalato de dioctilo	78.9%	80.3%	75.5%	72.8%	67.0%	72.4%	70.7%	69.6%	71.2%	58.3%	62.1%	58.2%	69.7%
Resina poliéster	4.3%	1.3%	1.2%	2.3%	4.0%	2.2%	2.6%	3.9%	5.4%	5.1%	5.1%	6.1%	3.6%
Los demás	16.8%	18.4%	23.2%	24.9%	29.0%	25.4%	26.7%	26.5%	23.4%	36.6%	32.8%	35.7%	26.7%
Total	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

Tabla 5.5.3. Consumo mensual de gas natural por tipo de equipo y su proporción con respecto al consumo total.

	Equipo	Consumo mensual de Gas Natural durante el año 2015, m ³												
		Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Total
Cantidad	Hornos	151,888	137,451	137,518	126,472	159,658	151,441	226,895	189,942	163,922	128,763	119,478	117,738	1,811,166
	Caldera	12,758	7,107	9,086	9,560	10,329	7,556	7,830	10,417	9,735	14,531	10,687	11,819	121,415
	Total	164,646	144,558	146,604	136,032	169,987	158,997	234,725	200,359	173,657	143,294	130,165	129,557	1,932,581
Proporción	Hornos	92.3%	95.1%	93.8%	93.0%	93.9%	95.2%	96.7%	94.8%	94.4%	89.9%	91.8%	90.9%	93.7%
	Caldera	7.7%	4.9%	6.2%	7.0%	6.1%	4.8%	3.3%	5.2%	5.6%	10.1%	8.2%	9.1%	6.3%

Tabla 5.5.4. Consumo mensual de gas natural en cada equipo de calentamiento.

Equipo	Consumo mensual de Gas Natural durante el año 2015, m ³												
	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Total
Horno 1	62,783	55,964	49,888	43,983	48,163	47,006	61,221	53,285	45,572	25,425	26,815	31,111	551,216
Horno 2	25,541	28,625	22,995	17,087	28,271	19,963	36,955	32,978	35,643	27,768	26,550	28,697	331,073
Horno 3	63,564	52,862	64,635	65,402	83,224	84,472	128,719	103,679	82,707	75,570	66,113	57,930	928,877
Caldera	12,758	7,107	9,086	9,560	10,329	7,556	7,830	10,417	9,735	14,531	10,687	11,819	121,415
Total	164,646	144,558	146,604	136,032	169,987	158,997	234,725	200,359	173,657	143,294	130,165	129,557	1,932,581

Tabla 5.5.5. Principales parámetros de las condiciones de combustión de los equipos de calefacción

Mes	Horno 1			Horno 2			Horno 3			Generador de vapor		
	T aire (K)	% Exceso aire	T gases comb (K)	T aire (K)	% Exceso aire	T gases comb (K)	T aire (K)	% Exceso aire	T gases comb (K)	T aire (K)	% Exceso aire	T gases comb (K)
Marzo	288.15	17.8%	550.85	288.15	16.7%	563.65	288.15	30.0%	635.15	288.15	16.8%	512.75
Junio	288.15	44.6%	642.75	288.15	49.3%	642.75	288.15	30.0%	635.15	288.15	87.9%	545.35
Septiembre	288.15	40.9%	642.70	288.15	49.0%	631.35	288.15	32.9%	646.60	288.15	83.3%	518.90
Diciembre (promedio)	288.15	34.4%	612.10	288.15	38.3%	612.58	288.15	31.0%	638.97	288.15	62.7%	525.67
Promedio		34.4%			38.3%			31.0%			62.7%	

6. ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES QUE NO ESTÁN DISPONIBLES EN LA LITERATURA TÉCNICA

En este capítulo se determinan los datos necesarios para el desarrollo del proyecto, aquellos que en la bibliografía especializada no se encuentran disponibles. Se emplean los métodos presentados en el capítulo 4, éstos exigen especificar las sustancias involucradas en los procesos elegidos como básicos para este estudio de acuerdo con la sección 5.2, y qué propiedades son las que deben calcularse para cada una.

Las sustancias involucradas con cada uno de los procesos de interés se exhiben en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Los procesos de interés en este estudio y las sustancias involucradas.

Proceso	Tereftalato de dioctilo	Aceite de soya epoxidado	Resina poliéster
Sustancias Involucradas	1) Ácido tereftálico	1) Aceite de soya	1) Mezcla de glicoles
	2) 2 – Etilhexanol	2) Ácido fórmico	2) Anhídrido ftálico
	3) Agua	3) Peróxido de hidrógeno	3) Ácido tereftálico

6.1. Identificación de las propiedades faltantes

6.1.1. Proceso Tereftalato de dioctilo

Para la sustancia (1) se determinan el calor específico de gas ideal y el calor específico de fase sólida. Para la sustancia (2) se evalúa el calor específico de fase líquida. Para el tereftalato de dioctilo, se estiman las siguientes propiedades: entalpía de formación y calor específico, ambos de gas ideal; temperatura normal de ebullición, temperatura crítica, factor acéntrico; entalpía de vaporización; y, calor específico de líquido. Para la reacción de obtención del tereftalato de dioctilo se realiza aquí la estimación correspondiente de la cantidad de entalpía involucrada.

6.1.2. Proceso Aceite de soya epoxidado

Para el aceite de soya epoxidado se estima la expresión del calor específico de líquido en función de la temperatura. Para la reacción de epoxidación se realiza la corrección por temperatura del valor de entalpía de reacción.

6.1.3. Proceso Resina poliéster

Para la mayoría de las sustancias incluidas en este proceso la publicación de propiedades termodinámicas y de reacción es parcial, las faltantes se calculan aquí; incluso todas estas propiedades de algunos de los productos intermedios y productos finales se deben determinar específicamente para este trabajo porque en la bibliografía consultada no se halla. Se realiza la estimación de las entalpías de reacción, se identifican nueve y no una como en los dos procesos anteriores.

6.2. Secuencia para estimación de propiedades mediante métodos de contribución de grupos (MCG)

Para determinar cualquier propiedad de interés empleando un MCG, se procede como sigue:

- 1) identificar a la molécula de la especie química en cuestión;

- 2) reconocer en ella los grupos estructurales de átomos que el MCG emplea para el cálculo de la propiedad y descomponerla de acuerdo con ello;
- 3) establecer la frecuencia (número de repeticiones) con la que cada grupo de átomos participa en la molécula;
- 4) para cada grupo de átomos en que se descompone la molécula, consultar en la literatura publicada al respecto el valor numérico de su contribución a la propiedad de interés;
- 5) evaluar la propiedad resolviendo la ecuación que el método señala.

6.3. Secuencia para estimación de la expresión de calor específico de líquido en función de la temperatura por el método de Principio de Estados Correspondientes (PEC)

Para algunas de las especies químicas se aplica el método de PEC para determinar la expresión del calor específico de la fase líquida en función de la temperatura. Se ejecuta la secuencia descrita en seguida:

- 1) recabar los valores de las propiedades de la sustancia de interés: expresión del calor específico de gas ideal como dependiente de la temperatura, temperatura crítica, factor acéntrico; éstas pueden ser estimadas o reproducidas de la literatura;
- 2) elegir el intervalo de temperatura absoluta para el que interesan los valores del calor específico de líquido;
- 3) dividir este intervalo en intervalos más pequeños;
- 4) para cada pequeña división de temperatura determinar la temperatura reducida, también el calor específico de gas ideal mediante la expresión adecuada establecida en el inciso (1);
- 5) con estos resultados calcular el valor del calor específico de líquido para cada temperatura reducida aplicando la ecuación (4.2 – 5) y el valor de la constante $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$;
- 6) los resultados del inciso (5) muestran que para cada temperatura dentro del intervalo establecido en el inciso (2) hay un valor de calor específico de fase líquida; construir una correlación entre ambos conjuntos de datos de manera que la expresión resultante reproduzca adecuadamente los valores del calor específico de líquido en función de la temperatura.

Se repite la secuencia tantas veces como número de intervalos en que se divida el intervalo de temperaturas de interés elegido en el inciso (2).

Se expone en forma detallada la estimación de las propiedades faltantes para las sustancias participantes en el proceso tereftalato de dioctilo, de acuerdo con la identificación realizada en la sección 6.1.1. Para los procesos aceite de soya epoxidado y resina poliéster únicamente se muestran los resultados, después de proceder en forma similar al anterior y tomando en cuenta la identificación de las propiedades faltantes de las secciones 6.1.2 y 6.1.3, respectivamente.

6.4. Proceso Tereftalato de dioctilo

6.4.1. Ácido tereftálico (ATF)

6.4.1.1. Calor específico de gas ideal en función de la temperatura

Green y Perry (2008)¹⁵ reportan la siguiente expresión que demuestra cómo se comporta el calor específico de gas ideal del ácido tereftálico en términos de la temperatura:

¹⁵ Tabla 2 – 156, p. 2 – 181.

$$\bar{C}_p^0 = 94500 + 252600 \left[\frac{829/T}{\sinh(829/T)} \right]^2 + 50000 \left[\frac{2010/T}{\cosh(2010/T)} \right]^2 \quad (6.4 - 1)$$

Donde, T = temperatura absoluta, en K ; \bar{C}_p^0 = calor específico de gas ideal expresado en $J/(kmol K)$.

Para homogeneizar la forma de las expresiones para este tipo de propiedad, se realiza un ajuste de la ecuación (6.4 - 1) y se genera el siguiente polinomio, válido para el intervalo de temperatura de la aplicación real:

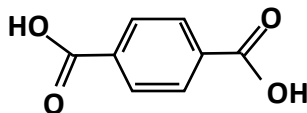
$$\bar{C}_p^0 = 84301 - 241.02T + 1.7088T^2 - 0.0015T^3 \quad (6.4 - 2)$$

Con las propiedades en las mismas unidades dadas para la ecuación (6.4 - 1). Los resultados que ambas ecuaciones arrojan son muy parecidos. En las siguientes secciones donde se requiere saber el valor de calor específico de gas ideal para el ácido tereftálico se emplea la ecuación (6.4 - 2).

6.4.1.2. Calor específico del sólido en función de la temperatura

Se utiliza el método de contribución de grupos de Goodman expuesto en la sección 4.1.1 para formar la ecuación que muestre el comportamiento del calor específico en función de la temperatura de esta sustancia en su fase sólida. Se aplica de la secuencia descrita en la sección 6.2. La estructura molecular del ácido tereftálico se presenta en la figura 6.4.1.

Figura 6.4.1. Estructura molecular del ácido tereftálico.



En términos del método Goodman consultado en Green y Perry (2008)¹⁶, los grupos de átomos que constituyen esta molécula y contribuyen al valor de su calor específico se muestran en la tabla 6.4.1.

Tabla 6.4.1. Grupos de átomos que integran la estructura molecular del ácido tereftálico, método Goodman.

Grupo i	Significado
Ar - CH =	Carbono aromático unido a átomo de hidrógeno
Ar > C =	Carbono aromático unido a átomo diferente al hidrógeno
- COOH	Grupo ácido carboxílico

La tabla 6.4.2 indica cuántas veces ocurre cada grupo en la molécula; las contribuciones individuales y las correcciones no lineales son reproducidas de Green y Perry (2008). Además, se muestran los productos y sumas que se necesitan para sustituirlos en la ecuación (4.1 - 2), y con el resultado construir la expresión requerida a partir de la ecuación (4.1 - 1).

Así, el valor de $A = 1901.75$, lo que produce la ecuación (6.4 -3) para el calor específico del ácido tereftálico sólido en función de la temperatura absoluta:

¹⁶ Tabla 2 - 349, p. 2 - 498.

Tabla 6.4.2. Datos para usarse en la ecuación (4.1 – 2).

Grupo i	Frecuencia, n_i	a_i	$n_i a_i$	β_i	$n_i^2 \beta_i$
Ar – CH =	4	0.082478	0.329912	**	**
Ar > C =	2	0.012958	0.025916	**	**
– COOH	2	0.21019	0.42038	**	**
Ar – CH =	4	**	**	-0.00033	-0.00528
		$\sum n_i a_i =$	0.776208	$\sum n_i^2 \beta_i =$	-0.00528

$$\bar{C}_p = 1.90175T^{0.79267} \quad [=] J/(mol K) \quad (6.4 - 3)$$

Esta es la expresión buscada y que se puede utilizar en las siguientes secciones para la determinación de otras propiedades. Sin embargo, para homogeneizar la forma de las expresiones para este tipo de propiedad como en el caso del calor específico de gas ideal, se realiza un ajuste de la ecuación (6.4 – 3) y se genera el siguiente polinomio, válido para el intervalo de temperatura de la aplicación real:

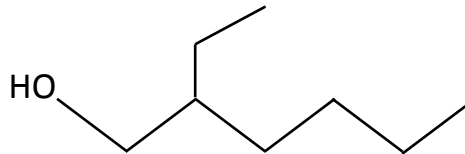
$$\bar{C}_p^S = 42.199 + 0.4428T \quad (6.4 - 4)$$

Con las propiedades en las mismas unidades dadas para la ecuación (6.4 – 3). Los resultados que ambas ecuaciones generan son iguales. En las siguientes secciones donde se requiere saber el valor de calor específico del sólido para el ácido tereftálico se emplea la ecuación (6.4 – 4).

6.4.2. 2 – Etilhexanol: calor específico del líquido en función de la temperatura

Se recurre el método de contribución de grupos de Růzicka y Domalski (RD), presentado en la sección 4.1.2, para formar la ecuación que muestre el comportamiento del calor específico con la temperatura de esta sustancia en su fase líquida. Se ejecuta la secuencia explicada en la sección 6.2. La estructura molecular del 2 – etilhexanol se presenta en la figura 6.4.2.

Figura 6.42. Estructura molecular del 2 – etilhexanol.



Conforme al método RD, consultado en Green y Perry (2008)¹⁷, los grupos de átomos que constituyen esta molécula y que contribuyen al valor de su calor específico se muestran en la tabla 6.4.3.

La tabla 6.4.4 indica cuántas veces ocurre cada grupo en la molécula así como sus contribuciones individuales a_i, b_i, c_i , requeridos en las ecuaciones (4. 1 – 4), estas últimas reproducidas de Green y Perry (2008), y dependen de la estructura molecular de la sustancia.

Al realizar los productos y sumas indicadas en las ecuaciones (4.1 – 4) se obtienen los siguientes valores:

$$A = \sum_{i=1}^N n_i a_i = 32.86213 \quad B = \sum_{i=1}^N n_i b_i = -8.64106 \quad D = \sum_{i=1}^N n_i d_i = 3.17459$$

¹⁷ Tabla 2 – 348, p. 2 – 496.

Tabla 6.4.3. Grupos de átomos que forman la estructura molecular de 2 – etilhexanol, método Ruzicka – Domalski.

Grupo i	Significado
C – (3H, C)	Carbono unido a tres átomos de hidrógeno y uno de carbono
C – (2H, 2C)	Carbono unido a dos átomos de hidrógeno y dos de carbono
C – (H, 3C)	Carbono unido a un átomo de hidrógeno y tres de carbono
C – (2H, C, O)	Carbono unido a dos átomos de hidrógeno, uno de carbono y uno de oxígeno
O – (H, C)	Oxígeno unido a un átomo de hidrógeno y uno de carbono

Tabla 6.4.4. Valores para usarse en la ecuación 4.1 – 4.

Grupo i	Frecuencia, n_i	a_i	b_i	d_i
C – (3H, C)	2	3.8452	-0.33997	0.19489
C – (2H, 2C)	4	2.7972	-0.054967	0.10679
C – (H, 3C)	1	-0.42867	0.93805	0.0029498
C – (2H, C, O)	1	1.4596	1.4657	-0.2714
O – (H, C)	1	12.952	-10.145	2.6261

Utilizando estos valores en la ecuación (4.1 – 3) junto con el de la constante R , y realizando las simplificaciones pertinentes se llega a la siguiente ecuación para el calor específico del 2 – etilhexanol líquido en función de la temperatura absoluta:

$$\bar{C}_p^L = 273.21575 - 0.71842T + 0.00264T^2 \quad [=] J/(mol K) \quad (6.4 - 5)$$

Esta es la expresión buscada y se utiliza en las siguientes secciones para la determinación de otras propiedades.

6.4.3. Tereftalato de dioctilo (DOTP)

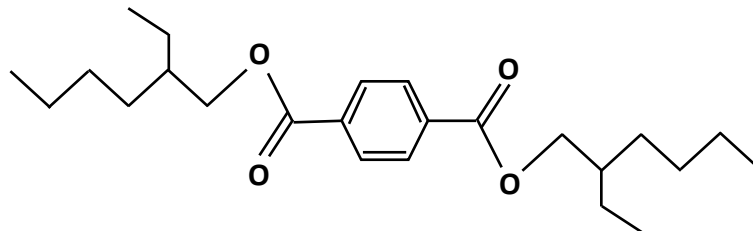
Esta sustancia es uno de los productos que se fabrican en la planta. Al buscar en la literatura científica datos relacionados con las propiedades termodinámicas que aquí interesan se concluye que no están disponibles, salvo su temperatura normal de ebullición contenida en publicaciones comerciales y otras que no son útiles para los propósitos perseguidos. Por lo tanto, se toma la alternativa de estimarlos.

Las propiedades de interés para este desarrollo son: entalpía de formación y calor específico ambos como gas ideal, temperatura normal de ebullición, temperatura crítica, factor acéntrico, entalpía de vaporización y calor específico para líquido. Cada una de estas se estima como se describe en seguida utilizando los métodos indicados en el capítulo 4.

6.4.3.1. Entalpía de formación y calor específico de gas ideal

Para determinar estas propiedades se utiliza el método de contribución de grupos de Benson y es indispensable saber la estructura molecular de la sustancia, esta se muestra en la figura 6.4.3. Se aplica la secuencia establecida en la sección 6.2.

Figura 6.4.3. Estructura molecular del tereftalato de dioctilo.



De acuerdo con el método Benson, consultado en Poling, Prausnitz y O'Connell (2001)¹⁸, esta sustancia la conforman los grupos de átomos presentados en la tabla 6.4.5.

Tabla 6.4.5. Grupos de átomos que forman la molécula de tereftalato de dioctilo, método Benson.

Grupo <i>i</i>	Significado
CH ₃ — (C)	Grupo metilo enlazado a un átomo de carbono
CH ₂ — (2C)	Grupo metilideno unido a dos átomos de carbono
CH ₂ — (C, O)	Grupo metilideno unido a un átomo de carbono y uno de oxígeno
CH — (3C)	Grupo metilidino unido a tres átomos de carbono
O — (C, CO)	Átomo de oxígeno unido a uno de carbono y a un grupo carbonilo
CO — (O, Cb)	Grupo carbonilo unido a un átomo de oxígeno y un carbono bencénico
Cb — (CO)	Carbono bencénico unido a un grupo carbonilo
Cb — (Cb)	Unión formada por dos átomos de carbono bencénicos
CbH	Carbono bencénico unido a un átomo de hidrógeno

El valor que cada grupo de átomos aporta al valor de la propiedad de la sustancia junto con la cantidad de veces que ocurre en la molécula, están dados en la tabla 6.4.6, reproducidos de la referencia citada. Se muestran valores tanto para la entalpía de formación como para el calor específico.

Las expresiones que establece este método para calcular la entalpía de formación y el calor específico de gas ideal son la ecuaciones (4.1 – 6 y (4.1 – 5), respectivamente. Al sustituir los valores en la ecuación (4.1 – 6) se halla el valor de la entalpía de formación de gas ideal a 298.15 K, que es: -839.73 kJ/mol .

El uso de los valores de la tabla 6.4.6 sobre la ecuación (4.1 – 5) produce los siguientes resultados:

Temperatura	\bar{C}_p^0	Temperatura	\bar{C}_p^0
<i>K</i>	<i>J/(mol K)</i>	<i>K</i>	<i>J/(mol K)</i>
298.15	569.36	500	878.14
400	732.92	600	994.44

que se ajustan a un polinomio para obtener la expresión que muestre la variación del calor específico del tereftalato de dioctilo con respecto a la temperatura:

$$\bar{C}_p^0(T) = -49.313 + 2.4007T - 0.0011T^2 \quad (6.4 - 6)$$

Esta función es válida para el intervalo de temperatura mostrado, y se emplea más adelante para determinar otras propiedades requeridas en el análisis.

¹⁸ Tablas 3 – 3 y 3 – 4, pp. 3.14 a 3.39

Tabla 6.4.6. Valor que cada grupo de átomos aporta al valor de las propiedades.

Grupo <i>i</i>	Frecuencia, n_i	$\Delta\bar{H}_f^0 @ T$	$\bar{C}_p^0 @ T$	$\bar{C}_p^0 @ T$	$\bar{C}_p^0 @ T$	$\bar{C}_p^0 @ T$
		298.15 K	298.15 K	400 K	500 K	600 K
		<i>kJ/mol</i>	<i>J/(mol K)</i>	<i>J/(mol K)</i>	<i>J/(mol K)</i>	<i>J/(mol K)</i>
CH ₃ — (C)	4	-42.19	25.91	32.82	39.35	45.17
CH ₂ — (2C)	8	-20.64	23.02	29.09	34.53	39.14
CH ₂ — (C, O)	2	-33.91	20.89	28.67	34.74	39.47
CH — (3C)	2	-7.95	19	25.12	30.01	33.7
O — (C, CO)	2	-180.41	11.64	15.86	18.33	19.8
CO — (O, Cb)	2	-136.045	9.13	11.51	16.66	21.06
Cb — (CO)	2	15.49	11.18	13.14	15.4	17.37
Cb — (Cb)	6	20.76	13.94	17.66	20.47	22.06
CbH	4	13.81	13.56	18.59	22.85	26.37
		$\sum n_i(\Delta\bar{H}_f^0)_i$	$\sum n_i[\bar{C}_p^0(T)]_i$			
		-839.73	569.36	732.92	878.14	994.44

6.4.3.2. Temperatura normal de ebullición, temperatura crítica y factor acéntrico

Estas propiedades se estiman aplicando el método de Constantinou y Gani mostrado en la sección 4.1.5. La aplicación de la secuencia establecida en la sección 6.2 ofrece los resultados que se indican enseguida.

En la tabla 6.4.7 se indican los grupos de átomos que constituyen la molécula de tereftalato de dioctilo según este MCG (Poling y col., 2001)¹⁹, de acuerdo con la figura 6.4.3.

Tabla 6.4.7. Grupos que integran la molécula de tereftalato de dioctilo, método de Constantinou/Gani.

Grupo	Significado
<i>k</i>	De primer orden
CH ₃ (1)	Grupo metilo unido a un grupo de átomos
CH ₂ (2)	Grupo metilideno enlazado a dos grupos de átomos
CH (3)	Grupo metilidino unido a tres grupos de átomos
CH ₂ O (2)	Grupo metilideno enlazado a un átomo de oxígeno, en conjunto se unen a dos grupos de átomos
COO (2)	Grupo éster enlazado a otros dos grupos
AC (3)	Carbono aromático unido a tres grupos de átomos
ACH (2)	Carbono aromático unido a un átomo de hidrógeno y a otros dos grupos
<i>j</i>	De segundo orden
ACCOO	Carbono aromático unido a un grupo éster

La frecuencia de cada grupo así como los valores con que cada uno contribuye a los de las propiedades de interés se indican sobre la tabla 6.4.8, estas últimas reproducidas de la referencia citada.

¹⁹ Tablas C – 2 a C – 4; pp. C.6 a C.11.

Tabla 6.4.8. Valor que cada grupo aporta a la propiedad de interés.

Grupo k	Frecuencia, n_k	t_{b1k}	t_{c1k}	ω_{1k}
		K	K	
CH ₃ (1)	4	0.8894	1.6781	0.296
CH ₂ (2)	8	0.9225	3.492	0.147
CH (3)	2	0.6033	4.033	-0.071
CH ₂ O (2)	2	1.6249	6.0723	0.218
COO (2)	2	2.6446	12.1084	0
AC (3)	2	1.6254	14.6409	0.334
ACH (2)	4	0.9297	3.7337	0.027
		27.6528	123.2924	3.43
Grupo j	Frecuencia, m_j	t_{b2j}	t_{c2j}	ω_{2j}
		K	K	
ACCOO	2	0.0835	-3.4235	0
		0.167	-6.847	0

Al realizar las operaciones indicadas por las ecuaciones (4.1 – 8) a (4.1 – 10) se obtienen los siguientes valores:

$$\sum_{k=1}^{N_k} n_k(t_{b1k}) = 27.6528 \qquad \sum_{j=1}^{M_j} m_j(t_{b2j}) = 0.167$$

$$\sum_{k=1}^{N_k} n_k(t_{c1k}) = 123.2924 \qquad \sum_{j=1}^{M_j} m_j(t_{c2j}) = -6.847$$

$$\sum_{k=1}^{N_k} n_k(\omega_{1k}) = 3.43 \qquad \sum_{j=1}^{M_j} m_j(\omega_{2j}) = 0$$

Sustituyendo estos resultados en las ecuaciones correspondientes y realizando las operaciones indicadas, se producen los valores buscados para las propiedades del tereftalato de dioctilo:

temperatura normal de ebullición $T_b = 679.65 \text{ K}$

temperatura crítica $T_c = 861.70 \text{ K}$

factor acéntrico $\omega = 0.938$

Dichos valores se emplean en las siguientes secciones para determinar otras propiedades.

6.4.3.3. Entalpía de vaporización a la temperatura normal de ebullición

La aplicación de la secuencia establecida en la sección 6.2 para estimar esta propiedad con el MCG de Joback (Poling y col., 2001)²⁰ produce los siguientes resultados.. La tabla 6.4.9 indica cuáles son los grupos

²⁰ Tabla C – 1, pp. C.2 y C.3.

de átomos que conforman la molécula del tereftalato de dioctilo de acuerdo con este método y la figura 6.4.3.

Tabla 6.4.9. Grupos de átomos de la molécula de tereftalato de dioctilo, método de Joback.

Grupo k	Significado
CH ₃ (1)	Grupo metilo enlazado a un grupo diferente de átomos
CH ₂ (2)	Grupo metilideno unido a dos grupos de átomos
CH (3)	Grupo metilidino enlazados a tres grupos de átomos
COO (2)	Grupo éster enlazado a otros dos grupos
=CH (ds) (2)	Carbono aromático unido a un átomo de hidrógeno y a dos grupos más
=C(ds) (3)	Carbono aromático enlazado a tres grupos de átomos

En la tabla 6.4.10 se indican la cantidad de cada grupo y los valores que aportan a la propiedad de la sustancia, tomados de la referencia citada.

La expresión que establece este método para calcular la entalpía de vaporización se muestra en la sección 4.1.4.

Tabla 6.4.10. Valores de entalpía de vaporización por grupo, método de Joback.

Grupo k	Frecuencia, n_k	h_{vk}	h_{vk}
		<i>cal/mol</i>	<i>kJ/mol</i>
CH ₃ (1)	4	567	2.372328
CH ₂ (2)	10	532	2.225888
CH (3)	2	404	1.690336
COO (2)	2	2302	9.631568
=CH (ds) (2)	4	608	2.543872
=C(ds) (3)	2	731	3.058504

Multiplicando las celdas sobre una misma fila y realizando la suma entre los productos resultantes se produce el valor del término de sumatoria de la ecuación (4.1 – 7):

$$\sum_{k=1}^{N_k} n_k(h_{vk}) = 16894$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (4.1 – 7) y realizando las operaciones restantes se llega al siguiente valor de la entalpía de vaporización del tereftalato de dioctilo, y es empleado más adelante:

$$\Delta H_v = 85.985 \text{ kJ/mol}$$

6.4.3.4. Calor específico del líquido en función de la temperatura

Se recurre al método del Principio de Estados Correspondientes (PEC) para estimar el calor específico del tereftalato de dioctilo líquido. Se aplica la secuencia explicada en la sección 6.3 cuyos resultados se exhiben en la tabla 6.4.11. El intervalo de temperaturas utilizado va de la temperatura ambiente (288.25 K) a la temperatura máxima para la que la expresión del calor específico del gas ideal elegida es aplicable (600 K),

que se toma de la sección 6.4.3.1. Puede cambiarse el límite superior de este intervalo por el de la temperatura máxima del proceso que ronda los 520 K, los resultados son muy parecidos.

Tabla 6.4.11. Resultados de la ejecución de la secuencia de la sección 6.3 para determinar la expresión del calor específico del tereftalato de dioctilo líquido en función de la temperatura.

T	\bar{C}_p^0	T_r	$1 - T_r$	\bar{C}_p^L PEC
K	$J/(mol K)$			(Ec. 4.2 – 5)
288.15	551.12	0.334	0.666	737.21
298.15	568.67	0.346	0.654	749.94
300.15	572.16	0.348	0.652	752.50
325.15	614.98	0.377	0.623	784.75
350.15	656.43	0.406	0.594	817.21
375.15	696.50	0.435	0.565	849.58
400.15	735.20	0.464	0.536	881.64
425.15	772.52	0.493	0.507	913.22
450.15	808.46	0.522	0.478	944.20
475.15	843.04	0.551	0.449	974.47
500.15	876.23	0.580	0.420	1003.98
525.15	908.05	0.609	0.391	1032.68
550.15	938.50	0.638	0.362	1060.56
575.15	967.57	0.667	0.333	1087.60
600.15	995.27	0.696	0.304	1113.86

La correlación entre los valores de la primera y última columnas produce la ecuación (6.4 – 7), que relaciona el calor específico de tereftalato de dioctilo líquido con la temperatura, y se usa en secciones subsiguientes para el cálculo de otras propiedades:

$$\bar{C}_p^L = 389.22 + 1.2216T \quad [=] J/(mol K) \quad (6.4 - 7)$$

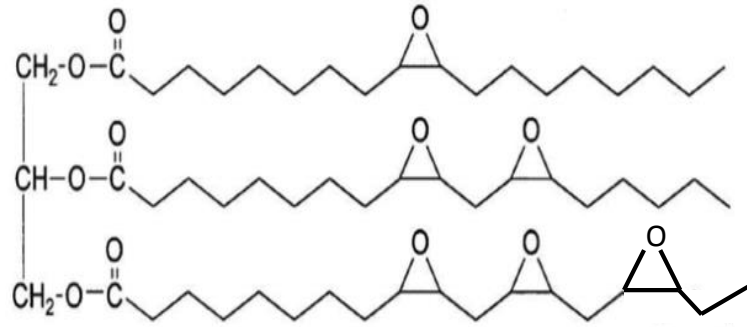
6.5. Proceso Aceite de soya epoxidado (ESBO)

6.5.1. Calor específico del líquido

Para estimar esta propiedad se recurre al método de PEC. Morad y col. (2000), recomiendan su aplicación para trialglíceroles. Aunque el aceite epoxidado de soya no es, precisamente, un compuesto de este tipo, por su estructura molecular y similitud con los trialglíceroles se supone que sus propiedades pueden calcularse considerándolo como tal.

Aun cuando la composición química del aceite de soya indica que contiene cantidades pequeñas de ácidos grasos saturados palmítico y esteárico, los más abundantes son los insaturados: linoleico, oleico y linoléico, en este orden desciende la proporción (entre los tres suman 82 % a 85 %). En los sitios no saturados de estos ácidos es donde se lleva a cabo la reacción de epoxidación para formar el aceite de soya epoxidado. La estructura molecular de este líquido que sirve de modelo para los propósitos de cálculo aquí realizados se muestra en la figura 6.5.1, despreciando la participación de los ácidos saturados.

Figura 6.5.1. Estructura modelo para el aceite de soya epoxidado.



La determinación del calor específico de líquidos con el método de PEC exige conocer tres propiedades de la sustancia de interés, como lo establece la secuencia presentada en la sección 6.3: calor específico de gas ideal, temperatura crítica y factor acéntrico. Se emplean MCG para estimar estas propiedades individuales de cada ácido graso: el de Benson para el calor específico de gas ideal y el de Constantinou y Gani para la temperatura crítica y el factor acéntrico. Para cada uno se aplica la secuencia establecida en la sección 6.2. Las tablas consultadas para determinar la contribución de los grupos que forman la molécula a las propiedades de interés, son las mismas que se citan en la aplicación de cada método en la sección 6.4.

El procedimiento empleado es el sugerido por Morad y col. (2000), que hacen notar que se cuantifica el calor específico de líquido de cada ácido graso por separado, o su similar epoxidado en este caso, y en seguida se suman estos valores individuales para evaluar el que corresponde al triglicérido. Los resultados están contenidos en la tabla 6.5.1, de donde se obtiene la siguiente ecuación que muestra la dependencia del calor específico del aceite de soya epoxidado líquido con la temperatura:

$$\bar{C}_p^L = 1374.2 + 2.4772T \quad [=] J/(mol K) \quad (6.5 - 4)$$

Y es la expresión buscada para los propósitos de este proyecto.

6.6. Proceso Resina poliéster

Se estiman algunas propiedades de los glicoles y del anhídrido ftálico, que son materias primas de este proceso. También son utilizados los MCG expuestos en el capítulo 4 y los procedimientos establecidos en las secciones 6.2 y 6.3. Los resultados son presentados en la tabla 6.6.1

La resina poliéster, producto principal de este proceso, es una mezcla de compuestos que resulta de la reacción entre los glicoles (MEG, DEG, TEG), el anhídrido ftálico (AF) y el ácido tereftálico (ATF). Se asume, para simplificar el análisis y limitar el número de propiedades por calcular, que sólo hay tres compuestos intermedios y que la mezcla final contiene seis productos. Para cada uno se estiman siete propiedades que son las que interesan para cálculos posteriores: entalpía de formación y calor específico ambos como gas ideal, temperatura normal de ebullición, temperatura crítica, factor acéntrico, entalpía de vaporización y calor específico de líquido. Los métodos a utilizar son: Benson para las dos primeras propiedades, Constantinou y Gani para la tercera, cuarta y quinta propiedades, Joback para la sexta, y el principio de estados correspondientes para la última; métodos expuestos en el capítulo 4.

Para estimar las primeras seis propiedades de cada sustancia, mencionadas en el párrafo anterior, se aplica la secuencia explicada en la sección 6.2, y para la última se sigue el procedimiento expuesto en la sección 6.3, tal como se demuestra en la sección 6.4 para ambas.

Tabla 6.5.1. Resultados de la aplicación de las secuencias de las secciones 6.2 y 6.3 para el cálculo de las propiedades de los ácidos grasos epoxidados que conforman al aceite de soya epoxidado.

Ácido graso epoxidado	Calor específico de gas ideal $J/(mol K)$	T_c (K)	ω	Calor específico de líquido $J/(mol K)$
Linoleico	$\bar{C}_p^0 = 126.92 + 1.1636T$	784.58	1.384	$\bar{C}_p^L = 474.26 + 0.7914T$ (6.5 - 1)
Oleico	$\bar{C}_p^0 = 3.6041 + 1.7835T - 8 \times 10^{-4}T^2$	783.24	1.139	$\bar{C}_p^L = 408.0 + 0.86T$ (6.5 - 2)
Linolénico	$\bar{C}_p^0 = -42.49 + 2.0851T - 0.0011T^2$	790.60	1.483	$\bar{C}_p^L = 491.91 + 0.8258T$ (6.5 - 3)

Tabla 6.6.1. Propiedades de algunos compuestos del proceso Resina poliéster.

Compuesto	Calor específico de líquido, $J/(mol K)$ MCG Růzicka y Domalski	$\Delta\bar{H}_f^0$, $kJ/gmol$ MCG Benson	Calor específico $J/(mol K)$
Etilenglicol (MEG)	$\bar{C}_p^L = 111.238 - 0.0078T + 0.0004T^2$ (6.6 - 1)		
Dietilenglicol (DEG)	$\bar{C}_p^L = 177.338 + 0.1053T + 0.0003T^2$ (6.6 - 2)		
Trietilenglicol (TEG)	$\bar{C}_p^L = 243.438 + 0.2183T + 0.0002T^2$ (6.6 - 3)	-714.8	$\bar{C}_p^0 = -4.7011 + 0.7774T - 0.0004T^2$ (6.6 - 4)
Anhídrido ftálico (AF)	$\bar{C}_p^L = 170.75 + 0.2494T + 2 \times 10^{-5}T^2$ (6.6 - 5)		$\bar{C}_p^S = 37.186 + 0.4094T$ (6.6 - 6)

\bar{C}_p^0 = calor específico de gas ideal, MCG Benson; \bar{C}_p^S = calor específico de sólido, MCG Goodman

Las tablas consultadas para determinar la contribución de los grupos que forman las moléculas a las propiedades de interés, son las mismas que se citan en las aplicaciones de cada método en las secciones 6.4 y 6.5. Los resultados se muestran en las tablas 6.6.2 y 6.6.3

Tabla 6.6.2. Expresiones para el calor específico de los compuestos de este proceso.

Compuesto	Calor específico de gas ideal	Calor específico de líquido
	$J/(mol\ K)$ MCG Benson	$J/(mol\ K)$ Método PEC
AFMEG	$\bar{C}_p^0 = -34.092 + 1.1798T - 6 \times 10^{-4}T^2$ (6.6 – 7)	$\bar{C}_p^L = 249.96 + 0.5072T$ (6.6 – 10)
AFDEG	$\bar{C}_p^0 = -45.732 + 1.4564T - 8 \times 10^{-4}T^2$ (6.6 – 8)	$\bar{C}_p^L = 307.8 + 0.5718T$ (6.6 – 11)
AFTEG	$\bar{C}_p^0 = -57.371 + 1.7329T - 9 \times 10^{-4}T^2$ (6.6 – 9)	$\bar{C}_p^L = 348.29 + 0.7231T$ (6.6 – 12)
ATFMEG	$\bar{C}_p^0 = -37.588 + 1.4131T - 7 \times 10^{-4}T^2$ (6.6 – 13)	$\bar{C}_p^L = 305.19 + 0.6103T$ (6.6 – 16)
ATFDEG	$\bar{C}_p^0 = -60.867 + 1.9662T - 0.001T^2$ (6.6 – 14)	$\bar{C}_p^L = 402.79 + 0.8266T$ (6.6 – 17)
ATFTEG	$\bar{C}_p^0 = -84.146 + 2.5193T - 0.0014T^2$ (6.6 – 15)	$\bar{C}_p^L = 515.12 + 0.9598T$ (6.6 – 18)

Tabla 6.6.3. Valores de las propiedades de los compuestos de este proceso.

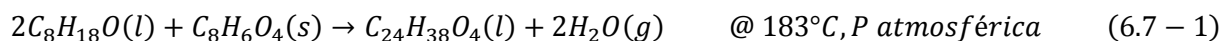
Compuesto	$\Delta\bar{H}_f^0$ $kJ/gmol$	$\Delta\bar{H}_v$ $kJ/gmol$	T_b K	T_c K	ω
AFMEG	-711.30	82.067	638.771	842.379	0.687
AFDEG	-876.23	88.930	666.028	862.264	0.809
AFTEG	-1041.16	95.797	690.074	880.180	0.928
ATFMEG	-874.89	93.444	660.694	843.538	0.855
ATFDEG	-1204.75	107.17	707.329	881.121	1.085
ATFTEG	-1534.61	120.904	745.274	912.23	1.300

6.7. Entalpías de reacción

Los procesos de producción analizados contienen etapas de reacción, es necesario entonces conocer cuál es la cantidad de entalpía involucrada en cada una. Esta sección se dedica a cubrir esa necesidad para cada uno de los tres procesos analizados. Se emplea la información de los capítulos 5, 6 y del Apéndice.

6.7.1. Proceso Tereftalato de dioctilo

La estequiometría de la reacción en la que se obtiene como producto principal el tereftalato de dioctilo se muestra en la ecuación (6.7 – 1) junto con los estados de agregación de las sustancias participantes, señalando además las condiciones de presión y temperatura empleadas en la planta para producirlo:



Como se observa, intervienen como reactantes las especies químicas: 2 – etilhexanol y ácido tereftálico; como uno de los productos el agua, y por supuesto, como producto principal el tereftalato de dioctilo.

La entalpía de esta reacción no está disponible en las publicaciones científicas que abordan el tema, por lo tanto, en este proyecto se determina porque se requiere para cálculos subsecuentes.

Además de la información presentada en la ecuación (6.7 – 1), para cuantificar la entalpía de esta reacción se debe contar con la relacionada con entalpías de formación de gas ideal o las entalpías de formación estándar de las sustancias involucradas. La tabla 6.7.1 apunta los valores de entalpía de formación de gas ideal de las sustancias involucradas en esta reacción, todos los valores son dados para 25 °C (298.15 K). Se indica si es reproducida de alguna fuente bibliográfica o si es estimada específicamente para el desarrollo de este proyecto, en este último caso se indica entre paréntesis el método empleado y se describe en este capítulo en las secciones anteriores.

Si los valores de la tabla 6.7.1 se usaran directamente para determinar la entalpía de la reacción dada por la ecuación (6.7 – 1), el resultado sería útil únicamente si la reacción se realizara a 25 °C y todos los compuestos participantes estuvieran en estado gaseoso. Sin embargo, esas no son las condiciones del proceso real. En consecuencia, debe optarse por el siguiente procedimiento para cuantificar el valor real de esta propiedad, $\Delta\bar{H}_r$:

Tabla 6.7.1. Entalpía de formación de los compuestos del proceso de tereftalato de dioctilo.

Sustancia	Entalpía de formación de gas ideal, $(\Delta\bar{H}_f^0)_i$		Fuente
	<i>kJ/mol</i>	<i>kcal/mol</i>	
$C_8H_{18}O$		-87.31	Reid y col. (1977)
$C_8H_6O_4$	-717.9		Green y Perry (2008)
$C_{24}H_{38}O_4$	-839.73		Estimado (Benson)
H_2O	-241.814		Green y Perry (2008)

- I. Usar los valores de entalpía dadas en la tabla 6.7.1, $(\Delta\bar{H}_f^0)_i$, para determinar las entalpías de formación en estado estándar de cada compuesto a 25 °C, $(\Delta\bar{H}_f^s)_i$;
- II. Con los resultados del inciso (I) cuantificar la entalpía de reacción empleando la ecuación (6.7 – 2) (Felder y Rousseau, 2004), misma que es la entalpía de la reacción estándar a 25 °C, $\Delta\bar{H}_r^s$;
- III. Realizar la corrección de la entalpía obtenida en el inciso (II) por ser su temperatura de referencia, 25 °C, diferente a la temperatura real de la reacción, 183 °C, mediante la ecuación (6.7 – 3) que es la ley de Kirchhoff (Levine, 2004).

$$\Delta\bar{H}_r^s = \sum_i \nu_i (\Delta\bar{H}_f^s)_i = \sum_{\text{productos}} |\nu_i| (\Delta\bar{H}_f^s)_i - \sum_{\text{reactivos}} |\nu_i| (\Delta\bar{H}_f^s)_i \quad (6.7 - 2)$$

$$\Delta\bar{H}_r = \Delta\bar{H}_r^s + \int_{T_1}^{T_2} \Delta\bar{C}_p dT \quad (6.7 - 3)$$

Donde:

v_i = coeficiente estequiométrico de la i – ésima sustancia, es positivo para productos y negativo para reactivos; $(\Delta\bar{H}_f^s)_i$ = entalpía de formación de estado estándar de la sustancia i – ésima, a 25 °C; $\Delta\bar{H}_r^s$ = entalpía de reacción estándar referida a 25 °C; $\Delta\bar{H}_r$ = entalpía de reacción corregida a la temperatura real; $\Delta\bar{C}_p$ = variación del calor específico de la reacción, se determina como la variación de calores específicos de productos menos reactivos, cada uno multiplicado por su coeficiente estequiométrico y el signo correspondiente, como en la ecuación (6.7 – 4):

$$\Delta\bar{C}_p = \sum_{\text{productos}} |v_i| (\bar{C}_p)_i - \sum_{\text{reactivos}} |v_i| (\bar{C}_p)_i = \sum_i v_i (\bar{C}_p)_i \quad (6.7 - 4)$$

Si el calor específico de reactivos y productos está expresado como un polinomio del tipo de la ecuación (6.7 – 5)

$$(\bar{C}_p)_i = a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots \quad (6.7 - 5)$$

se puede demostrar que

$$\Delta\bar{C}_p = \Delta a + T \Delta b + T^2 \Delta c + \dots \quad (6.7 - 6)$$

Cuya expresión equivalente es:

$$\Delta\bar{C}_p = \sum_i v_i a_i + T \sum_i v_i b_i + T^2 \sum_i v_i c_i + \dots \quad (6.7 - 7)$$

donde el subíndice i recorre tanto reactivos como productos y los coeficientes estequiométricos v_i tienen signo algebraico conforme se indica arriba.

El valor obtenido de la ecuación (6.7 – 3) para $\Delta\bar{H}_r$, es la entalpía de la reacción para producir el tereftalato de dioctilo, en las condiciones que lo establece la ecuación (6.7 – 1), y debe entenderse que corresponde a cada mol de reacción. Para evaluar la cantidad total de entalpía durante la reacción debe conocerse el grado de avance de reacción, ξ , que se obtiene al aplicar la ecuación (2.3 – 1).

6.7.2. Entalpía de formación en estado estándar a partir de entalpía de formación de gas ideal

Como se establece en la sección anterior, el primer paso para determinar la entalpía de reacción de este proceso a las condiciones de la planta mostradas en la ecuación (6.7 – 1) es

- I. usar los valores de entalpía dadas en la tabla 6.7.1, $(\Delta\bar{H}_f^0)_i$, para determinar las entalpías de formación en estado estándar de cada compuesto a 25 °C, $(\Delta\bar{H}_f^s)_i$.

Para ello se proponen trayectorias hipotéticas individuales para cada sustancia como se describe en seguida, para pasar de su fase de gas ideal a 25 °C a su estado estándar a esta misma temperatura. Para cada etapa o cambio de estado se debe hallar la variación de entalpía respectiva, durante el calentamiento o enfriamiento se utiliza la expresión del calor específico de la fase en cuestión para integrarla entre los límites de temperatura del cambio; si se trata de una transición entre fases el dato a emplear es la entalpía para esa transición con el signo algebraico adecuado, vaporización o sublimación con signo (+) y condensación o solidificación con signo (–).

Este procedimiento permite calcular la entalpía de formación de estado estándar como la suma de los cambios de entalpía de las etapas por las que pasa la sustancia en esa trayectoria hipotética, más la entalpía de formación de gas ideal. Los cálculos implicados exigen disponer de las funciones de calores

específicos con respecto a la temperatura de las cuatro sustancias para sus diferentes fases, y las entalpías de transición entre éstas. Estos datos se encuentran en la sección 6.4.3 o en el Apéndice.

6.7.2.1. Trayectoria hipotética del 2 – etilhexanol

En esta secuencia de cambios, la especie química en cuestión pasa de su estado de gas ideal a 25 °C a su estado estándar a 25 °C que es un líquido. Interesa cuantificar la variación total de entalpía de esta secuencia como la suma de las variaciones de entalpía para cada cambio particular, en seguida sumarle el valor de la entalpía de formación de gas ideal a 25 °C para obtener la entalpía de formación de estado estándar a 25 °C. El trayecto está dado por:

a) Calentar el $C_8H_{18}O$ en fase vapor desde la temperatura de referencia o temperatura inicial, $T_i = 298.15 K$, hasta la temperatura final $T_f = 456 K$ (que es su temperatura normal de ebullición o condensación a la presión de 1 atm; no se hace la corrección por presión atmosférica en vista de que no se está en posibilidad de conocer la presión de saturación en función de la temperatura ni de las interacciones de éste con los otros compuestos; para el proceso resina poliéster se hace la misma consideración). El cálculo de la variación de entalpía para este calentamiento se realiza integrando la ecuación (3.3 – 9) entre la temperatura inicial y final del cambio, T_i y T_f , respectivamente, en la que se sustituye la ecuación (A.2 – 1) del Apéndice. El resultado se muestra en la ecuación (6.7 – 8):

$$\Delta H = \int_{298.15}^{456} (-3.581 + 0.2067T - 1.261 \times 10^{-4}T^2 + 3.068 \times 10^{-8}T^3) dT$$

$$= 38,248.7 \text{ kJ/kmol} \quad (6.7 - 8)$$

b) Condensar el vapor a la temperatura final del cambio anterior, que es la temperatura de equilibrio entre las fases líquido y vapor a la presión de 1 atm. La variación de entalpía para este cambio se determina con el valor de la entalpía de vaporización de esta sustancia dada en la tabla A.2.1 del Apéndice mediante la ecuación (6.7 – 9):

$$\Delta \bar{H}_c = -\Delta \bar{H}_v = -(11130 \text{ cal/mol}) = -46,590.2 \text{ kJ/kmol} \quad (6.7 - 9)$$

c) Finalmente, enfriar el líquido desde la temperatura de condensación o temperatura inicial $T_i = 456 K$, hasta la temperatura final o de estado estándar, $T_f = 298.15 K$. El cálculo de la variación de entalpía para este enfriamiento se realiza integrando la ecuación (3.3 – 9) entre las temperaturas inicial y final de este cambio, T_i y T_f , respectivamente en la que se sustituye la ecuación (6.4 – 5). El resultado se indica en la ecuación (6.7 – 10):

$$\Delta H = \int_{456}^{298.15} (273.21575 - 0.71842T + 0.00264T^2) dT = -60,483.3 \text{ kJ/kmol} \quad (6.7 - 10)$$

Esta es la secuencia de cambios que conforman la trayectoria hipotética usada para el $C_8H_{18}O$. La tabla 6.7.2 contiene el sumario de los resultados de las operaciones. El último renglón indica el valor buscado para la entalpía de formación en estado estándar de esta sustancia, se determina sumando los valores de la última columna y se emplea más adelante para determinar la entalpía de la reacción.

El valor de la entalpía de formación de gas ideal se muestra en la tabla A.2.1 del Apéndice.

Tabla 6.7.2. Trayectoria hipotética para calcular la entalpía de formación estándar del $C_8H_{18}O$

Etapa	Intervalo de temperatura	Resultado
		<i>kJ/kmol</i>
Formación de gas ideal, $(\Delta\bar{H}_f^0)_i$		-365,479.7
Calentamiento de vapor	De 298.15 a 456 K	38,248.7
Condensación de vapor	A 456 K	-46,590.2
Enfriamiento de líquido	De 456 a 298.15 K	-60,483.3
Entalpía de formación de estado estándar, $(\Delta\bar{H}_f^s)_i'$, líquido		-434,304.5

6.7.2.2. Trayectoria hipotética del ácido tereftálico

La idea subyacente es la misma que para el 2 – etilhexanol, llevar el ácido tereftálico de su estado de gas ideal a 25 °C a su estado estándar a 25 °C que es un sólido, realizando los cambios de estado apropiados. La suma de las variaciones de entalpía de cada cambio de esta trayectoria más la entalpía de formación de gas ideal a 25 °C para esta sustancia, constituye su entalpía de formación de estado estándar a 25 °C. El trayecto se forma con los siguientes cambios de estado:

a) Calentar el $C_8H_6O_4$ en fase vapor desde la temperatura de referencia o inicial $T_i = 298.15\text{ K}$, hasta la temperatura final $T_f = 675.15\text{ K}$ (que es su temperatura de sublimación, 402 °C). El cálculo de la variación de entalpía para este calentamiento se realiza integrando la ecuación (3.3 – 9) entre la temperatura inicial y final del cambio, T_i y T_f , respectivamente, en la que se sustituye la ecuación (6.4 – 2). El resultado se muestra en la ecuación (6.7 – 11):

$$\Delta H = \int_{298.15}^{675.15} (84301 - 241.02T + 1.7088T^2 - 0.0015T^3)dT = 72,807.6\text{ kJ/kmol} \quad (6.7 - 11)$$

b) Solidificar el vapor a la temperatura del cambio anterior (observar que esta sustancia se sublima antes de fundir), que es la temperatura de equilibrio entre las fases gas – sólido a 1 atm. La variación de entalpía para esta transición se determina con el valor de la entalpía de sublimación dada en la tabla A.2.2 en el Apéndice mediante la ecuación (6.7 – 12):

$$\Delta\bar{H}_{\text{solidificación}} = -\Delta\bar{H}_{\text{sublimación}} = -(146.6\text{ kJ/mol}) = -146,600.0\text{ kJ/kmol} \quad (6.7 - 12)$$

c) Enseguida enfriar el sólido desde la temperatura de solidificación o inicial $T_i = 675.15\text{ K}$, hasta la temperatura de referencia de estado estándar o final $T_f = 298.15\text{ K}$. El cálculo de la variación de entalpía para este enfriamiento se realiza integrando la ecuación (3.3 – 9) entre las temperaturas inicial y final de este cambio, T_i y T_f , respectivamente en la que se sustituye la ecuación (6.4 – 4). El resultado se indica en la ecuación (6.7 – 13):

$$\Delta H = \int_{675.15}^{298.15} (42.199 + 0.4428T)dT = -96,326.3\text{ kJ/kmol} \quad (6.7 - 13)$$

Esta es la secuencia de cambios propuesta para la trayectoria hipotética del $C_8H_6O_4$ al pasar de su estado de gas ideal a su estado de referencia. La tabla 6.7.3 contiene el compendio de los resultados de las operaciones ejecutadas. El último renglón indica el valor buscado para la entalpía de formación en estado

estándar de esta sustancia, se determina sumando los valores de la última columna y se emplea más adelante para determinar la entalpía de la reacción.

Tabla 6.7.3. Trayectoria hipotética para calcular la entalpía de formación estándar del $C_8H_6O_4$

Etapa	Intervalo de temperatura	Resultado
		<i>kJ/kmol</i>
Formación de gas ideal, $(\Delta\bar{H}_f^0)_i$		-717,900.0
Calentamiento de vapor	De 298.15 a 675.15 K	72,807.6
Solidificación	A 675.15 K	-146,600.0
Enfriamiento de sólido	De 675.15 a 298.15 K	-96,326.3
Entalpía de formación de estado estándar, $(\Delta\bar{H}_f^s)_i$ sólido		-888,018.7

El valor de la entalpía de formación de gas ideal se muestra en la tabla A.2.2 del Apéndice.

6.7.2.3. Trayectoria hipotética del tereftalato de dioctilo

La trayectoria propuesta es muy similar al caso de 2 – etilhexanol porque ambos pasan por los mismos cambios. El tereftalato de dioctilo pasa de su estado de gas ideal a 25 °C a su estado estándar a 25 °C que es un líquido. La variación total de entalpía de esta trayectoria se suma al valor de la entalpía de formación de gas ideal a 25 °C para obtener la entalpía de formación de estado estándar a 25 °C. El trayecto está dado por:

a) Calentar el $C_{24}H_{38}O_4$ en fase vapor desde su temperatura de referencia de gas ideal o inicial $T_i = 298.15 K$, hasta la temperatura de condensación o final $T_f = 679.65 K$ (que es su temperatura de ebullición normal a la presión de 1 atm; no se hace la corrección por presión atmosférica por la misma razón que el caso del $C_8H_{18}O$). El cálculo de la variación de entalpía para este calentamiento se realiza integrando la ecuación (3.3 – 9) entre la temperatura inicial y final del cambio, T_i y T_f , respectivamente, en la que se sustituye la ecuación (6.4 – 6). El resultado se muestra en la ecuación (6.7 – 14):

$$\Delta H = \int_{298.15}^{679.65} (-49.313 + 2.4007T - 0.0011T^2) dT = 323,558.7 \text{ kJ/kmol} \quad (6.7 - 14)$$

b) Condensar el vapor a 679.65 K, que es la temperatura de equilibrio entre las fases vapor y líquido a la presión de 1 atm. La variación de entalpía para este cambio se determina con el valor de la entalpía de vaporización de esta sustancia estimada en la sección 6.4.3.3, mediante la ecuación (6.7 – 15):

$$\Delta\bar{H}_c = -\Delta\bar{H}_v = -(85.985 \text{ kJ/mol}) = -85,985.0 \text{ kJ/kmol} \quad (6.7 - 15)$$

c) Finalmente, enfriar el líquido desde la temperatura de condensación o temperatura inicial $T_i = 679.65 K$, hasta la temperatura final o de estado estándar, $T_f = 298.15 K$. El cálculo de la variación de entalpía para este enfriamiento se realiza integrando la ecuación (3.3 – 9) entre las temperaturas inicial y final de este cambio, T_i y T_f , respectivamente en la que se sustituye la ecuación (6.4 – 7). El resultado se indica en la ecuación (6.7 – 16):

$$\Delta H = \int_{679.65}^{298.15} (389.22 + 1.2216T) dT = -376,334.6 \text{ kJ/kmol} \quad (6.7 - 16)$$

Esta es la secuencia de cambios que conforman la trayectoria hipotética usada para el $C_{24}H_{38}O_4$. La tabla 6.7.4 contiene una síntesis de los resultados de las operaciones. El último renglón indica el valor buscado para la entalpía de formación en estado estándar de esta sustancia, se determina sumando los valores de la última columna y se emplea más adelante para determinar la entalpía de la reacción.

Tabla 6.7.4. Trayectoria hipotética para calcular la entalpía de formación estándar del $C_{24}H_{38}O_4$

Etapa	Intervalo de temperatura	Resultado
		<i>kJ/kmol</i>
Formación de gas ideal, $(\Delta\bar{H}_f^0)_i$		-839,730
Calentamiento de vapor	De 298.15 a 679.65 K	323,558.7
Condensación de vapor	A 679.65 K	-85,985
Enfriamiento de líquido	De 679.65 a 298.15 K	-376,334.6
Entalpía de formación de estado estándar, $(\Delta\bar{H}_f^s)_i$ líquido		-978,490.9

El valor de la entalpía de formación de gas ideal se replica de la sección 6.4.3.1.

6.7.2.4. Trayectoria hipotética del agua

El H_2O no pasa por ninguna trayectoria hipotética aunque a 298.15 K es líquido, esto es debido a que en la reacción participa en fase vapor (gas ideal), por lo tanto la única modificación que se debe hacer es por el aumento de temperatura al pasar de su estado de referencia al de la temperatura de reacción real, lo que se contempla precisamente en la ecuación (6.7 – 3). La entalpía de formación de gas ideal se encuentra en el compendio del Apéndice.

6.7.3. Cálculo de la entalpía de reacción estándar

Una vez determinados los valores de entalpía de formación en estado estándar a 298.15 K (25 °C) de las sustancias que participan en la reacción de producción del tereftalato de dioctilo, o para el caso del agua su entalpía de formación en la fase que se encuentra en la reacción real, es posible evaluar la entalpía de reacción estándar a esa temperatura. Se aplica para ello la ecuación (6.7 – 2).

En la tabla 6.7.5 se anotan los valores de entalpía de formación estándar de las sustancias participantes en la reacción mencionada junto con los valores de sus coeficientes estequiométricos, se realizan las operaciones indicadas por la ecuación (6.7 – 2). La última fila contiene el resultado para la propiedad de interés.

Tabla 6.7.5. Determinación de la entalpía de reacción estándar para el proceso de tereftalato de dioctilo.

Sustancia	Participación	$(\Delta\bar{H}_f^s)_i, kJ/kmol$	ν_i	$\nu_i(\Delta\bar{H}_f^s)_i, kJ/kmol$
$C_8H_{18}O(l)$	Reactivo	-434,304.5	-2	868,608.8
$C_8H_6O_4(s)$	Reactivo	-888,018.7	-1	888,018.7
$C_{24}H_{38}O_4(l)$	Producto	-978,490.9	+1	-978,490.9
$H_2O(g)$	Producto	-241,814.0	+2	-483,628.0
Entalpía de reacción estándar:				$\Delta\bar{H}_r^s = \sum_i \nu_i(\Delta\bar{H}_f^s)_i = 294,508.6 kJ/kmol$

6.7.4. Corrección de la entalpía de reacción por temperatura

Como se menciona arriba, el valor mostrado en la tabla 6.7.5 para la entalpía de reacción corresponde a la temperatura del estado estándar de 298.15 K. Sin embargo, debe corregirse al valor real de la temperatura que es de 456.15 K (183 °C). Se aplica para ello la ecuación (6.7 – 3), cuyo primer término del segundo miembro se conoce ya a partir del resultado anterior, y el segundo término se determina mediante la ecuación (6.7 – 7) y las expresiones para el calor específico de cada sustancia en la fase correcta.

La tabla 6.7.6 contiene las ecuaciones para la propiedad de calor específico de cada una de las sustancias que participan en la reacción mostrada por la ecuación (6.7 – 1). Corresponden a las fases en las que éstas se encuentran durante la reacción y se indica si es tomada de alguna fuente de consulta o si es estimada, para este último caso se coloca entre paréntesis el método empleado y se describe en este capítulo.

Tabla 6.7.6. Ecuaciones para calor específico del proceso de tereftalato de dioctilo.

Sustancia	Ecuación para C_p , $J/(mol K)$	Fuente
$C_8H_{18}O(l)$	$273.21575 - 0.71842T + 0.00264T^2$	Estimado (RD)
$C_8H_6O_4(s)$	$42.199 + 0.4428T$	Estimado (Goodman)
$C_{24}H_{38}O_4(l)$	$389.22 + 1.2216T$	Estimado (PEC)
$H_2O(g)$	$32.240 + 1.923 \times 10^{-3}T + 1.055 \times 10^{-5}T^2 - 3.6 \times 10^{-9}T^3$	Reid y col. (1977)

En la tabla 6.7.7 se anotan las constantes a_i, \dots, d_i , de las ecuaciones de calor específico contenidas en la tabla anterior y los valores de los coeficientes estequiométricos, ν_i , mostrados en la ecuación (6.7 – 1), de forma que se pueda obtener los términos para la ecuación (6.7 – 7). En la última fila se muestran las sumas de los productos del coeficiente estequiométrico respectivo por la constante adecuada de la ecuación del calor específico. Estos resultados constituyen los términos de la ecuación (6.7 – 7), misma que es usada para integrar el segundo término del miembro derecho de la ecuación (6.7 – 3) entre los límites de temperatura de 298.15 y 456.15 K, para determinar la entalpía de la reacción dada por la ecuación (6.7 – 1). La ejecución de la integración a partir de los datos indicados produce:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = -9,040.8 \text{ kJ/kmol} \quad (6.7 - 17)$$

Tabla 6.7.7. Constantes y operaciones para la ecuación (6.7 – 7).

Sustancia	ν_i	a_i	b_i	c_i	d_i
$C_8H_{18}O(l)$	-2	273.21575	-0.71842	0.00264	0
$C_8H_6O_4(s)$	-1	42.199	0.4428	0	0
$C_{24}H_{38}O_4(l)$	1	389.22	1.2216	0	0
$H_2O(g)$	2	32.240	1.923×10^{-3}	1.055×10^{-5}	-3.6×10^{-9}
Suma de los productos		$\sum \nu_i a_i = -134.931$	$\sum \nu_i b_i = 2.2195$	$\sum \nu_i c_i = -5.26 \times 10^{-3}$	$\sum \nu_i d_i = -7.2 \times 10^{-9}$

Esta es la cantidad que representa la corrección a la entalpía de reacción estándar a 298.15 K mostrada en la tabla 6.7.5. Al sustituir el resultado de la ecuación (6.7 – 17) y el valor de entalpía de reacción estándar en la ecuación (6.7 – 3), se obtiene el valor de la entalpía de la reacción que produce el tereftalato de

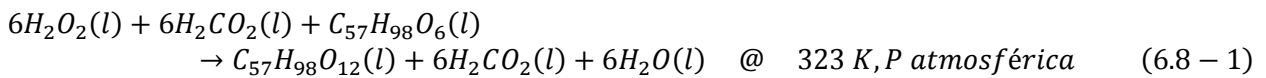
diocilo a las condiciones de operación empleadas en la planta, que es la propiedad de interés en este procedimiento y se muestra como resultado en la ecuación (6.7 – 18).

$$\Delta \bar{H}_r = \Delta \bar{H}_r^s + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = 294,508.6 + (-9,040.8) = 285,467.8 \text{ kJ/kmol} \quad (6.7 - 18)$$

Es la entalpía involucrada en la reacción o calor de reacción, por cada mol de reacción; se observa que es una reacción endotérmica.

6.8. Proceso Aceite de soya epoxidado

La ecuación química que muestra la estequiometría de la reacción de epoxidación del aceite de soya realizado en la planta, junto con las fases correspondientes de reactantes y productos y las condiciones de presión y temperatura empleadas, es la ecuación (6.8 – 1):



Se observa que participan como reactantes las especies químicas: peróxido de hidrógeno, ácido metanoico y, desde luego, aceite de soya. Los productos formados son ácido metanoico, agua y, como producto principal, el aceite de soya epoxidado. La entalpía involucrada en esta reacción está reportada por Santacesaria y col. (2011). Las condiciones utilizadas en ese reporte difieren un poco de las que se emplean en la producción real en la planta de interés; en ésta la temperatura a la que se realiza la reacción es de 50 °C (323.15 K), mientras que la temperatura documentada en la referencia es de 60 °C (333.15 K) y su entalpía de reacción es:

$$\Delta \bar{H}_r = -55 \text{ kcal/mol} = -230,230 \text{ kJ/kmol} \quad (6.8 - 2)$$

Este valor contempla que todas las sustancias participantes en la reacción están en su estado estándar y, además, es por cada kmol de doble enlace disponible para epoxidar en el aceite de soya. Por lo tanto, es necesario realizar la corrección por temperatura mediante las ecuaciones (6.7 – 3) a (6.7 – 7). Esta adecuación debe incluir la disminución de la temperatura, desde la temperatura de referencia hasta la real en planta (60 °C a 50 °C), y la inclusión de la cantidad de dobles enlaces en el aceite de soya disponibles para la epoxidación. El efecto de la temperatura se cuantifica mediante los valores de calores específicos, o sus expresiones en función de la temperatura para cada sustancia participante en la reacción según su fase o estado de agregación.

La cantidad de dobles enlaces se determina experimentalmente para cada aplicación y tipo de aceite de soya utilizado. En un proyecto aparte, en el Laboratorio E212 de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, se han hecho las determinaciones correspondientes mediante el índice de yodo; éstas muestran que la cantidad de dobles enlaces contenidos en el aceite de soya dispuestos para la epoxidación es de 4.5 por mol, valor que se utiliza aquí para los propósitos buscados.

6.8.1. Corrección de la entalpía de reacción por temperatura

Se aplica para ello la ecuación (6.7 – 3), cuyo primer término del segundo miembro se conoce ya por la referencia citada arriba, y el segundo término se determina mediante la ecuación (6.7 – 7). Para ello se procede en forma semejante como en la sección 6.7.4, y las expresiones requeridas de calor específico para las sustancias participantes en sus estados de agregación correctos se toman del capítulo 6 (si son

estimadas) o del Apéndice (si es información disponible en la bibliografía consultada). La integración de la ecuación (6.7 – 7) a partir de los datos indicados produce:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = -2,808.44 \text{ kJ/kmol} \quad (6.8 - 3)$$

Esta es la cantidad que representa la corrección a la entalpía de reacción de referencia a 333.15 K (Santacesaria y col., 2011). Al sustituir el resultado de la ecuación (6.8 – 3) y el valor de entalpía de reacción de referencia en la ecuación (6.7 – 3), se obtiene el valor de la entalpía de la reacción que produce el aceite de soya epoxidado, que es la propiedad de interés en este procedimiento y se muestra como resultado en la ecuación (6.8 – 4).

$$\Delta \bar{H}_r = \Delta \bar{H}_r^s + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = -230,230 + (-2808.44) = -233,038.44 \text{ kJ/kmol} \quad (6.8 - 4)$$

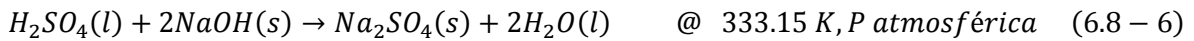
Esta es la cantidad de entalpía involucrada en la reacción o calor de reacción por cada kmol de doble enlace. Por lo tanto, para conocer el valor definitivo de la entalpía de reacción de este proceso, el valor de la ecuación (6.8 – 4) se debe multiplicar por 4.5, que produce el resultado dado en la ecuación (6.8 – 5):

$$\Delta \bar{H}_r = -233,038.44 \times 4.5 = -1,048,672.98 \text{ kJ/kmol} \quad (6.8 - 5)$$

Que representa la cantidad de calor que desprende el proceso de epoxidación del aceite de soya, y que se debe retirar mediante un fluido de refrigeración para mantener bajo control la temperatura del sistema.

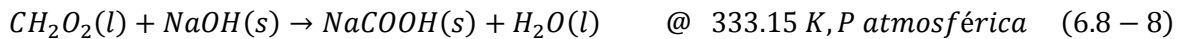
6.8.2. Entalpía de reacción para las dos neutralizaciones: catalizador y remanente de reactivo 2

Una vez concluida la reacción de epoxidación del aceite de soya, procede la neutralización del catalizador y el remanente del reactivo 2. Las reacciones se muestran en las ecuaciones (6.8 – 6) y (6.8 – 8), y las entalpías de reacción correspondiente se determinan como en la sección 6.8 y 6.8.1, obteniendo los resultados mostrados en las expresiones (6.8 – 7) y (6.8 – 9):



$$\Delta \bar{H}_r = \Delta \bar{H}_r^s + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = -296,060 + \int_{298.15}^{333.15} 24.013 dT = -295,219.6 \text{ kJ/kmol} \quad (6.8 - 7)$$

Este es el valor de la entalpía de reacción de la neutralización 1 (neutralización de catalizador).



$$\Delta \bar{H}_r = \Delta \bar{H}_r^s + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = -83,765.6 + \int_{298.15}^{333.15} 5.227 dT = -83,582.7 \text{ kJ/kmol} \quad (6.8 - 9)$$

Este es el valor de la entalpía de reacción de la neutralización 2. (neutralización de reactivo 2 remanente).

6.9. Proceso Resina poliéster

El producto llamado resina poliéster es una mezcla de compuestos obtenidos a partir de las reacciones entre el anhídrido ftálico (AF), el ácido tereftálico (ATF) y una mezcla de glicoles (MEG, DEG, TEG). El proceso ocurre en dos etapas reactivas. En la primera suceden dos tipos de reacciones, uno entre el

anhídrido ftálico y la mezcla de glicoles para dar origen a compuestos intermedios denominados ésteres ácidos del anhídrido ftálico; y el segundo tipo de reacción en esta etapa se efectúa entre el ácido tereftálico y la mezcla de glicoles que forman diésteres del ácido tereftálico. En la segunda etapa se lleva a cabo la reacción entre los compuestos intermedios o ésteres ácidos del anhídrido ftálico producidos en la primera etapa y la mezcla de glicoles, esto produce diésteres del anhídrido ftálico. El producto final del proceso de resina poliéster lo constituye la mezcla de diésteres, tanto del anhídrido ftálico como del ácido tereftálico.

El procedimiento seguido para determinar las entalpías de reacción es muy similar, aunque no exactamente, al descrito en la sección 6.7 para la reacción de obtención del tereftalato de dioctilo. Los valores de las entalpías de reacción a los que se llega se muestran en la tabla 6.9.1 para cada reacción.

Tabla 6.9.1. Entalpía de cada reacción identificada en el proceso de resina poliéster insaturada.

Reacción	Entalpía de reacción
Primera etapa	$\Delta\bar{H}_r$
Anhídrido ftálico con glicoles	<i>kJ/kmol</i>
Ecuación (AFMEG)	87,148.4
Ecuación (AFDEG)	91,464.4
Ecuación (AFTEG)	70,345.3
Ácido tereftálico con glicoles	
Ecuación (ATFMEG)	331,997.8
Ecuación (ATFDEG)	341,286.1
Ecuación (ATFTEG)	292,512.2
Segunda etapa	
Ésteres ácidos del anhídrido ftálico con glicoles:	
Ecuación (AFMEG – MEG)	36,623.4
Ecuación (AFDEG – DEG)	42,174.9
Ecuación (AFTEG – TEG)	13,748.2

Como se deduce de la tabla 6.9.1, todas las reacciones de este proceso son endotérmicas, energía que es suministrada en el proceso por el fluido térmico.

7. USO DE ENERGÍA

Este apartado está dedicado a cuantificar la cantidad de energía térmica involucrada en cada etapa de los procesos a estudiar, tanto la que se debe suministrar a partir de alguno de los medios de calentamiento como aquella que es preciso retirar por conducto del agua de enfriamiento. El propósito es determinar el total de energía térmica necesaria para cada uno de esos procesos, dato que posibilita saber cuánta energía de este tipo se emplea para fabricar, por ejemplo, un kilogramo de producto en cada proceso. Este parámetro es muy importante en los cálculos aquí efectuados, pero simultáneamente demuestra que puede ser un índice versátil para la gestión administrativa de la energía térmica.

Para cumplir con tales propósitos se divide este capítulo en seis secciones. La primera plantea las restricciones y justificaciones de los procedimientos utilizados para realizar los balances de materia y energía; las siguientes tres contienen, cada una, el análisis de un proceso de fabricación o producto elegido como significativo: tereftalato de dioctilo, aceite de soya epoxidado y resina poliéster, por considerar que sus productos representan cuando menos el 80% de la producción de la planta, y por ende, usuarios de la energía térmica en proporción similar. Se realiza con detalle el análisis del primer proceso dividiéndolo en las siguientes partes:

- I. Descripción del proceso;
- II. Balances de materia;
- III. Balances de energía;
- IV. Cálculo de los requerimientos energéticos.

para los otros dos se muestran solo los resultados debido a que los procedimientos son similares al anterior. En capítulos precedentes se establece que los procesos de la planta son todos de tipo batch y en su mayoría endotérmicos.

La quinta sección utiliza los resultados de las tres secciones que le anteceden para mostrar cómo se calcula la cantidad total de energía térmica requerida mensualmente por los procesos de la planta, a partir de la energía utilizada por cada uno de los tres procesos analizados aquí. La última sección presenta la cuantificación de la energía suministrada a la planta mediante el combustible y los costos asociados.

7.1. Alcances de los balances de materia y energía: restricciones y justificaciones

Se aclara en seguida los alcances de los balances de materia y energía llevados a cabo para cada proceso, y la justificación de ello por las restricciones impuestas.

- Aunque los procesos de fabricación son por lotes, los balances de materia y energía realizados para cada uno son de tipo global o integral y no del tipo diferencial, por las siguientes razones:
 - No se dispone de la cinética de las reacciones químicas, cuando es necesario, se usa en su lugar el grado de avance de la reacción;
 - El alcance de la aproximación propuesta en este estudio es de tipo global, por lo tanto, los detalles del proceso dentro de las etapas se omiten y los balances resultantes son del tipo estado inicial y estado final;
 - No es un análisis de tipo dinámico, en consecuencia, la dependencia con respecto al tiempo no es considerada relevante.

- En la mayoría de las etapas que constituyen los procesos elegidos como importantes en este proyecto se manipulan mezclas de sustancias; no obstante, los análisis realizados están basados en el cálculo de propiedades de sustancias puras. Las razones son las siguientes:
 - Se desprecian los efectos de interacción entre componentes de mezclas por carecer de los valores numéricos de los parámetros de interacción de algún modelo empírico o termodinámico para las fases líquido – líquido o sólido – líquido, y para simplificar los procedimientos de cálculo;
 - El equilibrio de fases, en cualquiera de sus modalidades, aunque importante en este análisis, no se toma en consideración por falta de datos que permitan cuantificar su efecto en donde se presentan;
 - Aunque las reacciones químicas constituyen propiamente etapas determinantes en cada uno de los procesos, el equilibrio químico no es incluido en el presente estudio debido a la ausencia de datos relacionados con las transformaciones de este tipo realizadas en la planta.
- No obstante que la transferencia de calor juega un rol significativo al ser el mecanismo para el calentamiento y enfriamiento entre las mezclas a tratar térmicamente a partir de los fluidos de calefacción o refrigeración, se sustituye su uso por enfoques simples de calentamiento y enfriamiento con los conceptos termodinámicos debido a que:
 - Se desconocen los coeficientes individuales y globales de transferencia de calor de los equipos usados en planta para estos fines;
 - No se dispone de las áreas reales de intercambio de calor de los equipos involucrados, debido a que éstos fueron comprados a otras empresas y sus datos de superficie de chaquetas y serpentines no están disponibles;
 - Hay incertidumbre en la configuración entre agitador, dimensiones de reactor, posición de serpentines, lo que dificulta el tratamiento.

Lo anterior conduce a afirmar que en este proyecto se emplea un enfoque de procesos para realizar la determinación de sus necesidades energéticas. Es decir, cada etapa de cualquier proceso manifiesta las necesidades de energía térmica a partir de la transformación que realiza el sistema que lo conforma, sin considerar qué cantidad recibe realmente del entorno.

7.2. Proceso Tereftalato de dioctilo

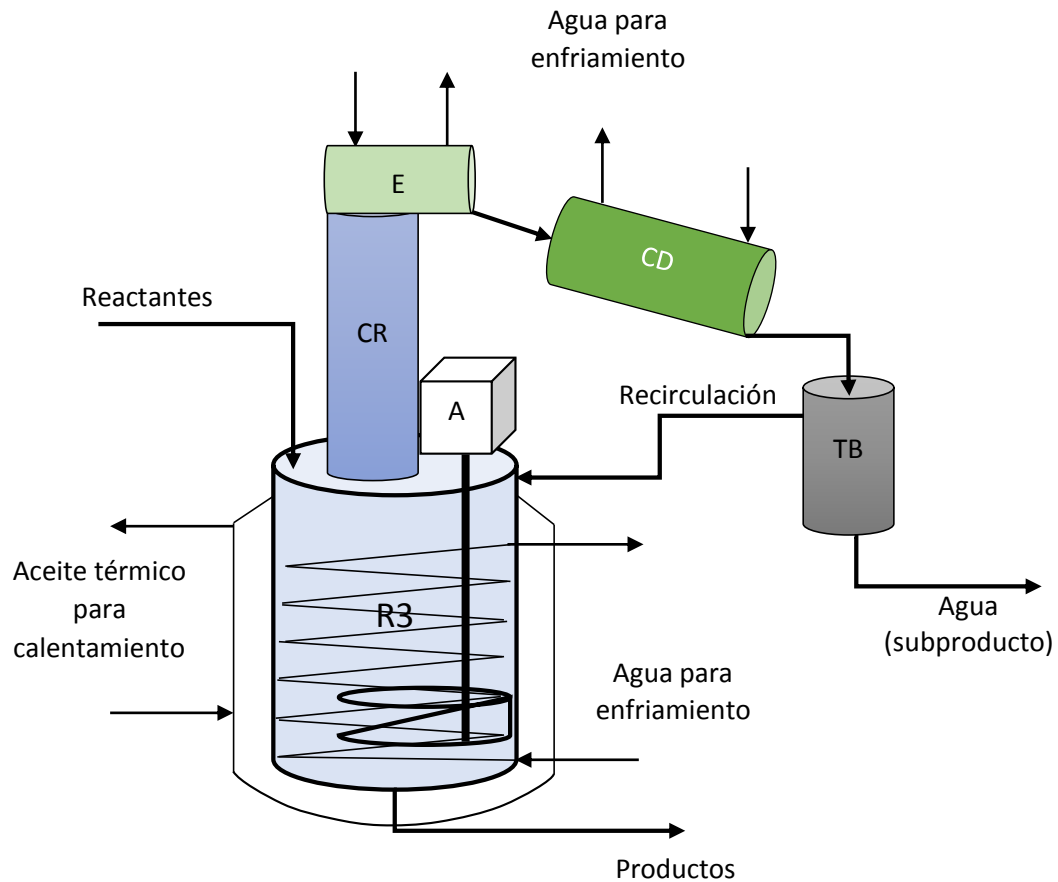
7.2.1. Descripción

La figura 7.2.1 es el esquema general de los siete reactores empleados en planta para la manufacturación de este compuesto. El proceso de elaboración es por lotes y se lleva a cabo en varias operaciones o etapas; desde el principio y hasta su culminación, todas las transformaciones se realizan dentro del mismo sistema. Las de mayor interés en esta investigación son las que se señalan en la tabla 7.2.1 por su relación con el aprovechamiento de energía térmica.

Tabla 7.2.1. Etapas en la fabricación de tereftalato de dioctilo.

Etapas de proceso	Uso de energía térmica
Calentamiento	Adición
Reacción	Adición
Destilación	Adición
Enfriamiento	Retiro
Deshidratación	Adición

Figura 7.2.1. Sistema para la producción de tereftalato de dioctilo.



Integrado por reactor batch (R) para proceso de tereftalato de dioctilo con chaqueta de medias cañas para calentamiento y serpentín helicoidal para enfriamiento, agitador eléctrico (A), columna de rectificación empacada con anillos raschig (CR), enfriador tipo dedo frío (E), condensador horizontal de tubos y coraza (CD), tanque de balance y separación de fases líquidas (TB); tubería para la alimentación de reactivos y para los servicios de agua de enfriamiento y aceite térmico para calefacción. Los reactores 2, 3, 5, 6, 7, 9 y 10 (R2, R3, R5, R6, R7, R9 y R10), están conformados de esta forma. Dependiendo del proceso y sus etapas, puede ser un sistema de calentamiento, de reacción, de destilación, de secado o de enfriamiento.

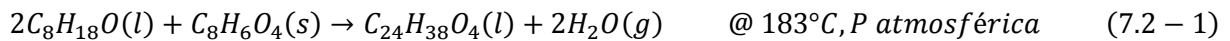
En este proceso de fabricación participan cuatro sustancias, identificadas aquí con los índices 1 a 4 para facilitar la nomenclatura: 2 – etilhexanol (1), ácido tereftálico (2), tereftalato de dioctilo (3), agua (4).

Se inicia con la alimentación de los reactantes a un sistema de reacción particular de los siete que dispone la planta, en la cantidad especificada de acuerdo con la capacidad del sistema; esta alimentación se realiza a temperatura ambiente. En seguida se activa el sistema de calentamiento del reactor, que debe elevar la temperatura de la mezcla de reactivos desde la temperatura ambiente, hasta una temperatura muy cercana a la de ebullición de la fase líquida. Esto se logra haciendo circular fluido de calefacción a través de la chaqueta del reactor, que ha sido calentado a una temperatura cercana a 280 °C en los hornos (ver figura 5.4.1). Alcanzada esta condición, dentro del sistema comienza la reacción química que genera el producto de interés de este proceso, que es el tereftalato de dioctilo; esta transformación ocurre también con adición de energía térmica. Mientras ocurre la reacción se debe retirar calor desde el sistema formado

por el enfriador – condensador, porque el agua que se genera se elimina vía condensación, y el alcohol de exceso que se evapora y abandona el reactor junto con el agua se retorna en fase líquida al reactor.

Cuando todo el ácido se convierte a productos concluye la reacción química dentro del sistema. Sin embargo, el producto de interés que permanece dentro del reactor, debe tratarse de modo que alcance el grado de purificación especificado. Esto se inicia extrayendo el alcohol de exceso utilizado en la reacción, que al final de la misma permanece en el reactor junto con el tereftalato de dioctilo formando una mezcla. Esta etapa se realiza mediante destilación isotérmica. El siguiente paso en el proceso de purificación es el enfriamiento del contenido del destilador. La última etapa del mismo que utiliza energía térmica para su realización es la deshidratación. El propósito de la misma es eliminar la humedad del producto terminado. El agua extraída se condensa a su paso por el enfriador y condensador del sistema, de modo que simultáneamente se le adiciona y retira energía térmica, similar a la etapa de reacción. Esto deja al producto terminado en condiciones de ser almacenado.

La estequiometría de la reacción junto con las condiciones de temperatura y presión a la que ocurre están dadas en la ecuación (7.2 – 1):



7.2.2. Balances de materia

Los balances de materia están relacionados directamente con las etapas descritas en la sección 7.2.1, que se sintetizan sobre la tabla 7.2.1; aunque en la práctica hay algunas otras, no se incluyen por su nula relación con el uso de energía térmica. Los planteamientos están basados en el esquema de la figura 7.2.1, desde luego, con sus correspondientes adecuaciones según la etapa que se trate. Se toman en cuenta las observaciones planteadas en la sección 7.1. Se utiliza como base la ecuación general del balance de materia dada por la ecuación (2.1 – 1), y se adecúa a la etapa de interés a la que se está aplicando.

7.2.2.1. Etapa de calentamiento

Se realizan alrededor del reactor que funciona como calentador, identificado como R3 en la figura 7.2.1. Las observaciones para esta etapa son: se efectúa en un sistema cerrado por lo tanto no hay entrada ni salida de materia, tampoco existe consumo ni generación de materia, en consecuencia, el balance global de materia dado por la ecuación (2.1 – 1) durante esta etapa queda descrito por la ecuación (7.2 – 2):

$$\text{acumulación} = 0 \quad (7.2 - 2)$$

Si se realiza el balance aludiendo a los estados inicial y final de este cambio, la acumulación de materia puede determinarse mediante la ecuación (2.1 – 7), lo que implica que el balance total de materia para el calentamiento queda expresado como en la ecuación (7.2 – 3):

$$\text{masa}_{\text{inicial}} = \text{masa}_{\text{final}} = m \quad (7.2 - 3)$$

Donde la masa m está dada por la suma de las masas respectivas de los reactantes como en la ecuación (7.2 – 4). Los subíndices numéricos hacen alusión a las sustancias identificadas en la sección 7.2.1.

$$m = m_1 + m_2 \quad (7.2 - 4)$$

La tabla 7.2.2 muestra los resultados para los equipos o sistemas de reacción de la planta, similares al mostrado en la figura 7.2.1, en los que este proceso se lleva a cabo.

Tabla 7.2.2. Balance de materia para la etapa de calentamiento del proceso tereftalato de dioctilo.

Sistema de reacción	Reactantes				$n = \sum_{i=1}^{c=2} n_i$	$n_{inicial} = n_{final} = n$
	m_1	m_2	n_1	n_2		
	kg	kg	kmol	kmol		kmol
3	17,620	9,000	135.3	54.2	189.5	189.5
5	17,620	9,000	135.3	54.2	189.5	189.5
6	11,747	6,000	90.2	36.1	126.3	126.3
7	11,747	6,000	90.2	36.1	126.3	126.3
9	10,380	5,500	79.7	33.1	112.8	112.8
10	17,300	9,000	132.8	54.2	187.0	187.0

7.2.2.2. Etapa de reacción

Se realiza el balance de materia alrededor de dos sistemas diferentes por convenir así a los balances de energía. El primero se lleva a cabo alrededor de todo el sistema de reacción mostrado en la figura 7.2.1, y el segundo, alrededor del sistema formado por el enfriador – condensador – tanque de separación, identificados como E, CD y TB en la figura 7.2.1.

a) Se efectúan alrededor del sistema completo de reacción mostrado en la figura 7.2.1.

Es posible escribir balances de materia globales, tanto total como por componentes. El balance total considera que el sistema es abierto, aunque no hay entrada de materia sí hay salida de la misma y es el agua subproducto de la reacción; no hay generación ni consumo de materia. Por lo tanto, simplificando la ecuación (2.1 – 1) el balance total queda como se indica en la ecuación (7.2 – 5):

$$\text{acumulación} = -\text{salida} \quad (7.2 - 5)$$

Lo que implica que la variación en el contenido másico del reactor se debe únicamente a la eliminación del subproducto. Por lo tanto:

$$\text{acumulación} = -\text{salida} = -m_4 \quad (7.2 - 6)$$

También se sabe que en forma global para un proceso de transformación, la acumulación de materia está representada por la ecuación (2. 1– 7) y escrita aquí como en la ecuación (7.2 – 7):

$$\text{acumulación} = \text{masa final} - \text{masa inicial} \quad (7.2 - 7)$$

La cantidad de materia que hay dentro del reactor al iniciar el proceso de reacción está dada por la ecuación (7.2 – 4), que es la misma cantidad de materia durante el calentamiento. La cantidad de materia que se tiene al finalizar la reacción, es:

$$m_{final} = m_3 + m_1^{exc} \quad (7.2 - 8)$$

el producto principal y el exceso de reactivo (m_1^{exc} indica que el reactivo 1 está en exceso). Sustituyendo la masa inicial y la masa final en la ecuación (7.2 – 7), resulta la ecuación (7.2 – 9):

$$(m_3 + m_1^{exc}) - (m_1 + m_2) = -m_4 \quad (7.2 - 9)$$

Que es el balance de materia global para la etapa de reacción del proceso.

Los balances individuales o por componente son los siguientes, recurriendo de nueva cuenta al sistema abierto por la eliminación del subproducto.

Para los reactivos, la ecuación (2.1 – 1) se reduce a:

$$acumulación = -consumo \quad (7.2 - 10)$$

Para el reactivo 1, se puede demostrar mediante la ecuación (7.2 – 7) que la ecuación (7.2 – 10) se transforma en:

$$m_1^{exc} = (m_1)_{inicial} - (m_1)_{reacciona} \quad (7.2 - 11)$$

Por el mismo razonamiento, el balance de materia para el reactivo 2 queda como en la ecuación (7.2 – 12):

$$(m_2)_{inicial} = (m_2)_{reacciona} \quad (7.2 - 12)$$

Para los productos, la ecuación (2.1 – 1) se reduce a:

$$acumulación = generación - salida \quad (7.2 - 13)$$

Para el producto de interés, producto 3, al colocar la ecuación (7.2 – 7) en la ecuación (7.2 – 13) y tener en cuenta la consideración de que nada de este compuesto abandona el sistema de reacción y al inicio de la reacción no se tiene de este producto, se observa que:

$$(m_3)_{final} = (m_3)_{producido} \quad (7.2 - 14)$$

Para el producto secundario, producto 4, al colocar la ecuación (7.2 – 7) en la ecuación (7.2 – 13) y tener en cuenta que éste sí se elimina del sistema de reacción, al inicio de la reacción hay una masa igual a cero en el reactor y nada de este compuesto es retenido, se obtiene la siguiente expresión para el balance:

$$(m_4)_{producido} = (m_4)_{sale} \quad (7.2 - 15)$$

En síntesis, el balance de materia por componente está dado por las ecuaciones (7.2 – 11), (7.2 – 12), (7.2 – 14) y (7.2 – 15). Los resultados se muestran sobre la tabla 7.2.3 para los sistemas de reacción.

b) Se efectúan alrededor del sistema formado por, enfriador, condensador y tanque de balance, identificados en la figura 7.2.1 como E, CD y TB, respectivamente.

Durante la reacción se produce vapor de agua como subproducto y debe eliminarse del sistema. Por otra parte, conforme la temperatura aumenta durante el transcurso de la reacción el alcohol se vaporiza, como éste se requiere en fase líquida para continuar con la reacción, debe condensarse y retornarlo a la mezcla en reacción en esa fase. Por lo tanto y recordando lo que se establece en la sección de descripción, la fase vapor dentro del reactor es una mezcla de estos dos compuestos, que se retira continuamente para condensarlo haciéndolo pasar por el sistema integrado por enfriador – condensador, uno de esos dos compuestos debe eliminarse y el otro debe retornarse en fase líquida.

El balance de materia se efectúa como en los casos anteriores, en forma total y también por componentes. Se considera al sistema como abierto, con una corriente de entrada y dos corrientes de salida. La corriente de entrada la forma la mezcla de los dos compuestos en fase vapor, y las dos corrientes de salida la constituyen, por un lado el retiro del agua de reacción que se ha condensado, y por otro lado el alcohol de exceso condensado que retorna a la reacción.

Al aplicar la ecuación (2.1 – 1) a este sistema, considerando que no existe consumo y generación de materia, el balance total queda expresado como en la ecuación (7.2 – 16):

Tabla 7.2.3. Balances de materia para la etapa de reacción de producción del tereftalato de dioctilo, basado en la ecuación química (7.2 – 1), realizado alrededor de todo el sistema de reacción.

Sistema de reacción	Reactantes			Productos		
	m_1			m_2	m_3	m_4
	Inicial	Reacciona	Exceso	Reacciona	Producido	Producido
	<i>kg</i>	<i>kg</i>	<i>kg</i>	<i>kg</i>	<i>kg</i>	<i>kg</i>
3	17,620	14,110.0	3,510.0	9,000	21,158.5	1,951.9
5	17,620	14,110.0	3,510.0	9,000	21,158.5	1,951.9
6	11,747	9,406.7	2,340.3	6,000	14,105.7	1,301.3
7	11,747	9,406.7	2,340.3	6,000	14,105.7	1,301.3
9	10,380	8,622.8	1,757.2	5,500	12,930.2	1,192.8
10	17,300	14,110.0	3,190.0	9,000	21,158.5	1,951.9

$$acumulación = entrada - salida \quad (7.2 - 16)$$

Si se sustituye la ecuación (7.2 – 7) en (7.2 – 16) se obtiene:

$$m_{final} - m_{inicial} = entrada - salida \quad (7.2 - 17)$$

Dentro de este sistema no existe acumulación, la cantidad de materia que entra como mezcla en fase vapor es la misma que sale pero en fase líquida, y se separa porque en esta fase ambos compuestos son inmiscibles. Por lo tanto, el balance global de materia queda expresado mediante la ecuación (7.2 – 18):

$$m_{entrada} = m_{salida} = m \quad (7.2 - 18)$$

Siendo:

$$m = m_1^{exc} + m_4 \quad (7.2 - 19)$$

el balance global de materia para este sistema.

El balance de materia por componente se deduce de un análisis análogo al realizado para el balance total y que da como resultado las ecuaciones (7.2 – 16) a (7.2 – 18), de modo que las ecuaciones resultantes son similares a esta última, con la salvedad de que es para cada compuesto. Así, para el alcohol de exceso que ingresa al sistema como vapor y que emigra de éste como un condensado se tiene:

$$(m_1^{exc})_{vapor} = (m_1^{exc})_{líquido} \quad (7.2 - 20)$$

Y para el agua de reacción, que entra al sistema en su fase vapor y emerge como condensado, el balance de materia se da por la siguiente ecuación:

$$(m_4)_{vapor} = (m_4)_{líquido} \quad (7.2 - 21)$$

Los resultados se incluyen en la tabla 7.2.3.

7.2.2.3. Etapa de destilación

Como en el caso de la etapa de reacción, es necesario escribir los balances de materia total y por componente para la etapa de destilación porque se realiza la separación de productos.

El balance total requiere la consideración de que el sistema de destilación es abierto; no existe entrada de materia, tampoco generación ni consumo, por lo que la ecuación (2.1 – 1) queda simplificada como en la ecuación (7.2 – 5); donde el término de acumulación es sustituido por la ecuación (7.2 – 7) y el de salida por una masa que sale, esto último se muestra en la expresión (7.2 – 22):

$$m_{final} - m_{inicial} = -m_{sale} \quad (7.2 - 22)$$

La salida del sistema de destilación la representa la eliminación del alcohol de exceso del producto principal, éste último permanece en el destilador y corresponde a la masa final que se representa por m_3 , mientras que el primero abandona el sistema para ser recuperado y darle uso posterior, y se simboliza por m_1^{exc} . Sustituyendo estas consideraciones en la ecuación (7.2 – 22), esta última se reescribe como:

$$m_3 - m_{inicial} = -m_1^{exc} \quad (7.2 - 23)$$

que es una forma de la ecuación del balance de materia total para el proceso de destilación, donde la $m_{inicial}$ es la suma de las masas de alcohol y del producto principal al inicio de la destilación.

Los balances por componentes corresponden al del alcohol en exceso y al del producto principal del proceso.

Como el alcohol abandona el destilador, y no entra nada de este compuesto al sistema y tampoco hay generación ni consumo, la ecuación (2.1 – 1) se reduce a la ecuación (7.2 – 22) al aplicarla a este material. Si se toma en cuenta que dentro del destilador no debe haber nada de alcohol al final de la destilación, es decir, su $m_{final} = 0$, entonces la ecuación del balance de materia para este compuesto durante la destilación queda establecido por la ecuación (7.2 – 24):

$$m_{inicial} = m_1^{exc} = m_{destilado} \quad (7.2 - 24)$$

El tereftalato de dioctilo permanece dentro de destilador durante todo el proceso de destilación, nada de este material entra y sale del sistema, tampoco hay generación ni consumo, por lo tanto, al aplicar la ecuación (2.1 – 1) a esta sustancia, se produce la simplificación mostrada en la ecuación (7.2 – 2). Al colocar la ecuación (7.2 – 7) en la ecuación (7.2 – 2) y simplificar se produce la siguiente expresión, que proporciona el balance de materia para este compuesto durante la destilación:

$$m_{final} = m_{inicial} \quad (7.2 - 25)$$

Los resultados están contenidos en la tabla 7.2.4.

7.2.2.4. Etapa de enfriamiento

Se realiza alrededor del reactor identificado en la figura 7.2.1 como R3. Después de que la etapa de destilación posibilita la separación del reactivo 1 en exceso del producto final, en el equipo de reacción (enfriador en este caso) únicamente queda la sustancia 3 en la cantidad que se produce durante la reacción. Esta es la masa que se somete a enfriamiento, y durante éste no experimenta modificación alguna, por lo tanto la masa es constante e igual a la cantidad que se obtiene en la reacción:

$$(m_3)_{enfriada} = (m_3)_{producido} \quad (7.2 - 26)$$

Que representa el balance de materia durante la etapa de enfriamiento, y los resultados ya están contenidos en la tabla 7.2.4.

Tabla 7.2.4. Balance de materia para la etapa de destilación en el proceso de producción de tereftalato de dioctilo, se presenta en masa y en moles.

Sistema de reacción	$m_{inicial}$	m_1^{exc}	m_3	$n_{inicial}$	n_1^{exc}	n_3
	$m_1^{exc} + m_3$	Exceso	Producido	$n_1^{exc} + n_3$	Exceso	Producido
	<i>kg</i>	<i>kg</i>	<i>kg</i>	<i>kmol</i>	<i>kmol</i>	<i>kmol</i>
3	24,668.5	3,510.0	21,158.5	81.1	27.0	54.2
5	24,668.5	3,510.0	21,158.5	81.1	27.0	54.2
6	16,446.0	2,340.3	14,105.7	54.1	18.0	36.1
7	16,446.0	2,340.3	14,105.7	54.1	18.0	36.1
9	14,687.4	1,757.2	12,930.2	46.6	13.5	33.1
10	24,348.5	3,190.0	21,158.5	78.7	24.5	54.2

7.2.2.5. Etapa de deshidratación

El análisis que se realiza en esta etapa es muy similar al efectuado en la etapa de destilación, los razonamientos son los mismos; el agua en esta etapa sustituye al alcohol de la anterior y el producto principal sigue siendo el mismo producto 3. Los procesos involucrados en una y en otra son diferentes, sin embargo, las ecuaciones para los balances de materia que se generan son de la misma forma. Así, el balance de materia total para el proceso de deshidratación queda representado por la ecuación (7.2 – 22), que escrita para esta etapa queda como:

$$m_3 = m_{inicial} - m_{H_2O} \quad (7.2 - 27)$$

Donde la $m_{inicial}$ es la suma de la masa de agua que da el contenido de humedad y la del producto principal al inicio de la deshidratación. Se establece que el contenido de humedad no rebasa el 3 % p/p de la masa total en la etapa de deshidratación y su valor al final de esta operación debe estar muy cerca de cero, por simplicidad se fija en este valor el contenido de humedad final.

En este mismo orden de ideas, la ecuación del balance de materia para el agua de deshidratación queda establecido por la ecuación (7.2 – 24), que escrita para esta etapa es:

$$m_{inicial} = m_{H_2O} = m_{retirada} \quad (7.2 - 28)$$

En forma análoga para el producto principal, el balance de materia durante la deshidratación está dado por la ecuación (7.2 – 25), con los respectivos valores numéricos que corresponde a esta etapa. La tabla 7.2.5 muestra los resultados para esta etapa.

La masa de agua mostrada corresponde al 3 % de la masa total dentro del secador y no a la masa del producto principal. Idealmente toda esta agua se elimina en la deshidratación, y los cálculos están basados sobre este supuesto.

7.2.3. Balances de energía

Como en el caso de los balances de materia, los balances de energía se realizan para las etapas de este proceso que emplean energía térmica que se describen en la sección 7.2.1 y sintetizan sobre la tabla 7.2.1. Los planteamientos están basados en el esquema de la figura 7.2.1 y se toman en cuenta las observaciones planteadas en la sección 7.1. Son datos necesarios para realizar los balances de energía, los siguientes:

Tabla 7.2.5. Balance de materia durante la etapa de deshidratación del producto final, tereftalato de dioctilo.

Sistema de reacción	n_3	m_3	m_{H_2O}	n_{H_2O}
	<i>kmol</i>	<i>kg</i>	<i>kg</i>	<i>kmol</i>
3	54.2	21,158.5	654.4	36.3
5	54.2	21,158.5	654.4	36.3
6	36.1	14,105.7	436.3	24.2
7	36.1	14,105.7	436.3	24.2
9	33.1	12,930.2	399.9	22.2
10	54.2	21,158.5	654.4	36.3

- Los balances de materia descritos y realizados en la sección anterior;
- Las propiedades termofísicas de las sustancias participantes en cada etapa: calor específico por sustancia y de los estados de agregación involucrados, temperaturas de transición entre estados de agregación, entalpías de transición;
- Las propiedades termoquímicas: entalpías de formación y entalpías de reacción.

Los dos últimos conjuntos de información mencionada se encuentran en el capítulo 6 y en el Apéndice.

Se utiliza como base la ecuación general del balance de energía para sistemas cerrados porque la mayoría de las etapas de los procesos son de este tipo, y se adecúa a la etapa de interés a la que se está aplicando. La ecuación de interés es la (3.5 – 5), escrita abajo como la ecuación (7.2 – 29):

$$\Delta H = Q_{neto} + W_{neto} \quad (7.2 - 29)$$

porque cumple con las suposiciones y restricciones para los procesos de la planta. Como nuestro interés es determinar la energía térmica, Q_{neto} , aprovechada en la planta, se despeja de la ecuación anterior para dejarla en forma explícita:

$$Q_{neto} = \Delta H - W_{neto} \quad (7.2 - 30)$$

En términos de la ecuación (7.2 – 30), los balances de energía para cualquiera de las operaciones o etapas de los procesos, de manera general, se reducen a dos pasos:

1. Cuantificar la variación de entalpía de la etapa, ΔH ; se realiza de diversas formas dependiendo de la transformación llevada a cabo;
2. Evaluar la cantidad de trabajo, W , que para cualquier etapa está dado por el que realiza el agitador que forma parte del sistema de reacción sobre la mezcla dentro del reactor, identificado como A en la figura 7.2.1. Se calcula con la ecuación (3.2 – 13), en esta sección identificada como ecuación (7.2 – 31). Se omite el subíndice porque no hay otro término igual.

$$W = \dot{W} \times t \quad (7.2 - 31)$$

7.2.3.1. Etapa de calentamiento

Se realizan alrededor del reactor identificado como R3 del sistema mostrado en la figura 7.2.1, que en esta etapa funciona como calentador. El cálculo está enfocado en determinar la cantidad de energía térmica necesaria para realizar el calentamiento de la mezcla de reactivos, como se menciona en la sección 7.2.1,

desde la temperatura ambiente, 15 °C, hasta la temperatura de inicio de la reacción, 183°C. Está formada por dos sustancias, 2 – etilhexanol y ácido tereftálico. Se aplican los dos pasos indicados en la sección 7.2.3.

La variación de entalpía de la mezcla requerida en el paso (1), se determina con la ecuación (7.2 – 32):

$$\Delta H = n_1(\Delta\bar{H})_1 + n_2(\Delta\bar{H})_2 \quad (7.2 - 32)$$

Siendo, n_i = cantidad de moles del componente i – ésimo de la mezcla; $(\Delta\bar{H})_i$ = variación molar de entalpía del i – ésimo componente durante el calentamiento, y se determina mediante la ecuación (3.3 – 9), llamada aquí ecuación (7.2 – 33), empleando los límites adecuados de temperatura y las funciones de calor específico del capítulo 6 (si son estimados) o del Apéndice (si es un dato disponible en la literatura):

$$\Delta\bar{H} = \int_{T_1}^{T_2} [\bar{C}_p(T)]dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots) dT \quad (7.2 - 33)$$

El término de trabajo, W , se calcula como se indica en el paso 2, aplicando la ecuación (7.2 – 31).

Conocidos los valores de variación de entalpía y la cantidad de trabajo por las ecuaciones (7.2 – 32) y (7.2 – 31), respectivamente, se sustituyen en la expresión (7.2 – 30) para evaluar la cantidad de energía térmica, Q_{neto} , que se debe suministrar a la mezcla de reactivos en la etapa de calentamiento. Los resultados se muestran en las tablas 7.2.6 y 7.2.7 para los sistemas o equipos usados en planta.

Tabla 7.2.6. Variación de entalpía de los reactivos durante la etapa de calentamiento, de 288.15 K a 456.15 K, en el proceso de tereftalato de dioctilo.

Sistema de reacción	Reactivos		Variación de entalpía		ΔH kJ
	n_1	n_2	$(\Delta\bar{H})_1$	$(\Delta\bar{H})_2$	
	kmol	kmol	kJ/kmol	kJ/kmol	
3	135.3	54.2	63,452.5	34,800.3	10,470,488.0
5	135.3	54.2	63,452.5	34,800.3	10,470,488.0
6	90.2	36.1	63,452.5	34,800.3	6,980,487.8
7	90.2	36.1	63,452.5	34,800.3	6,980,487.8
9	79.7	33.1	63,452.5	34,800.3	6,209,689.8
10	132.8	54.2	63,452.5	34,800.3	10,314,570.5

7.2.3.2. Etapa de reacción

- a) Se efectúan para el sistema de reacción, integrado en este proceso por el reactor, columna de rectificación, enfriador, condensador y tanque de separación, mostrado esquemáticamente en la figura 7.2.1.

El propósito es determinar la cantidad de energía térmica que se debe proporcionar a la mezcla de reactivos para que la reacción pueda efectuarse, una vez que durante el calentamiento alcanzan la temperatura adecuada. La reacción comienza cerca de la temperatura de ebullición normal del reactivo líquido y concluye con el agotamiento del reactivo sólido que es el reactivo limitante; para propósitos de cálculo se establece que la reacción se lleva a cabo entre 456.15 K y 518.15 K (183 °C y 245 °C).

Tabla 7.2.7. Calor o energía térmica requerida, Q_{neto} , para la etapa de calentamiento de reactivos del proceso de tereftalato de dioctilo.

Sistema de reacción	Agitación		W	ΔH	$Q = \Delta H - W$
	Potencia	Tiempo			
	kW	s	kJ	kJ	kJ
3	25	14,400	360,000	10,470,488.0	10,110,488.0
5	25	14,400	360,000	10,470,488.0	10,110,488.0
6	25	14,400	360,000	6,980,487.8	6,620,487.8
7	25	14,400	360,000	6,980,487.8	6,620,487.8
9	25	14,400	360,000	6,209,689.8	5,849,689.8
10	25	14,400	360,000	10,314,570.5	9,954,570.5

La reacción da comienzo a la temperatura menor del rango establecido, mientras transcurre, la temperatura se incrementa. Por la magnitud de la temperatura a la que sucede la reacción, parte del reactivo en exceso se vaporiza y emerge de la mezcla reactiva abandonándola junto con el subproducto; esta mezcla en fase vapor se lleva a condensación y después a enfriamiento a una temperatura supuesta de 70 °C, el subproducto abandona el proceso y el reactivo líquido se retorna al reactor. Una vez que termina la conversión de reactivos a productos y se alcanza la temperatura mayor, dentro del reactor queda el reactivo en exceso con el producto principal formando una mezcla en fase líquida, y nada del subproducto.

Tomando en cuenta las consideraciones del párrafo anterior y los alcances y las limitaciones establecidas en la sección 7.1, se postula aquí la siguiente forma de cuantificar esa cantidad de energía térmica que la etapa reactiva requiere: los reactivos empiezan la reacción a la temperatura menor del rango establecido, y se considera que éste es el estado inicial de la etapa reactiva; cuando la reacción finaliza, el subproducto es retirado y llevado a condensación mientras que la mezcla líquida de reactivo en exceso y producto principal se calienta hasta la temperatura mayor; esto constituye el estado final de dicha etapa. La energía que se necesita para realizar estos cambios es lo que constituye la energía térmica de la etapa de reacción, y se determina mediante la ecuación (7.2 – 30) aplicando la secuencia de dos pasos de la sección 7.2.3.

El valor de la variación de entalpía que debe utilizarse en esa expresión se cuantifica como en la ecuación (7.2 – 34):

$$\Delta H = \xi(\Delta\bar{H}_r) + \Delta H_{proc} \quad (7.2 - 34)$$

Siendo:

ΔH = variación de entalpía de la etapa de reacción; ξ = grado de avance de la reacción, unidad de mol, calculado como en la ecuación (2.3 – 1); $(\Delta\bar{H}_r)$ = entalpía de reacción, calculada en la sección 6.7.4 ; ΔH_{proc} = variación de entalpía del proceso reactivo, causada por llevar a los reactivos desde sus condiciones de entrada a sus estados de referencia (que son las condiciones de reacción), y llevar los productos de sus estados de referencia (las condiciones de reacción) hasta sus condiciones de salida.

El segundo término del miembro derecho de la ecuación (7.2 – 34) se evalúa de la siguiente forma:

$$\Delta H_{proc} = \sum_{i=1}^{3,4} (n_i \bar{H}_i)_{salida} - \sum_{i=1}^2 (n_i \bar{H}_i)_{entrada} \quad (7.2 - 35)$$

Siendo:

n_i = cantidad de moles del i – *ésimo* compuesto (productos o reactivos); \bar{H}_i = entalpía molar del i – *ésimo* compuesto (productos o reactivos) con respecto a un estado de referencia; se elige en este caso como estado de referencia la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, 456.15 K, en vista de que a esta condición se conoce la entalpía de reacción que es estimada en el capítulo 6.

Las condiciones de entrada son aquellas establecidas como el estado inicial de la etapa de reacción: los dos reactivos a la temperatura menor del intervalo de reacción, el reactivo 1 es líquido saturado y el reactivo 2 es sólido; las condiciones de salida son aquellas fijadas para el estado final de la reacción: reactivo 1 y producto 3 formando una mezcla líquida saturada a la temperatura final de la reacción y producto 4 como líquido subenfriado a la temperatura supuesta de 70°C.

Cada término del segundo miembro de la ecuación (7.2 – 35) es evaluado como sigue:

$$\sum_i n_i \bar{H}_i = \sum_i n_i \Delta \bar{H}_i \quad (7.2 - 36)$$

Siendo:

$\Delta \bar{H}_i$ = variación de la entalpía del i – *ésimo* compuesto al transitar de las condiciones de entrada al estado de referencia, o de éste a las condiciones de salida, según se trate del estado inicial o final de la reacción. Esta transición puede incluir cambio de fase como en el caso del subproducto, que al ir del estado de referencia a las condiciones de salida debe ser condensado a 373.15 K antes de alcanzar el estado final de 343.15 K (70 °C). Esta variación se determina mediante la ecuación (7.2 – 33) considerando:

$[\bar{C}_p(T)]$ = capacidad calorífica molar o calor específico molar de la i – *ésima* sustancia en función de la temperatura, en la fase o estado de agregación adecuada; $T_{inicial}$ = es la temperatura del estado inicial cuando se trata de sustancias que se encuentran al comienzo de la reacción, o la temperatura del estado de referencia cuando se trata de sustancias halladas al final de la reacción; T_{final} = es la temperatura del estado de referencia cuando se trata de sustancias que se encuentran al comienzo de la reacción, o la temperatura del estado final cuando se trata de sustancias que se hallan al final de la reacción, K .

El procedimiento para hallar el valor de la variación de entalpía durante la reacción utilizando las ecuaciones propuestas puede empezar con la ecuación (7.2 – 33), evaluando el cambio de entalpía de cada compuesto participante al recorrer una trayectoria que lo lleve del estado inicial de la reacción al estado de referencia si se trata de un compuesto que esté al empezar la reacción, o al ir de su estado de referencia al estado final si se trata de uno que se halla al finalizar la reacción, en esta transformación debe considerarse que el subproducto cambia de fase al ir del estado de referencia al estado final. A continuación se encuentra la cantidad de moles de cada sustancia utilizando el balance de materia dado por las ecuaciones (7.2 – 11), (7.2 – 12), (7.2 – 14) y (7.2 – 15) o tabla 7.2.3. Con estos resultados ya es posible obtener el cambio de entalpía del proceso reactivo utilizando la ecuación (7.2 – 35), tabla 7.2.10, previa evaluación de cada término con la ecuación (7.2 – 36), tablas 7.2.8 y 7.2.9. Esto genera el segundo término del segundo miembro de la ecuación (7.2 – 34).

La evaluación del primer término precisa saber el grado de avance de la reacción, parámetro que se calcula con la ecuación (2.3 – 1) de la sección 2.3. Con este resultado y el valor de la entalpía de reacción, ($\Delta \bar{H}_r$), replicado de la sección 6.7.4 ecuación (6.7 – 18) para esta transformación específica, junto con la solución de la ecuación (7.2 – 35) descrito en el párrafo anterior, se evalúa la variación de entalpía de la etapa de

reacción, ΔH , resolviendo la ecuación (7.2 – 34), hecho con el que culmina la búsqueda de esta propiedad del proceso reactivo, tabla 7.2.10, y el paso (1) de la secuencia dada en la sección 7.2.3.

Finalmente, la cantidad de calor neto, Q_{neto} , determinado para el sistema de reacción integrado como se describe antes, que precisa la etapa de reacción se calcula con la ecuación (7.2 – 30), no sin antes determinar el trabajo suministrado en esta etapa, como se indica por la ecuación (7.2 – 31). Se muestran los resultados en la tabla 7.2.11.

Tabla 7.2.8. Muestra el contenido de entalpía en el estado inicial de la etapa de reacción, cuando el balance de energía es alrededor del sistema total de reacción.

Sistema de reacción	n_1	$\Delta\bar{H}_1 = \bar{H}_1$	$n_1\bar{H}_1$	n_2	$\Delta\bar{H}_2 = \bar{H}_2$	$n_2\bar{H}_2$	$\sum_{i=1}^{c=2} (n_i\bar{H}_i)_e$
	<i>kmol</i>	<i>kJ/kmol</i>	<i>kJ</i>	<i>kmol</i>	<i>kJ/kmol</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>
3	135.3	0	0	54.2	0	0	0
5	135.3	0	0	54.2	0	0	0
6	90.2	0	0	36.1	0	0	0
7	90.2	0	0	36.1	0	0	0
9	79.7	0	0	33.1	0	0	0
10	132.8	0	0	54.2	0	0	0

b) Se efectúan alrededor del sistema de separación y enfriamiento que consta de la columna de rectificación, enfriador, condensador y tanque de balance y separación de líquidos, identificados como CR, E, CD y TB en la figura 7.2.1.

El interés de este cómputo es saber cuánta energía térmica se retira en el proceso de condensar los vapores provenientes del reactor y separar el subproducto del reactivo en exceso, de modo que el primero se elimine y el segundo se retorne en fase líquida al reactor. Se utiliza el enfoque de estados inicial y final, cada estado se define como sigue: el estado inicial está especificado por la temperatura más alta del intervalo de reacción y los dos componentes en fase vapor formando una mezcla que emerge del reactor y entra al sistema de enfriamiento y separación; el estado final lo constituye la temperatura de supuesta de 70 °C y cada componente en su fase líquida después de ser separados; se llama supuesta en virtud de que sobre el tanque de separación y balance no hay un indicador de temperatura que muestre el valor real de esta propiedad.

Sin embargo, para completar el cálculo y para una disposición adecuada del subproducto líquido y que el retorno del reactivo en exceso no sea a una temperatura muy baja para no afectar significativamente la reacción, se opta por este valor. En estos términos, la variación de entalpía que se necesita sustituir en la ecuación (7.2 – 30) se puede calcular como:

$$\Delta H = n_1^{exc} \Delta\bar{H}_1 + n_4 \Delta\bar{H}_4 \quad (7.2 - 37)$$

Donde la cantidad de moles para cada sustancia se determina con el balance de materia para esta parte, y el cambio de entalpía para cada compuesto está dado por la suma de los cambios al pasar del estado inicial al estado final siguiendo la trayectoria: enfriamiento del vapor desde la temperatura del estado inicial, condensación a la temperatura normal de ebullición y enfriamiento del condensado hasta la temperatura supuesta de separación (70 °C):

$$\Delta\bar{H}_i = (\Delta\bar{H}_{enfr})_{vap} + \Delta\bar{H}_{cond} + (\Delta\bar{H}_{enfr})_{liq} \quad (7.2 - 38)$$

Cada cambio de entalpía por enfriamiento necesaria en esta expresión es calculada con la ecuación (7.2 – 33), sustituyendo los valores o las relaciones adecuadas para el calor específico y los límites apropiados de temperaturas. El cambio de entalpía por condensación es simplemente la variación de entalpía de vaporización con el signo algebraico correcto. Los resultados para las ecuaciones (7.2 – 37) y (7.2 – 38) se muestran en la tabla 7.2.12.

Conocido el resultado dado por la ecuación (7.2 – 37) es posible utilizar la ecuación (7.2 – 30) para determinar la energía térmica que se retira del sistema de rectificación – enfriamiento – condensación – separación, Q_{cond} , sustituyendo la cantidad de trabajo igual a cero debido a que ningún tipo de esta propiedad es aplicada a través de las fronteras del sistema como en la ecuación (7.2 – 44) (tabla 7.2 – 12). De esta manera, el calor requerido y que aporta el aceite térmico durante la etapa de reacción, Q_{AT} , está contenido en el balance de calores mostrado en la ecuación (7.2 – 39):

$$Q_{neto} = Q_{AT} + Q_{cond} \quad (7.2 - 39)$$

De donde se despeja el valor de la cantidad de energía térmica cedida por el aceite térmico a la reacción:

$$Q_{AT} = Q_{neto} - Q_{cond} \quad (7.2 - 40)$$

Los resultados para la ecuación (7.2 – 40) se presentan en la tabla 7.2.13.

Tabla 7.2.10. Cálculo de la variación de entalpía, ΔH , de la etapa de reacción del proceso de fabricación de tereftalato de dioctilo.

Sistema de reacción	ξ	$\Delta\bar{H}_r$	$\xi(\Delta\bar{H}_r)$	$\sum_{i=1}^{c=3} (n_i \bar{H}_i)_s$	$\sum_{i=1}^{c=2} (n_i \bar{H}_i)_e$	ΔH_{proc}	ΔH
	kmol	kJ/kmol	kJ	kJ	kJ	kJ	kJ
3	54.2	285,531.6	15,468,442.8	-735,961.0	0	-735,961.0	14,732,481.8
5	54.2	285,531.6	15,468,442.8	-735,961.0	0	-735,961.0	14,732,481.8
6	36.1	285,531.6	10,312,295.2	-490,553.3	0	-490,553.3	9,821,741.9
7	36.1	285,531.6	10,312,295.2	-490,553.3	0	-490,553.3	9,821,741.9
9	33.1	285,531.6	9,452,937.3	-551,403.0	0	-551,403.0	8,901,534.3
10	54.2	285,531.6	15,468,442.8	-819,843.3	0	-819,843.3	14,648,599.5

Tabla 7.2.9. Muestra el contenido de entalpía en el estado final de la etapa de reacción, cuando el balance de energía es alrededor del sistema total de reacción.

Sistema de reacción	n_1^{exc}	$\Delta\bar{H}_1 = \bar{H}_1$	$n_1^{exc}\bar{H}_1$	n_3	$\Delta\bar{H}_3 = \bar{H}_3$	$n_3\bar{H}_3$	n_4	$\Delta\bar{H}_4 = \bar{H}_4$	$n_4\bar{H}_4$	$\sum_{i=1}^{c=3} (n_i\bar{H}_i)_s$
	<i>kmol</i>	<i>kJ/kmol</i>	<i>kJ</i>	<i>kmol</i>	<i>kJ/kmol</i>	<i>kJ</i>	<i>kmol</i>	<i>kJ/kmol</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>
3	27.0	34,136.9	920,088.9	54.2	61,028.0	3,306,141.4	108.3	-45,798.5	-4,962,191.4	-735,961.0
5	27.0	34,136.9	920,088.9	54.2	61,028.0	3,306,141.4	108.3	-45,798.5	-4,962,191.4	-735,961.0
6	18.0	34,136.9	613,480.0	36.1	61,028.0	2,204,094.3	72.2	-45,798.5	-3,308,127.6	-490,553.3
7	18.0	34,136.9	613,480.0	36.1	61,028.0	2,204,094.3	72.2	-45,798.5	-3,308,127.6	-490,553.3
9	13.5	34,136.9	460,627.6	33.1	61,028.0	2,020,419.8	66.2	-45,798.5	-3,032,450.3	-551,403.0
10	24.5	34,136.9	836,206.6	54.2	61,028.0	3,306,141.4	108.3	-45,798.5	-4,962,191.4	-819,843.3

Se basa en el contenido de entalpía de los productos en el estado final de la reacción.

Tabla 7.2.11. Cálculo de la energía térmica o calor neto, Q_{neto} , para la etapa de reacción en el proceso de tereftalato de dioctilo, calculado alrededor del sistema completo de reacción.

Sistema de reacción	Agitación		W	ΔH	$Q_{neto} = \Delta H - W$
	Potencia	Tiempo			
	<i>kW</i>	<i>s</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>
3	25	57,600	1,440,000	14,732,481.8	13,292,481.8
5	25	57,600	1,440,000	14,732,481.8	13,292,481.8
6	25	57,600	1,440,000	9,821,741.9	8,381,741.9
7	25	57,600	1,440,000	9,821,741.9	8,381,741.9
9	25	57,600	1,440,000	8,901,534.3	7,461,534.3
10	25	57,600	1,440,000	14,648,599.5	13,208,599.5

Tabla 7.2.12. Determinación de la cantidad de energía térmica que se retira del condensador, Q_{cond} , en la etapa de reacción del proceso de tereftalato de dioctilo.

Sistema de reacción	n_1^{exc}	$\Delta \bar{H}_1^{exc}$	n_4	$\Delta \bar{H}_4$	$\Delta H = \sum_{i=1}^{c=2} n_i(\Delta \bar{H}_i)$	$Q_{cond} = \Delta H$
	Exceso		Producido			
	kmol		kmol			
3	27.0	-111,335.6	108.3	-47,984.8	-8,199,897.9	-8,199,897.9
5	27.0	-111,335.6	108.3	-47,984.8	-8,199,897.9	-8,199,897.9
6	18.0	-111,335.6	72.2	-47,984.8	-5,466,883.6	-5,466,883.6
7	18.0	-111,335.6	72.2	-47,984.8	-5,466,883.6	-5,466,883.6
9	13.5	-111,335.6	66.2	-47,984.8	-4,679,526.2	-4,679,526.2
10	24.5	-111,335.6	108.3	-47,984.8	-7,926,320.6	-7,926,320.6

Tabla 7.2.13. Energía térmica requerida por la etapa de reacción para la producción de tereftalato de dioctilo, Q_{AT} , y que es aportada por el aceite térmico.

Sistema de reacción	$Q_{neto} = \Delta H - W$	$Q_{cond} = \Delta H$	$Q_{AT} = Q_{neto} - Q_{cond}$
	kJ	kJ	kJ
3	13,292,481.8	-8,199,897.9	21,492,379.7
5	13,292,481.8	-8,199,897.9	21,492,379.7
6	8,381,741.9	-5,466,883.6	13,848,625.5
7	8,381,741.9	-5,466,883.6	13,848,625.5
9	7,461,534.3	-4,679,526.2	12,141,060.5
10	13,208,599.5	-7,926,320.6	21,134,920.1

7.2.3.3. Etapa de destilación

- a) Se llevan a cabo alrededor del sistema de destilación, formado por el reactor (destilador), columna de rectificación, enfriador, condensador y tanque de separación, mostrado esquemáticamente en la figura 7.2.1.

Interesa realizar este balance para saber cuánta energía térmica es utilizada durante la etapa de destilación, que se lleva a cabo a temperatura constante de 508.15 K. Se hace notar que para ello debe aplicarse vacío al sistema. Como en el caso de la etapa de reacción, el balance de energía para la destilación se secciona en dos: la primera, alrededor de todo el sistema de destilación y presentada en esta sección.

En ésta, el estado inicial está especificado por la condición de la mezcla dentro del destilador que incluye la masa o moles de las sustancias participantes (exceso del reactivo 1 y producto 3) y la temperatura que se fija como aquella a la que finaliza la reacción; en tanto, el estado final se define por el contenido del destilador que es el producto principal purificado a la temperatura de destilación, y el reactivo 1 en exceso ya separado del producto principal, a una temperatura cercana a la ambiente, que por observación directa en el proceso y a falta de un instrumento indicador de temperatura en el tanque colector se asume que es de 50 °C.

El valor de cambio de entalpía para esta primera parte de la etapa de destilación que se debe sustituir en la ecuación (7.2 – 30) se calcula como:

$$\Delta H = n_1^{exc} \Delta \bar{H}_1 + n_3 \Delta \bar{H}_3 \quad (7.2 - 41)$$

Donde el cambio de entalpía para cada compuesto está dado por la suma de los cambios al pasar del estado inicial al estado final siguiendo la trayectoria: enfriamiento del líquido desde la temperatura del estado inicial, hasta la temperatura final establecida para cada uno, 508.15 K para el contenido del destilador y 323.15 K para el tanque separador:

$$\Delta \bar{H}_i = (\Delta \bar{H}_{enfr})_{liq} \quad (7.2 - 42)$$

El cambio de entalpía necesaria en esta expresión es calculada con la ecuación (7.2 – 33), sustituyendo los valores o las relaciones adecuadas para el calor específico y los límites apropiados de temperaturas. Los resultados se observan sobre la tabla 7.2.14.

La cantidad de trabajo que se debe considerar en esta primera sección se calcula con la ecuación (7.2 – 31). Este resultado y el ofrecido por la ecuación (7.2 – 41) se sustituyen en la ecuación (7.2 – 30) para obtener la cantidad de energía térmica de esta primera parte, que aquí se llama calor neto, Q_{neto} . Se tienen los resultados en la tabla 7.2.15.

b) Balance de energía para el sistema de separación formado por la columna de rectificación (CR), enfriador (E), condensador (CD) y tanque de separación (TB).

La segunda sección de este balance, presentada aquí, se realiza alrededor del sistema de rectificación – enfriamiento – condensación – separación; el estado inicial se especifica por la cantidad de alcohol en exceso en fase vapor y a la temperatura final de la reacción; mientras tanto, el estado final es el mismo que se define en la primera sección para este compuesto. Por lo tanto, la única sustancia que está presente es el alcohol en exceso (reactivo 1), sigue la transformación que lo lleva de su fase vapor sobrecalentado a la temperatura más alta de la reacción, 518.15 K, hasta su fase líquida subenfriada a 323.15 K, pasando por la condensación a su temperatura normal de ebullición, 456.15 K. Esto ocurre en el sistema descrito y es para lo que se realiza el balance de energía. El cambio de entalpía es entonces:

$$\Delta H = n_1 \left[(\Delta \bar{H}_{enfr})_{vap} + \Delta \bar{H}_{cond} + (\Delta \bar{H}_{enfr})_{liq} \right] \quad (7.2 - 43)$$

Tabla 7.2.14. Variación de entalpía durante la etapa de destilación en la producción de tereftalato de dioctilo, se determina alrededor del sistema completo de destilación.

Sistema de reacción	n_1^{exc} kmol	$\Delta \bar{H}_1 = \bar{H}_1$ kJ/kmol	$n_1^{exc} \bar{H}_1$ kJ	n_3 kmol	$\frac{\Delta \bar{H}_3}{= \bar{H}_3}$ kJ/kmol	$n_3 \bar{H}_3$ kJ	ΔH kJ
3	27.0	-87,070.8	-2,346,809.9	54.2	-10,160.8	-550,455.2	-2,897,265.1
5	27.0	-87,070.8	-2,346,809.9	54.2	-10,160.8	-550,455.2	-2,897,265.1
6	18.0	-87,070.8	-1,564,762.8	36.1	-10,160.8	-366,970.1	-1,931,732.9
7	18.0	-87,070.8	-1,564,762.8	36.1	-10,160.8	-366,970.1	-1,931,732.9
9	13.5	-87,070.8	-1,174,892.2	33.1	-10,160.8	-336,389.3	-1,511,281.5
10	24.5	-87,070.8	-2,132,856.9	54.2	-10,160.8	-550,455.2	-2,683,312.1

Cada cambio de entalpía por enfriamiento necesaria en esta expresión es calculada con la ecuación (7.2 – 33), sustituyendo los valores o las relaciones adecuadas para el calor específico y los límites apropiados de temperaturas.

El resultado de la ecuación anterior se sustituye en la ecuación (7.2 – 30) para cuantificar la cantidad de energía térmica para esta segunda parte de la etapa en consideración. La cantidad de trabajo es igual a cero debido a que no hay agitador ni otro tipo de dispositivo que lo transfiera hacia o desde el sistema delimitado. Así, la energía térmica retirada en el condensador es:

$$Q_{cond} = \Delta H \quad (7.2 - 44)$$

Tabla 7.2.15. Cálculo de energía térmica, Q_{neto} , que se retira en la etapa de destilación durante la producción del tereftalato de dioctilo, realizado alrededor del sistema completo de destilación.

Sistema de reacción	Agitación		W	ΔH	$Q_{neto} = \Delta H - W$
	Potencia	Tiempo			
	kW	s	kJ	kJ	kJ
3	25	19,800	495,000	-2,897,265.1	-3,392,265.1
5	25	19,800	495,000	-2,897,265.1	-3,392,265.1
6	25	19,800	495,000	-1,931,732.9	-2,426,732.9
7	25	19,800	495,000	-1,931,732.9	-2,426,732.9
9	25	19,800	495,000	-1,511,281.5	-2,006,281.5
10	25	19,800	495,000	-2,683,312.1	-3,178,312.1

Los resultados se resumen sobre la tabla 7.2.16. La cantidad total de calor que debe aportar el medio de calefacción para la destilación se determina con la expresión (7.2 – 40), y los resultados se muestran en la tabla 7.2.17.

Tabla 7.2.16. Variación de la entalpía y energía térmica en el enfriamiento y condensación del reactivo 1 en exceso durante la destilación, balance alrededor del enfriador – condensador.

Sistema de reacción	n_1^{exc}	$\Delta \bar{H}_1$	$\Delta H = n_1^{exc} \Delta \bar{H}_1$	$Q_{cond} = \Delta H$
	Exceso			
	$kmol$	$kJ/kmol$	kJ	kJ
3	27.0	-117,875.1	-3,177,076.2	-3,177,076.2
5	27.0	-117,875.1	-3,177,076.2	-3,177,076.2
6	18.0	-117,875.1	-2,118,352.5	-2,118,352.5
7	18.0	-117,875.1	-2,118,352.5	-2,118,352.5
9	13.5	-117,875.1	-1,590,551.6	-1,590,551.6
10	24.5	-117,875.1	-2,887,429.9	-2,887,429.9

Se observa que es negativo, lo que indica que debe retirarse calor, no suministrarse. Esta etapa en realidad no utiliza la energía del fluido térmico. Esto es razonable porque la destilación se realiza en forma isotérmica, disminuye la presión, por lo tanto, según este cálculo, el contenido energético de la mezcla en el destilador es suficiente para vaporizar todo el reactivo 1 en exceso.

Tabla 7.2.17. Determinación de la cantidad de energía térmica, Q_{AT} , que requiere la etapa de destilación en la producción de tereftalato de dioctilo, y que supone aporta el fluido térmico.

Sistema de reacción	Q_{neto}	Q_{cond}	$Q_{AT} = Q_{neto} - Q_{cond}$
	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>
3	-3,392,265.1	-3,177,076.2	-215,188.8
5	-3,392,265.1	-3,177,076.2	-215,188.8
6	-2,426,732.9	-2,118,352.5	-308,380.4
7	-2,426,732.9	-2,118,352.5	-308,380.4
9	-2,006,281.5	-1,590,551.6	-415,729.9
10	-3,178,312.1	-2,887,429.9	-290,882.2

7.2.3.4. Etapa de enfriamiento

Se efectúa el balance de energía para la etapa de enfriamiento con la finalidad de evaluar cuánta energía térmica debe retirarse del producto final al llevarlo de la temperatura de destilación a la temperatura de la siguiente etapa de acondicionamiento, que es de 378.15 K. Esta operación se realiza dentro del reactor identificado como R3 en la figura 7.2.1, que en esta ocasión funciona como un intercambiador de calor, el producto final del proceso es el fluido caliente y el agua utilizada para la refrigeración es el fluido frío.

El valor de esta energía térmica se determina con la ecuación (7.2 – 30), donde el término del trabajo considera la aportación de energía que hace el agitador sobre el fluido caliente y se cuantifica con la expresión (7.2 – 31). El cambio de entalpía por enfriamiento necesaria en esta expresión es calculada con la ecuación (7.2 – 33), sustituyendo el valor o la relación adecuada para el calor específico del producto final y los límites apropiados de temperaturas, considerando que el enfriamiento comienza a 508.15 K y termina a 378.15 K. La tabla 7.2.18 muestra los resultados.

7.2.3.5. Etapa de deshidratación

Se llevan a cabo alrededor del sistema de secado formado por el reactor o secador, columna de rectificación, enfriador, condensador, tanque de separación, como se muestra en la figura 7.2.1.

La deshidratación o secado es la penúltima operación del proceso de fabricación de tereftalato de dioctilo. Al producto final se le retira la humedad que adquiere en las etapas comprendidas entre el enfriamiento y ésta. Se realiza a vacío a 383.15 K en el reactor que funciona como secador, calentándose desde 358.15 K. La finalidad del cálculo es encontrar la cantidad de energía térmica que se requiere para llevar a cabo esta etapa.

Como en el caso de la etapa de destilación, el balance de energía para la deshidratación se separa en dos partes: la primera, alrededor de todo el sistema de secado. En ésta, el estado inicial está especificado por la condición del producto húmedo, 3 % de humedad en peso, (producto 3 y producto 4) y la temperatura que se fija como aquella a la que inicia el calentamiento durante esta operación, 358.15 K; mientras tanto, el estado final se define por el contenido del secador que es el producto principal seco a la temperatura de secado, y el agua en fase líquida ya separada del producto final, a una temperatura cercana a la ambiente, que por observación directa en el proceso y a falta de un instrumento indicador de temperatura en el tanque colector se asume que es de 50 °C.

Tabla 7.2.18. Balance de energía de la etapa de enfriamiento del proceso de tereftalato de dioctilo. La cantidad de energía térmica a retirar está dada en la columna Q_{neto} .

Sistema de reacción	n_3	$\Delta\bar{H}_3$	ΔH	Agitación		W	$Q = \Delta H - W$
				Potencia	Tiempo		
	<i>kmol</i>	<i>kJ/kmol</i>	<i>kJ</i>	<i>kW</i>	<i>s</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>
3	54.2	-120,974.4	-6,553,687.1	25	3600	90,000	-6,643,687.1
5	54.2	-120,974.4	-6,553,687.1	25	3600	90,000	-6,643,687.1
6	36.1	-120,974.4	-4,369,124.8	25	3600	90,000	-4,459,124.8
7	36.1	-120,974.4	-4,369,124.8	25	3600	90,000	-4,459,124.8
9	33.1	-120,974.4	-4,005,031.0	25	3600	90,000	-4,095,031.0
10	54.2	-120,974.4	-6,553,687.1	25	3600	90,000	-6,643,687.1

La segunda parte de este balance se realiza alrededor del sistema de rectificación – enfriamiento – condensación – separación; en ésta, el estado inicial se especifica por la cantidad de agua que se retira en fase vapor y a la temperatura de secado; en tanto, el estado final es el mismo que se define en la primera sección para esta sustancia.

a) Balance de energía para todo el sistema de secado, figura 7.2.1.

El valor de cambio de entalpía para esta primera parte de la etapa de deshidratación que se debe sustituir en la ecuación (7.2 – 30) se calcula con la siguiente versión de la ecuación (7.2 – 41):

$$\Delta H = n_3\Delta\bar{H}_3 + n_4\Delta\bar{H}_4 \quad (7.2 - 41)$$

Donde el cambio de entalpía para cada compuesto está dado por la suma de los cambios al pasar del estado inicial al estado final siguiendo cada uno trayectorias particulares: calentamiento del producto final líquido desde la temperatura del estado inicial hasta la temperatura final establecida para la deshidratación; enfriamiento del agua desde la temperatura del estado inicial hasta la temperatura a la que es eliminada del proceso, 323.15 K, en el tanque separador. Se calculan con la ecuación (7.2 – 33), sustituyendo los valores o las relaciones adecuadas para el calor específico y los límites apropiados de temperaturas. Ver los resultados en la tabla 7.2.19.

La cantidad de trabajo que se debe considerar se calcula con la ecuación (7.2 – 31). Este resultado y el ofrecido por la ecuación (7.2 – 41) se sustituyen en la ecuación (7.2 – 30) para obtener la cantidad de energía térmica de esta primera parte, que aquí se llama calor neto, Q_{neto} . Los resultados están en la tabla 7.2.20.

b) Balance de energía para el sistema de separación formado por la columna de rectificación, enfriador, condensador y tanque de separación, etiquetados como CR, E, CD y TB en la figura 7.2.1.

En esta sección la única sustancia que está presente es el agua que da la humedad (producto 4), sigue la transformación que lo lleva de su fase vapor sobrecalentado a la temperatura de la deshidratación, hasta su fase líquida subenfriada a 323.15 K, pasando por la condensación a su temperatura normal de ebullición, 373.15 K. Esto ocurre en el sistema descrito y es para lo que se realiza el balance de energía. El cambio de entalpía es entonces:

Tabla 7.2.19. Variación de entalpía durante la etapa de deshidratación, se calcula alrededor de todo el sistema de deshidratación.

Sistema de reacción	n_3	$\Delta\bar{H}_3$	$n_3\Delta\bar{H}_3$	n_{H_2O}	$\Delta\bar{H}_{H_2O}$	$n_{H_2O}\Delta\bar{H}_{H_2O}$	ΔH
	<i>kmol</i>	<i>kJ/kmol</i>	<i>kJ</i>	<i>kmol</i>	<i>kJ/kmol</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>
3	54.2	21,050.2	1,140,374.7	36.3	-2,639.6	-95,883.3	1,044,491.4
5	54.2	21,050.2	1,140,374.7	36.3	-2,639.6	-95,883.3	1,044,491.4
6	36.1	21,050.2	760,249.8	24.2	-2,639.6	-63,922.2	696,327.6
7	36.1	21,050.2	760,249.8	24.2	-2,639.6	-63,922.2	696,327.6
9	33.1	21,050.2	696,895.6	22.2	-2,639.6	-58,595.3	638,300.3
10	54.2	21,050.2	1,140,374.7	36.3	-2,639.6	-95,883.3	1,044,491.4

$$\Delta H = n_4 \left[(\Delta\bar{H}_{enfr})_{vap} + \Delta\bar{H}_{cond} + (\Delta\bar{H}_{enfr})_{liq} \right] \quad (7.2 \ 45)$$

Cada cambio de entalpía por enfriamiento necesaria en esta expresión es calculada con la ecuación (7.2 – 33), sustituyendo los valores o las relaciones adecuadas para el calor específico y los límites apropiados de temperaturas. El resultado dado por esta expresión se sustituye en la ecuación (7.2 – 30) para cuantificar la energía térmica para esta segunda parte de la etapa en consideración.

Tabla 7.2.20. Energía térmica neta, Q_{neto} , de la etapa de deshidratación.

Sistema de reacción	Agitación		W	ΔH	$Q_{neto} = \Delta H - W$
	Potencia	Tiempo			
	<i>kW</i>	<i>s</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>
3	25	14,400	360,000	1,044,491.4	684,491.4
5	25	14,400	360,000	1,044,491.4	684,491.4
6	25	14,400	360,000	696,327.6	336,327.6
7	25	14,400	360,000	696,327.6	336,327.6
9	25	14,400	360,000	638,300.3	278,300.3
10	25	14,400	360,000	1,044,491.4	684,491.4

La cantidad de trabajo es igual a cero debido a que no hay agitador ni otro tipo de dispositivo que lo transfiera hacia o desde el sistema delimitado. Así, la energía térmica retirada en el condensador se determina con la ecuación (7.2 – 44). Los resultados que proporciona la ecuación (7.2 – 45) se hallan en la tabla 7.2.21.

La cantidad total de calor que debe aportar el medio de calefacción para la deshidratación se determina con la ecuación (7.2 – 40). Se presentan los resultados en la tabla 7.2.22.

7.2.4. Cálculo de los requerimientos energéticos para el proceso Tereftalato de dioctilo

La suma de los valores de energía térmica calculados para cada etapa como se describe en la sección 7.2.3, permite determinar la cantidad de energía térmica que necesita el proceso de elaboración de tereftalato de dioctilo para una cantidad dada de reactivos y con la conversión del 100% del reactivo limitante. Este procedimiento se realiza para todos los reactores con la intención de cuantificar la energía térmica necesaria por lote en un equipo particular; los resultados se emplean para calcular un valor promedio de

energía térmica requerida por cada kilogramo fabricado de este producto. De igual forma y con los datos generados en la sección anterior, se calcula la energía térmica desechada en cada etapa. Los resúmenes de estos dos conceptos se exhiben sobre las tablas 7.2.23 y 7.2.24.

Tabla 7.2.21. Variación de entalpía y calor retirado en el condensador durante la deshidratación, se calcula alrededor del enfriador – condensador – tanque de separación.

Sistema de reacción	n_{H_2O}	$\Delta\bar{H}_{H_2O}$	$n_{H_2O}\Delta\bar{H}_{H_2O}$	$\Delta H = Q_{cond}$
	kmol	kJ/kmol	kJ	kJ
3	36.3	-44,776.2	-1,626,475.5	-1,626,475.5
5	36.3	-44,776.2	-1,626,475.5	-1,626,475.5
6	24.2	-44,776.2	-1,084,317.0	-1,084,317.0
7	24.2	-44,776.2	-1,084,317.0	-1,084,317.0
9	22.2	-44,776.2	-993,957.3	-993,957.3
10	36.3	-44,776.2	-1,626,475.5	-1,626,475.5

Tabla 7.2.22. Energía térmica que requiere la etapa de deshidratación, proporcionada por el fluido térmico, Q_{AT} .

Sistema de reacción	Q_{neto}	$Q_{cond} = \Delta H$	$Q_{AT} = Q_{neto} - Q_{cond}$
	kJ	kJ	kJ
3	684,491.4	-1,626,475.5	2,310,966.9
5	684,491.4	-1,626,475.5	2,310,966.9
6	336,327.6	-1,084,317.0	1,420,644.6
7	336,327.6	-1,084,317.0	1,420,644.6
9	278,300.3	-993,957.3	1,272,257.6
10	684,491.4	-1,626,475.5	2,310,966.9

Tabla 7.2.23. Requerimiento térmico del proceso de tereftalato de dioctilo.

Sistema de reacción	Tereftalato de dioctilo	$Q_{calentamiento}$	$Q_{reacción}$	$Q_{deshidratación}$	Q_{Total}	Energía por unidad de masa
	kg	kJ	kJ	kJ	kJ	kJ/kg
3	20933	10,110,488.0	21,492,379.7	2,310,966.9	33,913,834.6	1620.11
5	20933	10,110,488.0	21,492,379.7	2,310,966.9	33,913,834.6	1620.11
6	14000	6,620,487.8	13,848,625.5	1,420,644.6	21,889,757.8	1563.55
7	14000	6,620,487.8	13,848,625.5	1,420,644.6	21,889,757.8	1563.55
9	12930	5,849,689.8	12,141,060.5	1,272,257.6	19,263,007.9	1489.79
10	20933	9,954,570.5	21,134,920.1	2,310,966.9	33,400,457.5	1595.59

Se muestra el resumen de la cantidad de energía térmica requerida por el proceso de fabricación de tereftalato de dioctilo en cada sistema de reacción. Los valores son tomados de las tablas 7.2.7, 7.2.13 y 7.2.22 que son las que muestran los valores correspondientes de calor requerido para las etapas de

calentamiento, reacción y deshidratación, usuarios intensivos de la energía térmica transportada por el aceite térmico; sumados estos valores se determina la cantidad total de calor del proceso. La última columna muestra la energía térmica que se utiliza por cada unidad, kilogramo, de producto elaborado de acuerdo con las condiciones del proceso y los alcances y limitaciones de este proyecto; se obtiene al dividir la cantidad total de calor entre el tamaño de lote producido en cierto sistema de reacción. Este tamaño de lote es el que en la práctica se utiliza en los procesos administrativos de la empresa, no el que da la estequiometría de la reacción contenidos en las tablas 7.2.3 a 7.2.5. EL valor promedio de la última columna es $1,575.5 \text{ kJ/kg}$, que es el utilizado en los cálculos posteriores para determinar otros parámetros operativos o administrativos.

Tabla 7.2.24. Energía desechada en el proceso de tereftalato de dioctilo.

Sistema de reacción	Tereftalato de dioctilo	$Q_{reacción}$	$Q_{destilación}$	$Q_{enfriamiento}$	$Q_{deshidratación}$	Q_{Total}	Energía por unidad de masa
	<i>kg</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ/kg</i>
3	20933	-8,199,897.9	-3,177,076.2	-6,643,687.1	-1,626,475.5	-19,647,136.8	-938.6
5	20933	-8,199,897.9	-3,177,076.2	-6,643,687.1	-1,626,475.5	-19,647,136.8	-938.6
6	14000	-5,466,883.6	-2,118,352.5	-4,459,124.8	-1,084,317.0	-13,128,677.9	-937.8
7	14000	-5,466,883.6	-2,118,352.5	-4,459,124.8	-1,084,317.0	-13,128,677.9	-937.8
9	12930	-4,679,526.2	-1,590,551.6	-4,095,031.0	-993,957.3	-11,359,066.1	-878.5
10	20933	-7,926,320.6	-2,887,429.9	-6,643,687.1	-1,626,475.5	-19,083,913.2	-911.7

La cantidad de calor desechado que se muestra en esta tabla se toma de las tablas 7.2.12, 7.2.16, 7.2.18, 7.2.21 que muestran los valores de energía térmica desechada en reactores o condensadores en las etapas respectivas del proceso de fabricación de tereftalato de dioctilo. La energía térmica es removida con agua de refrigeración y conducida a la torre de enfriamiento. Esta característica es propia de las etapas de reacción, destilación, enfriamiento y deshidratación, y al sumar los valores que aportan producen el total mostrado. La última columna muestra la energía térmica que se retira por cada unidad, kilogramo, de producto elaborado de acuerdo con las condiciones del proceso y los alcances y limitaciones de este proyecto; se obtiene al dividir la cantidad total de calor entre el tamaño de lote producido en cierto sistema de reacción. Este tamaño de lote es el que en la práctica se utiliza en los procesos administrativos de la empresa, no el que da la estequiometría de la reacción contenidos en las tablas 7.2.3 a 7.2.5. EL valor promedio de la última columna es -923.8 kJ/kg .

7.3. Proceso Aceite de soya epoxidado

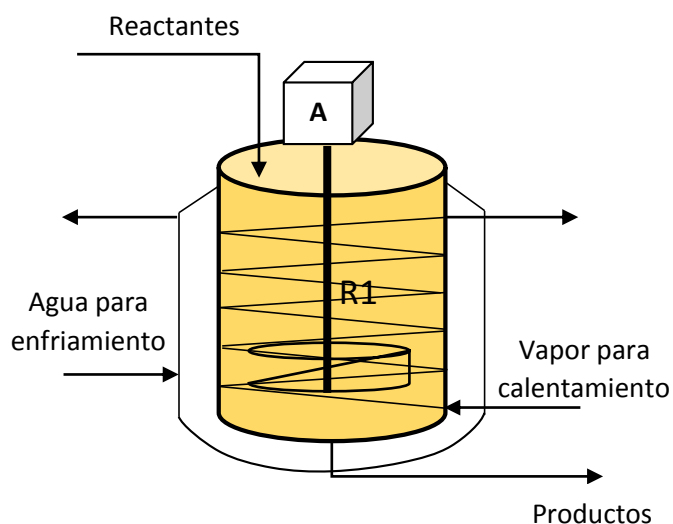
7.3.1. Descripción

Procediendo en forma similar como se describe en la sección 7.2 para el proceso Tereftalato de dioctilo, y considerando las reservas correspondientes debido a la diferencia entre procesos, se obtienen los resultados mostrados en las tablas 7.3.2 y 7.3.3 correspondientes al proceso Aceite de soya epoxidado. Están basados en las operaciones o etapas señaladas en la tabla 7.3.1, el esquema del sistema de reacción de la figura 7.3.1, y en la estequiometría de la reacción principal indicada por la ecuación (7.3 – 1).

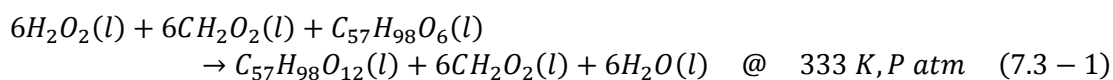
Tabla 7.3.1. Etapas para la manufacturación de aceite de soya epoxidado.

Etapas de proceso	Uso de energía térmica
Calentamiento	Adición
Reacción	Eliminación
Neutralización	Eliminación
Deshidratación	Adición

Figura 7.3.1. Sistema para la producción de aceite de soya epoxidado.



Integrado por reactor batch (R) para proceso de aceite de soya epoxidado con chaqueta enfriamiento y serpentín para calentamiento, y agitador eléctrico (A); reactores 1, 4, y 8 (R1, R4, y R8). Dependiendo del proceso y sus etapas, puede ser un sistema de calentamiento, de reacción, o de secado.



Las sustancias que toman parte son varias y se les asigna un índice identificador para simplificar y facilitar la nomenclatura, de acuerdo con lo siguiente: peróxido de hidrógeno (1), ácido metanoico (2), aceite de soya (3), aceite de soya epoxidado (4), agua (5). Los primeros tres son reactivos, el aceite de soya es el reactivo limitante; los últimos dos son productos, el aceite de soya epoxidado es el producto principal o producto final y el agua es un subproducto.

7.3.2. Cálculo de los requerimientos energéticos del proceso aceite de soya epoxidado

Se muestran en las tablas 7.3.2 y 7.3.3 los requerimientos térmicos del proceso de fabricación de aceite de soya epoxidado.

Tabla 7.3.2. Requerimiento térmico del proceso de Aceite de soya epoxidado.

Sistema de reacción	Aceite de soya epoxidado	Etapa		Calor a suministrar	
		Deshidratación Q_{desh}	Total	Por unidad de producto	
			Q_{AT}		
	kg	kJ	kJ	kJ/kg	
1	12,105.2	2,408,114.0	2,408,114.0	198.9	
4	21,346.2	4,555,625.2	4,555,625.2	213.4	
8	12,105.2	2,408,114.0	2,408,114.0	198.9	

Se muestra el resumen de la cantidad de energía térmica requerida por el proceso de fabricación de aceite de soya epoxidado en cada sistema de reacción. Son los valores correspondientes para la etapa de deshidratación, única etapa que utiliza la energía térmica transportada por el vapor saturado. La última columna muestra la energía térmica que se utiliza por cada unidad, kilogramo, de producto elaborado de acuerdo con las condiciones del proceso; se obtiene al dividir la cantidad total de calor entre el tamaño de lote producido en cierto sistema de reacción. Este tamaño de lote es el que da la estequiometría de la reacción. El valor promedio de la última columna es 203.8 kJ/kg , que es el utilizado en los cálculos posteriores para determinar otros parámetros operativos o administrativos.

Tabla 7.3.3. Energía desechada en el proceso de aceite de soya epoxidado.

Sistema de reacción	Aceite de soya epoxidado	Etapa		Calor a retirar	
		Reacción Q_r	Neutralización Q_{neutr}	Total	Por unidad de producto
				Q_{AE}	
	kg	kJ	kJ	kJ/kg	
1	12,105.2	-14,110,302.0	-381,233.1	-14,491,535.1	-1,197.1
4	21,346.2	-23,368,807.5	-672,487.5	-24,041,294.9	-1,126.3
8	12,105.2	-14,110,302.0	-381,233.1	-14,491,535.1	-1,197.1

La cantidad de calor desechado que se muestra en esta tabla pertenece a los valores de energía térmica desechada en los reactores en las etapas respectivas del proceso de fabricación de aceite de soya epoxidado. La energía térmica es removida con agua de refrigeración y conducida a la torre de enfriamiento. Esta característica es propia de las etapas de reacción y neutralización, y al sumar los valores que aportan producen el total mostrado. La última columna muestra la energía térmica que se retira por cada unidad, kilogramo, de producto elaborado de acuerdo con las condiciones del proceso; se obtiene al dividir la cantidad total de calor entre el tamaño de lote producido en cierto sistema de reacción. Este tamaño de lote es el que da la estequiometría de la reacción. El valor promedio de la última columna es $-1,173.5 \text{ kJ/kg}$.

7.4. Proceso Resina poliéster

7.4.1. Descripción

Procediendo en forma similar como se describe en la sección 7.2 para el proceso Tereftalato de dioctilo, se obtienen los resultados mostrados en las tablas 7.4.2 y 7.4.3 correspondientes al proceso Resina poliéster. Están basados en las operaciones o etapas señaladas en la tabla 7.4.1 y el esquema del sistema de reacción de la figura 7.2.1, los mismos que se emplean en planta para el Tereftalato de dioctilo.

Tabla 7.4.1. Etapas para la manufacturación de resina poliéster insaturada.

Etapas de proceso	Uso de energía térmica
Calentamiento	Adición
Primera reacción	Adición
Segunda reacción	Adición
Enfriamiento	Retiro

7.4.2. Cálculo de los requerimientos energéticos para el proceso Resina poliéster

Se muestran en las tablas 7.4.2 y 7.4.3 los requerimientos térmicos del proceso de fabricación de resina poliéster.

Tabla 7.4.2. Requerimiento térmico del proceso de fabricación de Resina poliéster.

Sistema de reacción	Resina poliéster	$Q_{calentamiento}$	$Q_{reacción\ 1}$	$Q_{reacción\ 2}$	$Q_{destilación}$	Q_{total}	Energía por unidad de masa
	<i>kg</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ</i>	<i>kJ/kg</i>
10	24,480.5	8,557,241.3	13,392,036.7	3,607,570.6	887,979.5	26,444,828.1	1,080.2
2	6,120.1	1,869,310.3	2,200,509.2	226,892.6	221,994.9	4,518,707.0	738.3

Se muestra el resumen de la cantidad de energía térmica requerida por el proceso de fabricación de resina poliéster en cada sistema de reacción. Son los valores correspondientes de calor requerido para las etapas de calentamiento, reacción y destilación, usuarios intensivos de la energía térmica transportada por el aceite térmico; sumados estos valores se determina la cantidad total de calor del proceso. La última columna muestra la energía térmica que se utiliza por cada unidad, kilogramo, de producto elaborado de acuerdo con las condiciones del proceso; se obtiene al dividir la cantidad total de calor entre el tamaño de lote producido en cierto sistema de reacción. Este tamaño de lote es el que da la estequiometría de las reacciones. El valor promedio de la última columna es 909.3 kJ/kg . Sin embargo, el valor para el reactor 2 es pequeño en comparación con el del reactor 10. Esto se atribuye a que la potencia del agitador del reactor 2 es muy grande para el tamaño de lote que se produce. El valor de 25 kW como potencia del agitador no debe ser correcto. Se elige el valor mayor para cálculos posteriores, $1,080.2\text{ kJ/kg}$.

Tabla 7.4.3. Energía desecheda en el proceso de Resina poliéster.

Sistema de reacción	Resina poliéster	$Q_{reacción\ 1}$	$Q_{reacción\ 2}$	$Q_{destilación}$	$Q_{enfriamiento}$	Q_{total}	Energía por unidad de masa
	kg	kJ	kJ	kJ	kJ	kJ	kJ/kg
10	24,480.5	-2,736,579.3	-2,120,113.9	-980,776.3	-8,388,163.9	-14,225,633.4	-581.1
2	6,120.1	-684,144.8	-530,028.5	-245,194.1	-2,434,541.0	-3,893,908.3	-636.2

La cantidad de calor desecheda que se muestra en esta tabla corresponde a los valores de energía térmica desecheda en reactores o condensadores en las etapas respectivas del proceso de fabricación de resina poliéster insaturada. La energía térmica es removida con agua de refrigeración y conducida a la torre de enfriamiento. Esta característica es propia de las etapas de reacción, destilación y enfriamiento, y al sumar los valores que aportan producen el total mostrado. La última columna muestra la energía térmica que se retira por cada unidad, kilogramo, de producto elaborado de acuerdo con las condiciones del proceso; se obtiene al dividir la cantidad total de calor entre el tamaño de lote producido en cierto sistema de reacción. Este tamaño de lote es el que da la estequiometría de las reacciones. El valor promedio de la última columna es -608.7 kJ/kg .

7.5. Cantidad mensual de energía térmica requerida por los procesos de fabricación

7.5.1. Resumen de las secciones 7.2.4, 7.3.2 y 7.4.2

Como se observa en el desarrollo de los balances de materia y energía para cada proceso, el resultado significativo es aquel que indica cuánta energía térmica se necesita para elaborar una unidad de masa de producto, para cualquiera de los tres analizados. La tabla 7.5.1 es una síntesis de esos resultados, contiene lo que puede llamarse índices de uso de energía de los procesos estudiados, evidencian la magnitud de la energía térmica necesaria que se debe agregar al proceso para lograr fabricar una masa unitaria del producto correspondiente. En las siguientes secciones se emplean para determinar la cantidad de energía térmica que cada producto o proceso utiliza durante periodos mensuales y su efecto en la operación de la planta.

Tabla 7.5.1. Energía térmica requerida por unidad de producto.

Producto o proceso	Energía requerida, kJ/kg
Tereftalato de dioctilo	1,575.5
Aceite de soya epoxidado	203.8
Resina poliéster	1,080.2

La tabla 7.5.2 complementa a la tabla anterior, muestra un resumen de los resultados de los cálculos relacionados con la cantidad de energía térmica que se debe retirar de los procesos de elaboración mientras se efectúan, energía que actualmente la planta desecha al ambiente. Observar que el signo negativo se debe a que la energía es desecheda por el proceso.

7.5.2. Energía necesaria por producto fabricado utilizando aceite térmico

En esta sección se utilizan los valores presentados en la tabla 7.5.1 para tasar la energía que se necesita en los procesos relacionados durante un cierto periodo de tiempo, el resultado que se logra es empleado

para evaluar el grado de aprovechamiento que alcanzan estos procesos de la energía que se les suministra a través de los fluidos térmicos. Se considera para ello la producción mensual de los productos involucrados como la base de cálculo y el periodo de interés.

Tabla 7.5.2. Energía térmica que se retira de los procesos por unidad de producto.

Producto o proceso	Energía retirada, <i>kJ/kg</i>
Tereftalato de dioctilo	-923.8
Aceite de soya epoxidado	-1,173.5
Resina poliéster	-608.7

Aunque esa determinación se realiza para todos los meses del año 2015, intervalo de tiempo sujeto de este estudio, se desarrolla el ejemplo para un mes en particular, y para los demás meses se muestran los resultados en las tablas correspondientes. Se realizan en primer lugar los cálculos relacionados con los productos o procesos que emplean el aceite mineral calentado en los tres hornos como fluido de calefacción, que son tereftalato de dioctilo y resina poliéster insaturada, y a continuación se hace lo propio para el producto/proceso de reacción de epoxidación del aceite de soya que utiliza el vapor de agua saturado que se genera en la caldera como fluido de calentamiento.

7.5.2.1. Energía necesaria para la fabricación de tereftalato de dioctilo, resina poliéster y los demás

En la tabla 7.5.3 (tomada de la tabla 5.5.2) se muestran las cantidades mensuales elaboradas de cada producto que demanda energía del aceite térmico. A partir de estos datos se realiza la cuantificación de la energía térmica que se debe proporcionar a cada proceso para lograr elaborar el producto correspondiente en la cantidad indicada. Se desarrollan los cálculos tomando como ejemplo los datos del mes de enero.

Cantidad de tereftalato de dioctilo producido, tomada de la tabla 7.5.3: 1,096,137 kg,

Energía requerida por unidad de producto, tomada de la tabla 7.5.1: $q_T = 1,575.5 \text{ kJ/kg}$,

Total de energía térmica requerida para la fabricación de tereftalato de dioctilo en el mes de enero, Q_{TEr} :

$$Q_{TEr} = 1,096,137 \text{ kg} \times 1,575.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 1,726,963,843.5 \text{ kJ}$$

$$Q_{TEr} = 1,726,963,843.5 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ GJ}}{1 \times 10^6 \text{ kJ}} = 1,727.0 \text{ GJ}$$

Este último es el valor buscado en unidades de gigajoule.

Se procede en forma similar para el producto resina poliéster insaturada.

Cantidad de resina poliéster producido: 60,360 kg,

Energía requerida por unidad de producto: $q_R = 1,080.2 \text{ kJ/kg}$,

Total de energía térmica requerida para la fabricación de resina poliéster insaturada en el mes de enero, Q_{REr} :

$$Q_{REr} = 60,360 \text{ kg} \times 1,080.2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 65,200,872 \text{ kJ}$$

$$Q_{REr} = 65,200,872 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ GJ}}{1 \times 10^6 \text{ kJ}} = 65.2 \text{ GJ}$$

Este es el valor buscado.

Se determina la cantidad total de energía térmica necesaria en el mes de enero, Q_{Er} , para la elaboración de estos dos productos sumando sus respectivos valores:

$$Q_{Er} = Q_{TEr} + Q_{REr}$$

$$Q_{Er} = 1,727.0 \text{ GJ} + 65.2 \text{ GJ} = 1,792.2 \text{ GJ}$$

Este valor representa una proporción de la cantidad total de energía que se usa en la planta proveniente del aceite térmico, que la transporta desde los hornos en que se calienta hasta los sistemas de reacción que la requieren (ver figura 5.4.1). Ese valor total se determina con la ayuda del resultado de la suma anterior, y además se necesita la proporción con la que los dos productos participan en la producción total lograda utilizando aceite para calentamiento. La información mostrada en la tabla 7.5.3 indica que el tereftalato de dioctilo posee una proporción de 78.9% y la resina poliéster insaturada aporta el 4.3%, al sumar estos valores resulta:

$$P_{TR} = 78.9\% + 4.3\% = 83.2\%$$

La porción faltante para completar 100% de los que usan aceite térmico para su elaboración, se distribuye en un catálogo amplio de productos (entre 30 y 40 posiblemente) cuya manufacturación es ocasional, y por lo tanto su impacto en el presente estudio es pequeño. Para fines de este estudio esa porción se agrupa en un producto que se denomina aquí como “Los demás”.

Conocidos los valores de energía térmica para la elaboración de estos dos productos durante el mes y la respectiva proporción de los mismos en la producción total, es posible evaluar la cantidad de energía total proveída por el aceite térmico durante el mes de enero. Para ello se recurre a la siguiente hipótesis: existe una relación lineal o directa entre la cantidad de producción lograda con la cantidad de energía necesaria para alcanzarla, de modo que la proporción que los dos productos representan en la producción es la misma con que participan en el uso de energía; es decir, se prorratea la cantidad total de energía entre tres productos: tereftalato de dioctilo, resina poliéster y los demás, de acuerdo con la porción que cada uno tiene en la producción. Con el apoyo de este supuesto se determina la cantidad total de energía térmica utilizada durante el mes de enero mediante la siguiente relación:

$$Q_{Er_{total}} = \frac{Q_{Er}}{P_{TR}}$$

Y al sustituir en ella los valores antes determinados se obtiene:

$$Q_{Er_{total}} = \frac{1792.2 \text{ GJ}}{83.2\%} = 2,154.2 \text{ GJ}$$

y representa la cantidad total de calor que en el mes de enero es usado por las etapas endotérmicas de los procesos de la planta dedicados a producir tereftalato de dioctilo, resina poliéster y los demás, y la debe aportar el aceite térmico como medio de calefacción.

Es posible cuantificar la energía térmica que se destina a la elaboración del grupo de productos denominado “Los demás”, Q_{LEr} , simplemente se resta de $Q_{Er_{total}}$ el valor de Q_{Er} :

$$Q_{LEr} = Q_{Er_{total}} - Q_{Er}$$

$$Q_{LEr} = 2,154.2 \text{ GJ} - 1,792.2 \text{ GJ} = 362.1 \text{ GJ}$$

Con este resultado se evalúa la energía requerida por unidad de producto “Los demás” elaborado, q_{LEr} , se divide entre la cantidad producida durante el mes:

Cantidad elaborada de los demás: 233,641 kg

$$q_{LEr} = \frac{362.1 \text{ GJ}}{233,641 \text{ kg}} \times \frac{1 \times 10^6 \text{ kJ}}{1 \text{ GJ}} = 1,549.6 \text{ kJ/kg}$$

Idealmente ésta es la cantidad de energía térmica invertida en la fabricación de los demás productos. La tabla 7.5.4 contiene los resultados de este procedimiento.

Tabla 7.5.4. Datos y resultados del cálculo de la cantidad de energía requerida del aceite térmico en enero.

Producto	Cantidad kg	Proporción %	Energía requerida kJ/kg	Energía total kJ	Energía total GJ
Tereftalato de dioctilo	1,096,137	78.9%	1575.5	1,726,963,843.5	1,727.0
Resina poliéster	60,360	4.3%	1080.2	65,200,872.0	65.2
Los demás	233,641	16.8%	1549.6	362,061,601.8	362.1
Total	1,390,138	100.0%		2,154,226,317.3	2,154.2

Hasta aquí concluye el desarrollo del ejemplo de cómo calcular la cantidad total de energía que se debe obtener del aceite térmico para el mes de enero.

Esta secuencia se puede resumir en los siguientes pasos:

- 1) Elegir el mes de interés.
- 2) Calcular la energía requerida para elaborar los productos de interés: multiplicar la energía requerida por unidad de producto del tereftalato de dioctilo por la cantidad fabricada, en kg, en ese mes; repetir el cálculo para la resina poliéster con los datos correspondientes.
- 3) Obtener la energía total para la fabricación de esos dos productos durante el mes: sumar los dos resultados del inciso (2).
- 4) Determinar la energía total requerida para la fabricación de todos los productos durante el mes: dividir el total del inciso (3) entre la suma de las proporciones de los dos productos, tereftalato de dioctilo y resina poliéster, del mes en cuestión.
- 5) Calcular la energía total para elaborar el producto llamado Los demás: A la energía total del inciso 4 restar la suma obtenida en el inciso (3).
- 6) Calcular la energía por unidad de producto para Los demás: dividir el resultado del inciso (3) entre la cantidad fabricada, en kg, de Los demás.

La aplicación repetida para los demás meses del año produce los resultados contenidos en la tabla 7.5.5.

Tabla 7.5.3. Fabricación mensual de productos que utilizan aceite mineral como fluido de calefacción y la proporción que representan entre este grupo.

Producto	Fabricación mensual durante el año 2015, kg												
	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Total
Tereftalato de dioctilo	1,096,137	1,207,060	1,250,445	1,009,372	1,160,160	1,142,220	1,222,330	1,061,140	1,090,655	1,028,595	860,455	806,525	12,935,094
Resina poliéster	60,360	20,050	20,530	32,380	69,697	35,262	44,630	59,530	82,000	90,305	70,716	84,920	670,380
Los demás	233,641	276,592	384,549	345,060	501,918	400,535	461,466	404,373	358,584	646,193	455,293	495,331	4,963,535
Total	1,390,138	1,503,702	1,655,524	1,386,812	1,731,775	1,578,017	1,728,426	1,525,043	1,531,239	1,765,093	1,386,464	1,386,776	18,569,009
	Proporción												
Tereftalato de dioctilo	78.9%	80.3%	75.5%	72.8%	67.0%	72.4%	70.7%	69.6%	71.2%	58.3%	62.1%	58.2%	69.7%
Resina poliéster	4.3%	1.3%	1.2%	2.3%	4.0%	2.2%	2.6%	3.9%	5.4%	5.1%	5.1%	6.1%	3.6%
Los demás	16.8%	18.4%	23.2%	24.9%	29.0%	25.4%	26.7%	26.5%	23.4%	36.6%	32.8%	35.7%	26.7%
Total	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

7.5.3. Energía necesaria para la fabricación de aceite de soya epoxidado usando vapor saturado

Se muestra en seguida la cuantificación de la energía térmica total que es necesario disponer para la fabricación del único producto que utiliza el vapor de agua saturado como medio de calefacción, aceite de soya epoxidado. El procedimiento es similar al presentado en la sección anterior para el tereftalato de dioctilo y los demás que utilizan aceite térmico. Sin embargo, es más sencillo y se limita a los dos primeros pasos porque no hay otros usuarios del vapor. Queda como se indica a continuación:

- 1) Elegir el mes de interés.
- 2) Calcular la cantidad energía requerida para elaborar el aceite de soya epoxidado: multiplicar la energía requerida por unidad de este producto por la cantidad fabricada, en kg, en ese mes. El valor resultante es precisamente la cantidad de calor que se debe suministrar con el vapor de agua para lograr la producción indicada.

Por ejemplo, para el mes de enero:

Cantidad de aceite de soya epoxidado producido, tomado de la tabla 7.5.6: 498,210 kg,

Energía requerida por unidad de producto tomada de la tabla 7.5.1: $q_s = 203.8 \text{ kJ/kg}$,

Total de energía térmica requerida para la fabricación de aceite de soya epoxidado en el mes de enero, Q_{SEr} :

$$Q_{SEr} = 498,210 \text{ kg} \times 203.8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 101,535,198 \text{ kJ}$$

$$Q_{SEr} = 101,535,198 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ GJ}}{1 \times 10^6 \text{ kJ}} = 101.5 \text{ GJ}$$

Este último es la cantidad de calor necesaria para el proceso epoxidación del aceite de soya para el mes de enero.

Para los demás meses este procedimiento se repite con los datos respectivos. Los resultados están contenidos en la tabla 7.5.6.

Sobre la tabla 7.5.7 se muestra en resumen la cantidad de energía térmica requerida en los procesos, indicando cuál de los dos fluidos de calentamiento lo debe aportar. Los valores se toman de las tablas 7.5.5 y 7.5.6.

Tabla 7.5.7. Energía térmica requerida en los procesos.

Mes	Q_p , Aceite	Q_p , Vapor	Q_p , Total
	<i>GJ</i>	<i>GJ</i>	<i>GJ</i>
Enero	2,154.2	101.5	2,255.8
Febrero	2,356.9	98.1	2,455.0
Marzo	2,595.0	126.0	2,721.0
Abril	2,163.6	89.7	2,253.2
Mayo	2,679.8	123.9	2,803.7
Junio	2,462.8	104.8	2,567.6
Julio	2,693.0	120.6	2,813.6
Agosto	2,362.6	120.2	2,482.8
Septiembre	2,359.4	116.0	2,475.4
Octubre	2,710.3	84.5	2,794.8
Noviembre	2,132.2	100.9	2,233.1
Diciembre	2,119.4	72.5	2,192.0
Total	28,789.3	1,258.7	30,048.0

Tabla 7.5.5. Cantidad mensual de energía térmica que es necesaria suministrar a las etapas endotérmicas de los procesos de fabricación que utilizan aceite de calentamiento para poder efectuarlos.

Producto	Energía requerida por producto y fabricación mensual durante el año 2015, GJ												
	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Total
Tereftalato de dioctilo	1,727.0	1,901.7	1,970.1	1,590.3	1,827.8	1,799.6	1,925.8	1,671.8	1,718.3	1,620.6	1,355.6	1,270.7	20,379.2
Resina poliéster	65.2	21.7	22.2	35.0	75.3	38.1	48.2	64.3	88.6	97.5	76.4	91.7	724.1
Los demás	362.1	433.5	602.8	538.3	776.7	625.1	719.0	626.5	552.5	992.2	700.2	757.0	7,685.9
Energía Total GJ	2,154.2	2,356.9	2,595.0	2,163.6	2,679.8	2,462.8	2,693.0	2,362.6	2,359.4	2,710.3	2,132.2	2,119.4	28,789.3
Energía requerida "Los demás" (kJ/Kg)	1,549.6	1,567.4	1,567.5	1,560.1	1,547.4	1,560.7	1,558.1	1,549.2	1,540.9	1,535.5	1,537.9	1,528.3	1,548.5

Tabla 7.5.6. Cantidad mensual de energía térmica que es necesaria suministrar a la etapa endotérmica del proceso de fabricación de aceite de soya epoxidado que utiliza vapor de agua saturado como medio de calefacción.

Producto	Fabricación mensual durante el año 2015, kg												
	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Total
Aceite de soya epoxidado	498,210	481,155	618,250	439,990	608,095	514,205	591,685	589,700	569,225	414,645	494,890	355,925	6,175,975
	Energía requerida por la fabricación mensual durante el año 2015, GJ												
Aceite de soya epoxidado	101.5	98.1	126.0	89.7	123.9	104.8	120.6	120.2	116.0	84.5	100.9	72.5	1,258.7

7.6. Energía suministrada a los procesos: Gas natural

Los procesos de transformación llevados a cabo en la planta son en su mayoría endotérmicos. Esas necesidades de energía térmica se suplen aprovechando la energía desprendida, o calor, durante la quema de combustibles fósiles. En el periodo que comprende este proyecto se usa gas natural.

El gas natural proveído a la planta es la fuente de energía primaria, combustiona en equipos apropiados con el fin de calentar los fluidos que transportan esa energía a los lugares de los procesos donde se requiere. La sección 5.3 describe en forma general los equipos instalados en la planta para este propósito, y las figuras 5.3.2 y 5.3.3 muestran cómo se relacionan con los procesos o usuarios que necesitan la energía térmica.

7.6.1. Poder calorífico del gas natural

La cantidad de energía térmica que se desprende en la reacción de oxidación completa de un combustible a temperatura y presión constantes se llama calor de combustión; cuando se calcula de acuerdo con los principios de la termodinámica resulta un valor negativo. No obstante, en el uso práctico de las aplicaciones térmicas se le da el nombre de poder calorífico por esa capacidad que posee de calentar lo que lo rodea, y se dice que el poder calorífico de un combustible es el negativo de su calor de combustión, por lo que es un valor positivo, y está referido a la unidad de masa o volumen del combustible.

Si se utiliza el calor latente de condensación del vapor de agua que se produce en la quema del combustible para calentar el medio circundante del fenómeno, al calor desprendido se le llama poder calorífico superior (PCS) e implica que esa sustancia se licuará; en caso contrario, se denomina poder calorífico inferior (PCI) lo que significa que el agua se desecha en fase vapor junto con los demás gases y escapa llevándose su calor latente sin ser aprovechado. El PCS es mayor que el PCI.

El gas natural usado como combustible no es una sustancia pura y su composición química depende de la fuente de la que se extrae; sin embargo, predomina el metano, seguido por el etano, propano y algunas otras especies químicas. La particularidad de ser una mezcla de gases con el contenido de cada uno variando de acuerdo con su origen, impide tener un valor preciso y único de poder calorífico; en las fuentes de consulta se observan diversos valores. Para el desarrollo de este proyecto es indispensable conocer esta información, misma que es proporcionada por la Empresa para el gas natural usado en la planta, inicialmente se elige utilizarlo para los cálculos. No obstante, se corrobora el valor conocido y se realizan los cálculos pertinentes, de modo tal que se cuentan con dos valores de poder calorífico del gas natural, ambos muy parecidos entre sí, para realizar las evaluaciones necesarias que conduzcan al cumplimiento de los objetivos del presente trabajo de aplicación. Estos valores se muestran en la tabla 7.6.1.

Tabla 7.6.1. Poder calorífico del gas natural.

Poder calorífico inferior (PCI1), GJ/m ³ ⁽¹⁾	0.03608442
Poder calorífico inferior (PCI2), GJ/m ³ ⁽²⁾	0.03693067

⁽¹⁾ Dado por proveedor ⁽²⁾ Calculado para este proyecto

Existe una diferencia de aproximadamente 2.3% de uno con respecto al otro, lo que introduce una magnitud similar en los resultados de los cálculos que se realicen utilizando estos valores.

7.6.2. Cantidad de energía térmica que se introduce a los procesos de la planta

Junto con la información proporcionada por la Empresa correspondiente al consumo de gas natural, el poder calorífico de este combustible que se elija de entre los mostrados en la tabla 7.6.1, es utilizado para determinar cuál es la cantidad de energía térmica que ingresa a los procesos de fabricación de la planta a través de la quema de este recurso en sus instalaciones. Los cálculos y resultados mostrados aquí están basados en el valor determinado para este proyecto, que la tabla 7.6.1 indica como PCI2.

El procedimiento de cuantificación de esa cantidad de energía es sencillo, basta multiplicar el consumo volumétrico mensual de gas natural en la planta por el poder calorífico elegido, como se muestra en la ecuación (7.6 – 1):

$$\begin{aligned} \text{Energía térmica (GJ)} \\ = \text{consumo volumétrico mensual (m}^3\text{)} \times \text{poder calorífico } \left(\frac{\text{GJ}}{\text{m}^3}\right) \end{aligned} \quad (7.6 - 1)$$

Por ejemplo, el consumo de gas natural del horno 1 en el mes de enero es de 62,783 m³, leído en la tabla 5.5.4, y el poder calorífico del combustible calculado en este trabajo es de 0.03693067 GJ/m³, leído en la tabla 7.6.1; al sustituirlos en la ecuación (7.6 – 1) y realizar la multiplicación se obtiene el valor de la cantidad de energía térmica que entra al proceso a través de dicho equipo en el mencionado periodo:

$$Q_{GN} = 62,783 \text{ m}^3 \times 0.03693067 \text{ GJ/m}^3 = 2,318.6 \text{ GJ}$$

Este procedimiento se repite utilizando los datos correspondientes al resto de los equipos durante el mes de enero, y para todos los equipos aplicando la información de consumo para cada uno el resto del periodo de análisis. Los datos necesarios de consumo de gas natural se muestran en la tabla 5.5.4 en el capítulo 5. La tabla 7.6.2 contiene el resumen de los resultados. Muestra el valor mensual de la energía que entra a los procesos de la planta con el combustible; se desglosa para cada equipo.

7.6.3. Energía térmica aportada a los fluidos de calefacción por la combustión de gas natural: pérdidas por combustión y pérdidas por radiación y convección

Esta sección tiene como propósito tasar la energía que aporta el gas natural durante su combustión a los dos tipos de fluidos térmicos que se utilizan en la planta, aceite mineral y vapor de agua. Cuando éstos pasan a través de los equipos de calentamiento donde se combustiona el gas (hornos y caldera) como se observa en las figuras 5.4.1 y 5.4.2, absorben una parte de la energía que se desprende, entonces la transportan hasta los sitios de los procesos de producción y la transfieren a los equipos – sistemas que lo requieren y conforme lo demanden las etapas correspondientes en su evolución.

7.6.3.1. Condiciones de combustión

Es importante para esta tasación conocer las condiciones de operación en las que se lleva a cabo la combustión del gas natural, mismas que se especifican mediante los siguientes parámetros: temperaturas de alimentación del combustible y del aire, temperatura de salida de los gases de combustión o chimenea, cantidad de aire de exceso para la combustión expresado aquí como un porcentaje adicional de la cantidad estequiométrica de aire.

Los valores de operación en planta para estos parámetros se muestran en la tabla 7.6.3. Como se observa, a lo largo del periodo que comprende este proyecto, dichos valores presentan variaciones, con excepción de la temperatura de alimentación del aire de combustión y del combustible, que tiene valor constante en todo el año en los equipos de calefacción, con la siguiente justificación: Se especifica un valor único para

los cuatro equipos de calentamiento porque todos están sujetos a las mismas condiciones de suministro de insumos, y se elige el valor promedio anual de la temperatura de la localidad, 15 °C (288.15 K).

Tabla 7.6.2. Energía suministrada a los procesos de la planta.

Mes	Consumo de Gas natural, Energía liberada durante su combustión, Q_{GN}					
	Hornos				Total Caldera	Gran total
	Horno 1	Horno 2	Horno 3	Total		
	GJ	GJ	GJ	GJ	GJ	GJ
Enero	2,318.6	943.2	2,347.5	5,609.3	471.2	6,080.5
Febrero	2,066.8	1,057.1	1,952.2	5,076.2	262.5	5,338.6
Marzo	1,842.4	849.2	2,387.0	5,078.6	335.6	5,414.2
Abril	1,624.3	631.0	2,415.3	4,670.7	353.1	5,023.8
Mayo	1,778.7	1,044.1	3,073.5	5,896.3	381.5	6,277.7
Junio	1,736.0	737.2	3,119.6	5,592.8	279.0	5,871.9
Julio	2,260.9	1,364.8	4,753.7	8,379.4	289.2	8,668.6
Agosto	1,967.9	1,217.9	3,828.9	7,014.7	384.7	7,399.4
Septiembre	1,683.0	1,316.3	3,054.4	6,053.7	359.5	6,413.3
Octubre	939.0	1,025.5	2,790.9	4,755.3	536.6	5,291.9
Noviembre	990.3	980.5	2,441.6	4,412.4	394.7	4,807.1
Diciembre	1,149.0	1,059.8	2,139.4	4,348.1	436.5	4,784.6
Total	20,356.8	12,226.7	34,304.0	66,887.6	4,483.9	71,371.5

Por lo que respecta a los otros dos parámetros, los valores que se exhiben en la tabla 7.6.3 tienen cierto comportamiento periódico, aunque no sea precisamente así como se presenten en los equipos de combustión. Son justificados principalmente por la siguiente razón: están contenidos en los resultados de las mediciones que un proveedor acreditado de servicios realiza por solicitud de la Empresa, con la finalidad de verificar el cumplimiento de la NOM-085-SEMANAT-2011 (NOM 085) en los equipos de combustión. En ésta se especifica la periodicidad con la que cada equipo, según su capacidad térmica nominal, debe ser sometido a verificación y por lo tanto medirse los parámetros establecidos, entre ellos la temperatura de salida de los gases de combustión y el porcentaje de exceso de aire de combustión.

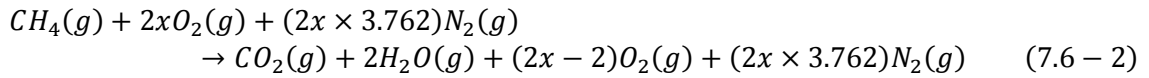
De acuerdo con lo anterior, la variación de los valores de las condiciones de operación de temperatura de gases de combustión y porcentaje de exceso de aire, es trimestral en los hornos 1 y 2 y la caldera, y semestral en el caso del horno 3, por establecer así los periodos de medición la NOM 085 para cada equipo. Los meses en que se determinaron estos parámetros durante el periodo sujeto a este estudio son marzo, junio, septiembre y diciembre. Los valores para la temperatura de gases de combustión y porcentaje de exceso de aire para los meses intermedios se utilizaron los correspondientes al mes de fin de trimestre, por ejemplo, los valores requeridos para febrero son los respectivos de marzo, los valores requeridos para abril son los correspondientes a junio, y así sucesivamente. Todos los valores para diciembre corresponden al promedio de los trimestres anteriores en virtud de que al cierre de este proyecto los valores medidos por el proveedor aun no estaban disponibles.

7.6.3.2. Combustión del gas natural

Para determinar la cantidad de calor que el gas natural cede en una combustión de acuerdo con las condiciones dadas en la tabla 7.6.3, en este trabajo se hace uso de la composición típica mostrada en la

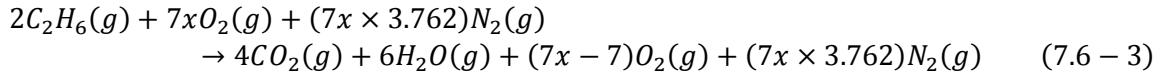
tabla A.1.1 del Apéndice, y de las reacciones de combustión de sus tres componentes principales: metano, etano y propano, mostradas en las ecuaciones químicas (7.6 – 2) a (7.6 – 4):

Reacción de combustión del metano, CH_4 :



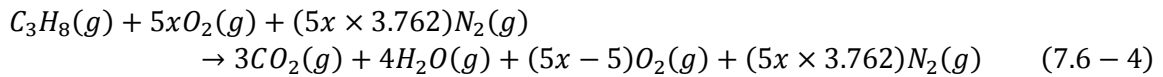
Incluye x que es la cantidad de exceso de aire de combustión, está dado como un factor de la cantidad estequiométrica; por ejemplo, para aire estequiométrico $x = 1$, para 25% de exceso de aire $x = 1.25$.

Reacción de combustión del etano, C_2H_6 :



Incluye x de exceso de aire de combustión, como en el caso de metano.

Reacción de combustión del propano, C_3H_8 :



Incluye x de exceso de aire de combustión, como en los casos anteriores.

Como la combustión se efectúa con aire, cada reacción incluye al nitrógeno que acompaña al oxígeno en la proporción indicada por la ecuación (3.7 – 1), esto significa que por cada mol de oxígeno que ingresa a la reacción de combustión de cualquiera de los tres componentes del gas natural, lo siguen aproximadamente 3.762 mol de nitrógeno. Atendiendo la información dada por cada ecuación, se supone que el nitrógeno permanece inerte. Sin embargo, su intervención no es completamente inocua, en la realidad sí forma algunos óxidos, aunque en cantidades ínfimas. Además, lo más significativo para este trabajo, absorbe parte de la energía liberada por la combustión, lo que afecta la eficiencia de aprovechamiento de la energía térmica al disminuir la cantidad que se transfiere al proceso de interés, en este caso el calentamiento de fluido térmico. Esta es la razón por la que se debe mantener la cantidad de exceso de aire en un nivel adecuado, y tampoco es recomendable operar los sistemas de combustión con la cantidad estequiométrica de aire, la combustión puede ser incompleta, lo que también tiene repercusiones en la eficiencia.

7.6.3.3. Energía aportada por el gas natural a los fluidos térmicos

Una vez que se establecen las condiciones de la combustión del gas natural dentro de los equipos de calefacción y considerar las observaciones expuestas al respecto en los párrafos anteriores, es posible calcular cuánta energía térmica cederá a los fluidos que circulan por dichos equipos. Esta determinación se realiza ejecutando la secuencia descrita a continuación:

1. Establecer un estado termodinámico de referencia que apoye el desarrollo de los cálculos. Por conveniencia y simplicidad se utiliza aquí el estado definido por la temperatura y presión indicadas por: $T_{ref} = 298.15 \text{ K}$, $P_{ref} = 1 \text{ atm}$, por ser éste el que se utiliza en las tablas de datos que contienen las propiedades termodinámicas de las sustancias, entalpías de formación en este caso, requeridas para determinar la cantidad de energía.

2. Definir los parámetros de operación de la combustión del gas natural de acuerdo con el mes y el equipo que se trate (ver tabla 7.6.3): temperatura de entrada de aire y combustible al proceso y porcentaje de exceso de aire, éstos constituyen las condiciones de entrada; temperatura de salida de los gases de combustión, ésta constituye las condiciones de salida; también se debe especificar el consumo de gas natural para el mes de interés (ver tabla 5.5.4), como este consumo está expresado en unidades de volumen, debe ser convertido a unidades de masa o mol.
3. Para cada sustancia que conforma al gas natural, metano, etano y propano en este estudio según la composición típica mostrada en la tabla A.1.1 del Apéndice, determinar la cantidad de energía térmica que tiene disponible para proporcionar según las condiciones establecidas en el inciso anterior. Se emplea la siguiente ecuación:

$$Q_{disp} = \Delta H_{comb} = \sum_{i=1}^c [n(\bar{H}_f^0 + \Delta\bar{H}_{trans})]_i \quad (7.6 - 5)$$

Donde:

$Q_{disp} = \Delta H_{comb}$ = calor disponible para ceder en el proceso que aporta el componente de interés del gas natural, basado en su variación de entalpía durante la reacción de combustión; esto se cumple por ser la combustión un proceso a presión constante; $i = i$ –ésima sustancia que participa en la reacción de combustión del componente de gas natural de interés: metano, etano o propano según de cuál se trate, y oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, agua; c = total de sustancias o componentes que participan en la reacción de combustión de interés; n = cantidad de moles que cada componente tiene en la reacción de combustión, tiene signo negativo para reactivos y signo positivo para productos; es parte de la información que la planta proporciona indirectamente y se determina a partir de la cantidad de gas natural usado en un periodo dado, la composición típica de gas natural, el porcentaje de exceso de aire y la ecuación de combustión respectiva (7.6 – 2) a (7.6 – 4); \bar{H}_f^0 = entalpía molar de formación del componente i –ésimo de la reacción a las condiciones del estado de referencia; se halla tabulado en la literatura técnica de consulta, aquí se emplean los datos registrados en la tabla A.1.4 del Apéndice; $\Delta\bar{H}_{trans}$ = variación molar de entalpía del componente i –ésimo de la reacción al transitar de las condiciones de entrada hasta el estado de referencia si se trata de un reactante, o de las condiciones del estado de referencia hasta las condiciones de salida si se trata de un producto de la combustión; se debe calcular utilizando las relaciones o valores apropiados de calor específico, contenidos en la tabla A.1.4 del Apéndice, y los límites de temperatura correctos, junto con la ecuación (3.3 – 9).

4. Sumar el valor de Q_{disp} de los tres componentes del gas natural para cuantificar el valor total de la energía térmica que está disponible para la transferencia al fluido térmico.
5. Repetir la secuencia de cálculo para cada equipo en cada mes del periodo de evaluación, año 2015.

Tabla 7.6.3. Condiciones de combustión del gas natural en los equipos de calefacción.

Mes	Horno 1			Horno 2			Horno 3			Generador de vapor		
	T aire (K)	% Exceso aire	T gases (K)	T aire (K)	% Exceso aire	T gases (K)	T aire (K)	% Exceso aire	T gases (K)	T aire (K)	% Exceso aire	T gases (K)
Enero	288.15	17.8%	550.85	288.15	16.7%	563.65	288.15	30.0%	635.15	288.15	16.8%	512.75
Febrero	288.15	17.8%	550.85	288.15	16.7%	563.65	288.15	30.0%	635.15	288.15	16.8%	512.75
Marzo	288.15	17.8%	550.85	288.15	16.7%	563.65	288.15	30.0%	635.15	288.15	16.8%	512.75
Abril	288.15	44.6%	642.75	288.15	49.3%	642.75	288.15	30.0%	635.15	288.15	87.9%	545.35
Mayo	288.15	44.6%	642.75	288.15	49.3%	642.75	288.15	30.0%	635.15	288.15	87.9%	545.35
Junio	288.15	44.6%	642.75	288.15	49.3%	642.75	288.15	30.0%	635.15	288.15	87.9%	545.35
Julio	288.15	40.9%	642.70	288.15	49.0%	631.35	288.15	32.9%	646.60	288.15	83.3%	518.90
Agosto	288.15	40.9%	642.70	288.15	49.0%	631.35	288.15	32.9%	646.60	288.15	83.3%	518.90
Septiembre	288.15	40.9%	642.70	288.15	49.0%	631.35	288.15	32.9%	646.60	288.15	83.3%	518.90
Octubre	288.15	34.4%	612.10	288.15	38.3%	612.58	288.15	31.0%	638.97	288.15	62.7%	525.67
Noviembre	288.15	34.4%	612.10	288.15	38.3%	612.58	288.15	31.0%	638.97	288.15	62.7%	525.67
Diciembre (promedio)	288.15	34.4%	612.10	288.15	38.3%	612.58	288.15	31.0%	638.97	288.15	62.7%	525.67
Promedio		34.4%			38.3%			31.0%			62.7%	

T aire es la temperatura de suministro del aire de combustión y del combustible

T gases es la temperatura a la que los gases de combustión abandonan el equipo de calentamiento

Datos tomados de informes de verificación de la NOM - 085 para los equipos de combustión, realizada por parte del proveedor acreditado de estos servicios

Datos obtenidos por promedios de los existentes

Datos establecidos por la sugerencia del Gerente de producción, por su experiencia

Dato tomado por similitud al trimestre anterior

Los resultados de esta secuencia indican la cantidad de energía disponible en los equipos de combustión durante la quema del gas natural, descontando únicamente aquella que se pierde por los gases de chimenea. Sin embargo, no reflejan las pérdidas por radiación y convección observadas en los equipos. Éstas se deben restar de la primera para determinar la cantidad neta de energía que se transfiere a los fluidos que se calientan en los equipos de combustión. Lo anterior significa que los fluidos que circulan por los equipos de calentamiento adquieren la energía de la combustión del gas natural, disminuida por dos pérdidas: la que representan los gases de escape y aquella que son dadas por la radiación y convección por las paredes, piso y bóveda de los equipos. En este trabajo las pérdidas por radiación y convección están dadas como un porcentaje de la energía disponible especificada por las condiciones de combustión: 10 % para cada uno de los hornos 1 y 2, 6 % para el horno 3 y 8 % para la caldera, factores estimados a partir de la literatura consultada, de la información verbal captada en planta y de las observaciones realizadas por el estado de conservación y mantenimiento de los equipos.

La tabla 7.6.4 es un resumen de los resultados considerando todo lo anterior. Esta tabla muestra el valor mensual de la energía adquirida por los fluidos, basado en el PCI2 de la tabla 7.6.1; se desglosa para cada equipo, por hornos y total de hornos, generador de vapor o caldera, y gran total; el total de hornos es la suma de los valores correspondientes a los tres equipos de este tipo y el gran total representa la suma del total de hornos con el de la caldera. La tabla 7.6.4 es análoga a la 7.6.2, con la diferencia de que la primera representa la energía adquirida por los fluidos, y la segunda la energía suministrada por el combustible.

Tabla 7.6.4. Energía adquirida por los fluidos térmicos en los equipos de calentamiento.

Mes	Energía adquirida por los fluidos térmicos, Q_h					
	Hornos				Total Caldera	Gran total
	Horno 1	Horno 2	Horno 3	Total		
	GJ	GJ	GJ	GJ	GJ	GJ
Enero	1,845.6	746.3	1,828.4	4,420.3	391.7	4,812.0
Febrero	1,645.1	836.4	1,520.5	4,002.1	218.2	4,220.3
Marzo	1,466.5	671.9	1,859.2	3,997.6	279.0	4,276.6
Abril	1,180.0	455.2	1,881.2	3,516.5	269.1	3,785.6
Mayo	1,292.1	753.2	2,393.9	4,439.2	290.8	4,730.0
Junio	1,261.1	531.8	2,429.8	4,222.7	212.7	4,435.4
Julio	1,651.3	993.5	3,659.1	6,304.0	226.5	6,530.5
Agosto	1,437.3	886.6	2,947.3	5,271.2	301.4	5,572.5
Septiembre	1,229.2	958.3	2,351.1	4,538.6	281.6	4,820.3
Octubre	706.8	767.7	2,165.3	3,639.8	425.8	4,065.6
Noviembre	745.4	734.1	1,894.3	3,373.8	313.1	3,687.0
Diciembre	864.8	793.4	1,659.9	3,318.1	346.3	3,664.4
Total	15,325.2	9,128.5	26,590.0	51,043.8	3,556.4	54,600.1

7.6.4. Costos de energía térmica

Para mostrar los efectos económicos sobre los costos de operación, del uso de energía térmica en los procesos productivos de la planta, se incluye en esta sección algunos cálculos al respecto. Para ello es necesario conocer cuál es el precio del combustible, gas natural en este caso, y su variación mensual. En la tabla 7.6.5 se muestran los precios unitarios, sin impuestos, de gas natural a los usuarios industriales, mismos que se cobró a la planta por parte de su proveedor de este insumo durante el periodo de

evaluación. Los datos de enero a junio y de septiembre son reales y proporcionados por la planta, mientras que los de julio y agosto, y octubre a diciembre, son datos estimados que la Comisión Reguladora de Energía (CRE)²¹ del país publica para cada proveedor.

Tabla 7.6.5. Precios de gas natural durante 2015.

Mes	Precio Gas natural \$/GJ
Enero	59.75
Febrero	78.00
Marzo	67.05
Abril	73.69
Mayo	50.35
Junio	65.28
Julio	62.60
Agosto	65.97
Septiembre	59.46
Octubre	63.16
Noviembre	54.46
Diciembre	57.36

Para determinar el precio pagado mensualmente por el combustible se multiplica el precio unitario mostrado en la tabla anterior por la cantidad de gas utilizado, en unidades de GJ, que se muestra sobre la tabla 7.6.2 en las columnas encabezadas como Total Hornos y Total Caldera. Los resultados se presentan en la tabla 7.6.6.

La fila con la entrada Total en la tabla 7.6.6, indica la cantidad que la planta pagó en el año 2015 por concepto de consumo de combustible, desglosado por tipo de equipo y el gran total. Estos valores pueden diferir levemente con respecto a los reales debido a que algunos de los precios unitarios son estimados, como se comenta arriba.

Como se explica en las secciones anteriores, no toda la energía que se suministra con el combustible es absorbida por los fluidos que circulan a través de los cuatro equipos de calentamiento, una fracción se pierde con el escape de los gases de combustión y otra por radiación y convección. Esto significa que en términos monetarios también habrá pérdidas. Se puede cuantificar en qué magnitud a partir de los costos unitarios dados en la tabla 7.6.5 y los valores de la cantidad de energía absorbida por los fluidos mostrados en la tabla 7.6.4, en las columnas encabezadas como Total Hornos y Total Caldera. Los resultados se presentan en la tabla 7.6.7.

²¹ <http://www.cre.gob.mx/articulo.aspx?id=169>, archivo Excel 1265, 24 de mayo de 2016.

Tabla 7.6.6. Costo total del combustible usado en equipos de calentamiento.

Mes	Costo Gas natural Hornos	Costo Gas natural Caldera	Costo Total Gas natural
	\$	\$	\$
Enero	335,181	28,154	363,335
Febrero	395,965	20,474	416,438
Marzo	340,528	22,499	363,027
Abril	344,174	26,016	370,190
Mayo	296,899	19,208	316,106
Junio	365,076	18,215	383,291
Julio	524,549	18,102	542,651
Agosto	462,759	25,379	488,138
Septiembre	359,928	21,375	381,304
Octubre	300,345	33,894	334,239
Noviembre	240,299	21,494	261,794
Diciembre	249,409	25,037	274,446
Total	4,215,112	279,847	4,494,959

Tabla 7.6.7. Costo total de la energía transferida a los fluidos en los equipos de calentamiento.

Mes	Costo Energía Fluido térmico Hornos	Costo Energía Vapor saturado Caldera	Costo Total Energía Fluidos
	\$	\$	\$
Enero	264,129	23,408	287,537
Febrero	312,181	17,022	329,204
Marzo	268,044	18,706	286,751
Abril	259,120	19,832	278,952
Mayo	223,529	14,642	238,171
Junio	275,641	13,885	289,526
Julio	394,628	14,181	408,809
Agosto	347,739	19,882	367,621
Septiembre	269,845	16,745	286,590
Octubre	229,890	26,893	256,783
Noviembre	183,737	17,054	200,791
Diciembre	190,327	19,865	210,192
Total	3,218,811	222,115	3,440,926

La fila con la entrada Total en la tabla 7.6.7, indica el contenido económico que hipotéticamente cada fluido posee en virtud de la cantidad de energía térmica que transporta hacia los procesos. La diferencia entre estos valores y los respectivos totales dados en la tabla 7.6.6, constituyen las pérdidas económicas debidas a los gases de escape y a la radiación y convección en los equipos.

Para el aceite térmico la diferencia es de: $\$4,215,112 - \$3,218,811 = \$996,301$

Para el vapor la diferencia es: $\$279,847 - \$222,115 = \$57,732$

La diferencia total es: $\$4,494,959 - \$3,440,926 = \$1,054,033$

Esto es, al realizar la quema de gas natural en el año 2015 para calentar los fluidos térmicos de acuerdo con las condiciones de combustión señaladas, de los aproximadamente 4.5 millones de pesos pagados en este periodo, poco más de 1 millón se perdió debido a la energía arrastrada por los gases de chimenea y por radiación y convección.

En forma similar, es posible evaluar en unidades económicas la energía que es suministrada a los procesos, aceptando que no toda la energía que se le transfiere a los fluidos en los equipos de calentamiento es usada para la producción. Se usan nuevamente los datos de la tabla 7.6.5 junto con los de la tabla 7.5.7. Los resultados se presentan en la tabla 7.6.8.

Tabla 7.6.8. Costo total de la energía utilizada en procesos.

Mes	Costo Energía Aceite térmico	Costo Energía Vapor	Costo Total Energía Procesos
	\$	\$	\$
Enero	128,724	6,067	134,791
Febrero	183,851	7,649	191,500
Marzo	174,000	8,448	182,448
Abril	159,429	6,608	166,037
Mayo	134,938	6,240	141,178
Junio	160,759	6,841	167,599
Julio	168,580	7,549	176,129
Agosto	155,859	7,928	163,788
Septiembre	140,281	6,897	147,178
Octubre	171,185	5,337	176,523
Noviembre	116,121	5,493	121,614
Diciembre	121,571	4,161	125,731
Total	1,815,298	79,218	1,894,516

La fila con la entrada Total en la tabla 7.6.8, muestra en unidades económicas la cantidad de energía que requieren los procesos de producción según el tipo de fluido térmico que emplean. La diferencia entre estos valores y los respectivos totales dados en la tabla 7.6.7, representan las pérdidas económicas debidas al transporte de la energía desde los equipos de calentamiento hasta los equipos usuarios y a otros tipos de pérdidas como la radiación y la convección.

Para los procesos calentados con el aceite térmico la diferencia es de:

$$\$3,218,811 - \$1,815,298 = \$1,403,513$$

Para el proceso calentado con el vapor la diferencia es: $\$222,115 - \$79,218 = \$142,897$

La diferencia total es: $\$3,440,926 - \$1,894,516 = \$1,546,410$

Es decir, al acarrear la energía térmica desde los equipos de calentamiento hasta los equipos usuarios en los procesos en el año 2015, de acuerdo con las condiciones de proceso y que se usaron en los cálculos

para determinar la energía requerida en los procesos de producción, de los aproximadamente 3.5 millones de pesos contenidos hipotéticamente en los fluidos térmicos, poco más de 1.5 millones se perdió debido al transporte entre equipos y por radiación y convección.

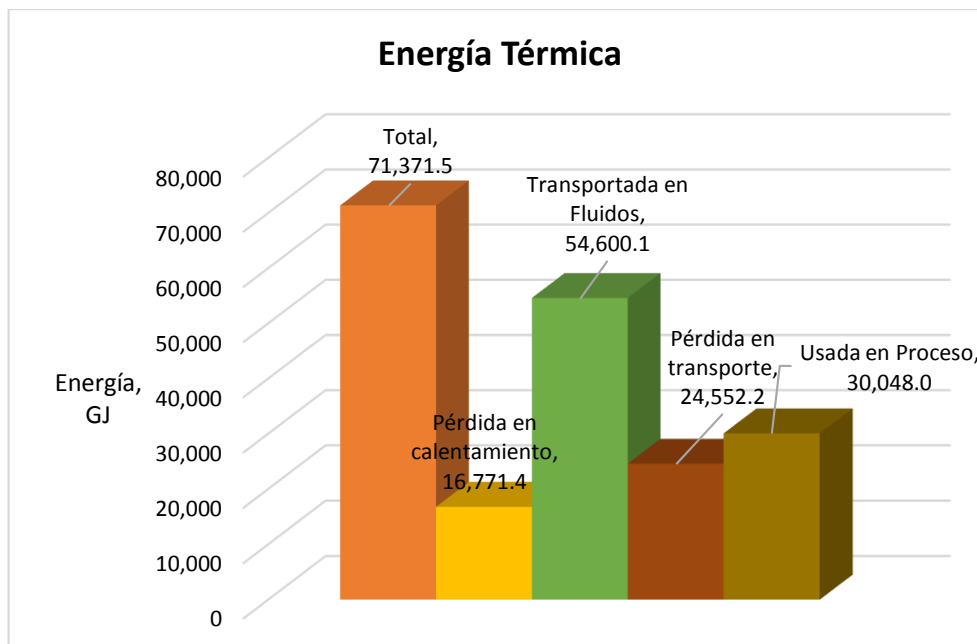
Debe recordarse que la cantidad de energía utilizada en los procesos se determina exclusivamente a partir del sistema correspondiente, sin considerar el entorno que en cada caso está esencialmente constituido por alguno de los fluidos térmicos, lo que posiblemente esté introduciendo algunas omisiones y cause valores bajos en las cantidades de energía aprovechada.

Un resumen de los resultados de las tablas anteriores se muestra en la tabla 7.6.9 y las gráficas 7.6. 1 y 7.6.2.

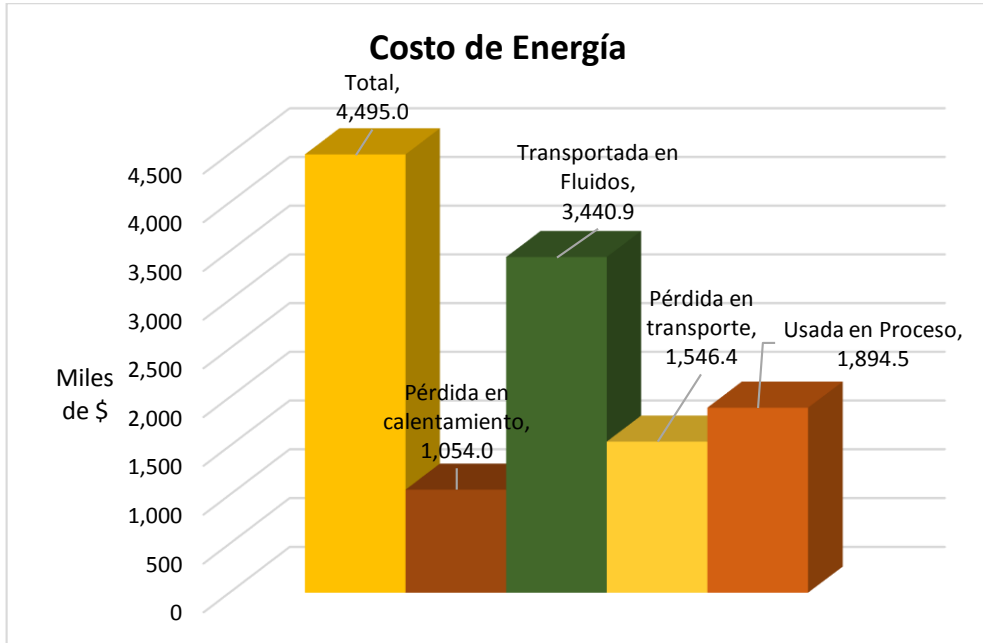
Tabla 7.6.9. Resumen de la energía usada y los costos asociados.

Concepto de Energía	Valor GJ	Valor miles \$	Porcentaje
Total	71,371.5	4,495.0	100%
Pérdida en calentamiento	16,771.4	1,054.0	23%
Transportada en Fluidos	54,600.1	3,440.9	77%
Pérdida en transporte	24,552.2	1,546.4	34%
Usada en Proceso	30,048.0	1,894.5	42%

Gráfica 7.6.1. Distribución de la energía térmica.

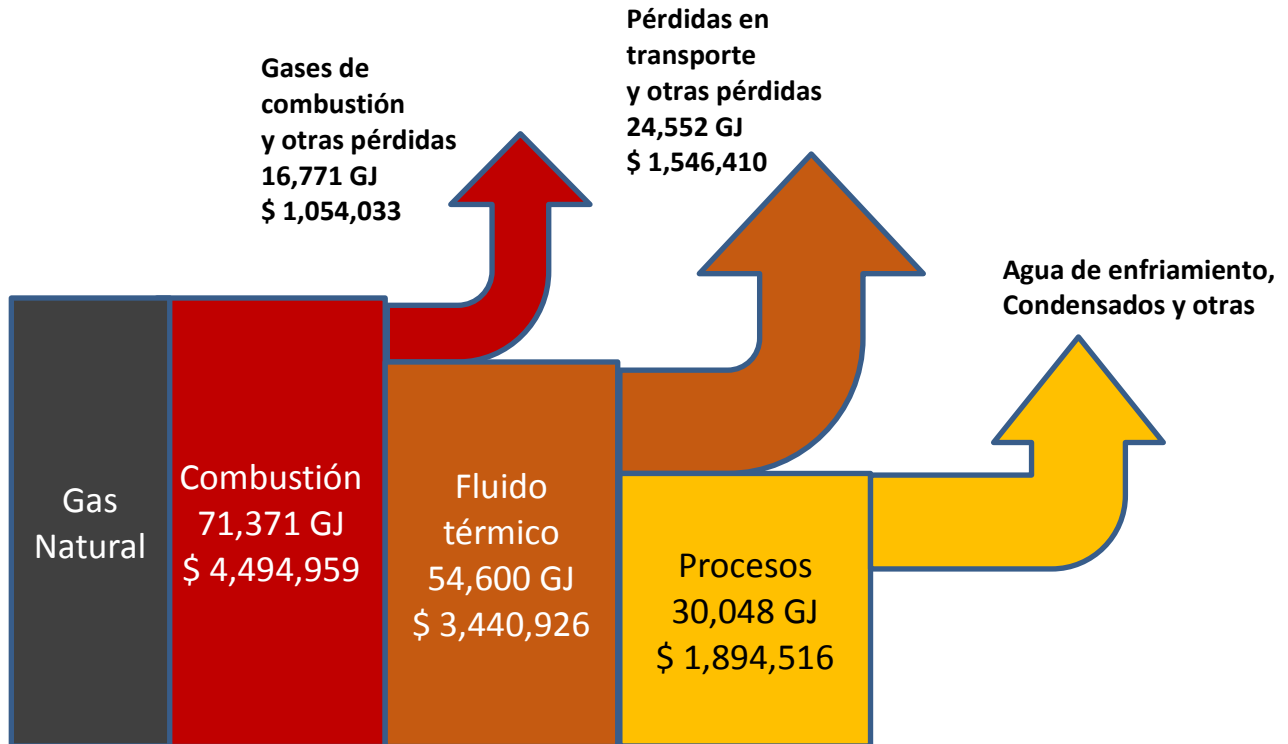


Gráfica 7.6.2. Costo de la energía.



La gráfica 7.6.3 muestra sobre un diagrama de Sankey la distribución de la energía térmica en la planta, indicando específicamente el destino de cierta cantidad de energía. Se incluyen los costos asociados.

Gráfica 7.6.3. Diagrama de Sankey de la distribución de energía térmica y sus costos relacionados.



8. DIAGNÓSTICO DEL APROVECHAMIENTO DE ENERGÍA TÉRMICA

Este capítulo conjunta la información generada en los capítulos anteriores para dar cumplimiento al propósito central de esta investigación: el diagnóstico del aprovechamiento de la energía térmica en una planta que produce plastificantes y resinas.

Este diagnóstico se lleva a cabo recurriendo al principio básico de conservación de la energía. Aunque en la literatura técnica especializada se dan cuenta de diversas metodologías para llevar a cabo un examen del nivel de utilización o beneficio obtenido de cierta cantidad de energía entregada a un proceso (Demirel, 2013), llamado análisis termodinámico, la mayoría siguiendo un enfoque vinculado con el segundo principio de la termodinámica, aquí se adopta uno relacionado con el primer principio de la termodinámica y establecido como eficiencia térmica.

Este tipo de eficiencia cuantifica la cantidad de energía térmica que se suministra a un proceso de transformación y la cantidad que emplea realmente en su evolución, el cociente porcentual de la segunda entre la primera arroja un valor numérico que se debe encontrar en el intervalo de 0 a 100, la cercanía de ese valor con uno u otro límite indica el grado de utilización de la energía térmica proveída al proceso, un valor más cercano al límite superior siempre es preferible por que indica que el beneficio recibido por la cantidad de energía es mayor.

8.1. Eficiencia térmica

La determinación de la eficiencia térmica de los procesos emplea de manera general la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia térmica} = \frac{\text{Energía utilizada por el proceso}}{\text{Energía entregada al proceso}} * 100 \quad (8.1 - 1)$$

En este caso se identifican dos usos principales para la energía térmica que es entregada al proceso de producción en su conjunto: calentamiento de aceite térmico dentro de los tres hornos, y, producción de vapor saturado dentro de la caldera. Cada uno, a su vez, tiene asociados otros usos: el aceite térmico es portador de energía que se usa en la fabricación de varios productos entre ellos el tereftalato de dioctilo y la resina poliéster; el vapor saturado por su parte es un servicio indispensable para la elaboración del producto aceite de soya epoxidado.

La fuente primaria de energía es el gas natural empleado como combustible. Por lo tanto, las eficiencias térmicas que se calculan están enfocadas en determinar cómo se usa la energía que éste aporta al calentamiento del aceite térmico y a la producción de vapor, eficiencia A; también la forma en que la energía que transportan estos fluidos es utilizada en los procesos que la requieren, eficiencia B. Una tercera eficiencia, C, es la que relaciona la cantidad de energía utilizada en el proceso con la que aporta el combustible. Cada una utiliza la forma de la ecuación (8.1 - 1), adaptada al tipo particular de datos como se muestra a continuación:

$$\text{Eficiencia A} = \frac{\text{Calor en el fluido térmico}}{\text{Calor del gas natural}} \times 100 \quad (8.1 - 2)$$

$$\text{Eficiencia B} = \frac{\text{Calor en el proceso}}{\text{Calor en el fluido térmico}} \times 100 \quad (8.1 - 3)$$

$$\text{Eficiencia } C = \frac{\text{Calor en el proceso}}{\text{Calor del gas natural}} \times 100 \quad (8.1 - 4)$$

Donde:

Eficiencia A $= \eta_A$ = evalúa el nivel de utilización que se hace de la energía que se desprende durante la combustión del gas natural para el calentamiento de los fluidos térmicos;

Eficiencia B $= \eta_B$ = cuantifica el grado de beneficio obtenido en los procesos de fabricación debido el aporte de energía que realizan los fluidos térmicos;

Eficiencia C $= \eta_C$ = eficiencia térmica global que determina la fracción de aprovechamiento de la energía térmica que aporta el gas natural a todo el proceso.

En términos de los símbolos empleados en las secciones 7.5.3, 7.6.2 y 7.6.3, las ecuaciones (8.1 – 2) a (8.1 – 4) quedan como en seguida:

$$\eta_A = \frac{Q_h}{Q_{GN}} \times 100 \quad (8.1 - 5)$$

$$\eta_B = \frac{Q_p}{Q_h} \times 100 \quad (8.1 - 6)$$

$$\eta_C = \frac{Q_p}{Q_{GN}} \times 100 \quad (8.1 - 7)$$

Todos los valores de Q se calculan en el capítulo 7, para los diferentes equipos, procesos y periodos.

8.2. Ejemplo de cálculo, eficiencias térmicas para el mes de enero

A manera de ejemplo se desarrollan los cálculos para las eficiencias correspondientes al mes de enero, y para los demás meses se presentan los resultados resumidos en las tablas respectivas.

Eficiencia A para los cuatro equipos de calentamiento:

Datos

Calor adquirido por el fluido térmico dentro del horno 1, tomado de la tabla 7.6.4: $Q_{h_1} = 1845.6 \text{ GJ}$,

Calor adquirido por el fluido térmico dentro del horno 2, tomado de la tabla 7.6.4: $Q_{h_2} = 746.3 \text{ GJ}$,

Calor adquirido por el fluido térmico dentro del horno 3, tomado de la tabla 7.6.4: $Q_{h_3} = 1,828.4 \text{ GJ}$

Calor adquirido por el fluido térmico dentro de la caldera, tomado de la tabla 7.6.4: $Q_{h_4} = 391.7 \text{ GJ}$,

Calor por la combustión del gas natural en el horno 1, tomado de la tabla 7.6.2: $Q_{GN_1} = 2,318.6 \text{ GJ}$,

Calor por la combustión del gas natural en el horno 2, tomado de la tabla 7.6.2: $Q_{GN_2} = 943.2 \text{ GJ}$,

Calor por la combustión del gas natural en el horno 3, tomado de la tabla 7.6.2: $Q_{GN_3} = 2,347.5 \text{ GJ}$,

Calor por la combustión del gas natural en la caldera, tomado de la tabla 7.6.2: $Q_{GN_4} = 471.2 \text{ GJ}$,

Cálculo mediante la ecuación (8.1 – 5):

$$\eta_{A_1} = \frac{1,845.6 \text{ GJ}}{2,318.6 \text{ GJ}} \times 100 = 79.6 \%$$

$$\eta_{A_2} = \frac{746.3 \text{ GJ}}{943.2 \text{ GJ}} \times 100 = 79.1 \%$$

$$\eta_{A_3} = \frac{1,828.4 \text{ GJ}}{2,347.5 \text{ GJ}} \times 100 = 77.9 \%$$

$$\eta_{A_4} = \frac{391.7 \text{ GJ}}{471.2 \text{ GJ}} \times 100 = 83.1 \%$$

Eficiencia B

De acuerdo con la definición dada arriba para esta eficiencia, toma en cuenta el aporte de energía a los procesos de fabricación realizada por los fluidos térmicos. Como existe en la planta una caldera que produce vapor de agua y éste es empleado por un solo proceso, la eficiencia B para esta interrelación requiere un paso para su determinación:

Calor cedido al proceso calentado por vapor durante el mes de enero, tomado de la tabla 7.5.6: $Q_{p_4} = 101.5 \text{ GJ}$,

Calor adquirido por el fluido térmico dentro del generador de vapor y transportado al proceso que lo utiliza, tomado de la tabla 7.6.4 (se usa también para la eficiencia A): $Q_{h_4} = 391.7 \text{ GJ}$,

Cálculo con la ecuación (8.1 – 6):

$$\eta_{B_4} = \frac{101.5 \text{ GJ}}{391.7 \text{ GJ}} \times 100 = 25.9 \%$$

En cambio, existen tres hornos para calentamiento de aceite mineral que transporta calor a los procesos que lo requieren. Aunque puede pensarse inicialmente calcular la eficiencia B para cada proceso o producto fabricado que utiliza el aceite térmico de algún horno particular, no es posible hacerlo así porque no se conoce específicamente la cantidad de aceite que proviene de cada horno durante la realización del proceso en cuestión, porque éstos se encuentran interconectados, así que todos los usuarios de aceite térmico utilizan dicho fluido de todos los hornos, como se observa en la figura 5.3.2. Por lo tanto, lo que se hace es sumar la cantidad de energía requerida por todos los procesos endotérmicos usuarios de aceite térmico durante el mes, también sumar las cantidades de calor que adquiere el aceite en los tres hornos en ese mismo mes, y entonces utilizar la ecuación (8.1 – 6) para determinar la eficiencia térmica de los procesos usuarios de aceite de calefacción.

Datos

Necesidad energética de los procesos durante el mes proveída por aceite de calentamiento, se toma de la tabla 7.5.5: $Q_p = 2,154.2 \text{ GJ}$,

Cantidad de calor adquirido por el aceite térmico a su paso por los tres hornos que forman el circuito de calentamiento, se toma de la tabla 7.6.4: $Q_h = 4,420.3 \text{ GJ}$.

Cálculo

Se sustituyen los valores en la ecuación (8.1 – 6):

$$\eta_{B_h} = \frac{2,154.2 \text{ GJ}}{4,420.3 \text{ GJ}} \times 100 = 48.7 \%$$

Eficiencia C

Es el índice que tasa la relación de la energía que requieren los procesos en comparación con la que se alimenta con el combustible, es decir, cuantifica el porcentaje de la energía proporcionada a la que se le saca provecho durante los procesos de fabricación. Hay dos tipos de eficiencia C, una específica para cada tipo de fluido térmico (o equipo de calentamiento): aceite mineral y vapor de agua saturado, y para el mes de enero se determinan de la siguiente forma utilizando los datos previamente aplicados para las eficiencias A y B.

Datos

Necesidad energética de los procesos durante el mes proveída por aceite de calentamiento, se toma de la tabla 7.5.5: $Q_p = 2,154.2 \text{ GJ}$, y se usa en la cuantificación de la eficiencia B del aceite térmico,

Cantidad de energía térmica en ese mes que el gas natural desprende en la combustión dentro de los hornos de calentamiento, se suman las correspondientes a los tres equipos y que se usan también para el cálculo de la eficiencia A de los hornos: $Q_{GN_1} = 2,318.6 \text{ GJ}$, $Q_{GN_2} = 943.2 \text{ GJ}$ y $Q_{GN_3} = 2,347.5 \text{ GJ}$, se leen de la tabla 7.6.2:

$$Q_{GN_h} = 2,318.6 \text{ GJ} + 943.2 \text{ GJ} + 2,347.5 \text{ GJ} = 5,609.3 \text{ GJ}$$

Cálculo de la eficiencia C para el aceite térmico:

Sustituir los datos en la ecuación (8.1 – 7)

$$\eta_{c_h} = \frac{2,154.2 \text{ GJ}}{5,609.3 \text{ GJ}} \times 100 = 38.4 \%$$

Esta es la eficiencia de aprovechamiento de la energía que el combustible suministra a los procesos que emplean aceite térmico como medio de calefacción.

Datos

Calor cedido al proceso calentado por vapor durante el mes de enero, replicado de la tabla 7.5.6: $Q_{p_4} = 101.5 \text{ GJ}$, y se emplea en el cálculo de la eficiencia B del vapor de agua,

Calor desprendido por el gas natural durante su combustión en el generador de vapor, se lee de la tabla 7.6.2: $Q_{GN_4} = 471.2 \text{ GJ}$, y es usado también para la cuantificación de la eficiencia A en la generación de vapor.

Cálculo de la eficiencia C para el vapor de agua:

Sustituir los datos en la ecuación (8.1 – 7)

$$\eta_{c_4} = \frac{101.5 \text{ GJ}}{471.2 \text{ GJ}} \times 100 = 21.5 \%$$

Esta es la eficiencia de aprovechamiento de la energía que el combustible suministra al proceso que emplea vapor de agua saturado como medio de calentamiento.

Hasta aquí culmina el desarrollo del ejemplo para cuantificar las eficiencias térmicas del mes de enero.

8.3. Secuencia de cálculo de las eficiencias térmicas

La secuencia usada en la sección anterior para calcular las eficiencias térmicas del mes de enero se puede sintetizar de la siguiente forma y aplicarse para las determinaciones faltantes:

- 1) Elegir el mes de interés.
- 2) Obtener los valores que indican la cantidad de energía térmica que cada tipo de fluido de calefacción adquiere a su paso por los equipos respectivos, estos valores se encuentran en la tabla 7.6.4.
- 3) Leer de la tabla 7.6.2 la información correspondiente a la cantidad de calor desprendido por el gas natural durante su combustión en los equipos de calentamiento.
- 4) Determinar la eficiencia térmica A para cada equipo de calentamiento mediante la ecuación (8.1 – 5).
- 5) De la tabla 7.5.5 tomar el valor de energía térmica proveída por el aceite térmico a los procesos que corresponda al mes de interés, y de la tabla 7.5.6 el valor de calor cedido al proceso calentado por vapor de agua al proceso de ese mes.
- 6) De la tabla 7.6.4 copiar el valor que indica la cantidad de calor adquirido por el aceite térmico que fluye por el circuito a su paso por los tres hornos, y la cantidad de calor adquirido por el vapor en la caldera.
- 7) Cuantificar la eficiencia térmica B para cada fluido de calentamiento con la ecuación (8.1 – 6).
- 8) Con el dato del inciso (5) correspondiente al aceite térmico, y con el valor de la cantidad de energía térmica que se desprende de la combustión del gas natural en los tres hornos en el mes de interés leído de la tabla 7.6.2, determinar la eficiencia C para el combustible que calienta el aceite térmico; utilizar la ecuación (8.1 – 7).
- 9) Con el dato del inciso (5) correspondiente al vapor de agua, y con el valor de la cantidad de energía térmica que se desprende de la combustión del gas natural en el generador de vapor en el mes de interés leído de la tabla 7.6.2, determinar la eficiencia C para el combustible que genera el vapor de agua saturado; utilizar la ecuación (8.1 – 7).

Se presenta el resumen de los resultados sobre las tablas siguientes.

8.4. Resultados de las eficiencias térmicas

La tabla 8.4.1 muestra el resumen de los resultados de las eficiencias térmicas A mensuales y anual para los hornos 1 a 3 y el generador de vapor, así como los valores globales. La grafica 8.4.1 muestra esquemáticamente el resumen del comportamiento de la eficiencia térmica A de los cuatro equipos de calentamiento durante el año; además, contiene la eficiencia térmica A global.

La tabla 8.4.2 contiene los resultados para las eficiencias térmicas B mensuales y anual para el aceite mineral y el vapor de agua saturado, así como los valores globales. La grafica 8.4.2 muestra esquemáticamente el resumen del comportamiento de la eficiencia térmica B de los dos fluidos; además, contiene la eficiencia térmica B global.

La tabla 8.4.3 contiene los resultados para las eficiencias térmicas C mensuales y anual para el aceite mineral y el vapor de agua saturado, así como los valores globales. La grafica 8.4.3 muestra esquemáticamente el resumen del comportamiento de la eficiencia térmica C de los dos fluidos; además, contiene la eficiencia térmica C global.

Tabla 8.4.1. Eficiencia térmica A individual y global.

Mes	Eficiencia A, η_A				
	Horno 1 η_{A1}	Horno 2 η_{A2}	Horno 3 η_{A3}	Caldera η_{A4}	Global $\eta_{A_{global}}$
	%	%	%	%	%
Enero	79.6%	79.1%	77.9%	83.1%	79.1%
Febrero	79.6%	79.1%	77.9%	83.1%	79.1%
Marzo	79.6%	79.1%	77.9%	83.1%	79.0%
Abril	72.6%	72.1%	77.9%	76.2%	75.4%
Mayo	72.6%	72.1%	77.9%	76.2%	75.3%
Junio	72.6%	72.1%	77.9%	76.2%	75.5%
Julio	73.0%	72.8%	77.0%	78.3%	75.3%
Agosto	73.0%	72.8%	77.0%	78.3%	75.3%
Septiembre	73.0%	72.8%	77.0%	78.3%	75.2%
Octubre	75.3%	74.9%	77.6%	79.3%	76.8%
Noviembre	75.3%	74.9%	77.6%	79.3%	76.7%
Diciembre	75.3%	74.9%	77.6%	79.3%	76.6%
Anual	75.3%	74.7%	77.5%	79.3%	76.5%

Gráfica 8.4.1. Eficiencia térmica A.

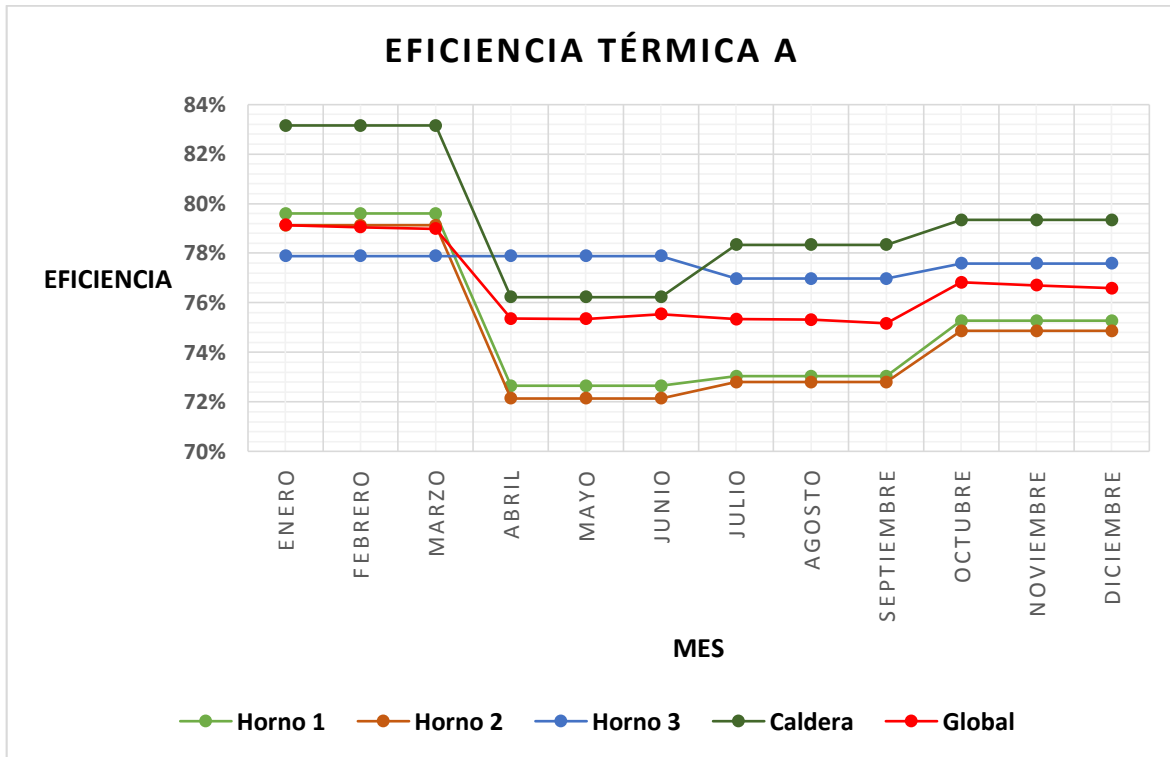


Tabla 8.4.2. Eficiencia térmica B por tipo de fluido y global.

Mes	Eficiencia B, η_B		
	Aceite - Hornos η_{B_h}	Vapor - Caldera η_{B_4}	Global $\eta_{B_{global}}$
	%	%	%
Enero	48.7%	25.9%	46.9%
Febrero	58.9%	44.9%	58.2%
Marzo	64.9%	45.2%	63.6%
Abril	61.5%	33.3%	59.5%
Mayo	60.4%	42.6%	59.3%
Junio	58.3%	49.3%	57.9%
Julio	42.7%	53.2%	43.1%
Agosto	44.8%	39.9%	44.6%
Septiembre	52.0%	41.2%	51.4%
Octubre	74.5%	19.8%	68.7%
Noviembre	63.2%	32.2%	60.6%
Diciembre	63.9%	20.9%	59.8%
Anual	56.4%	35.4%	55.0%

Gráfica 8.4.2. Eficiencia térmica B.

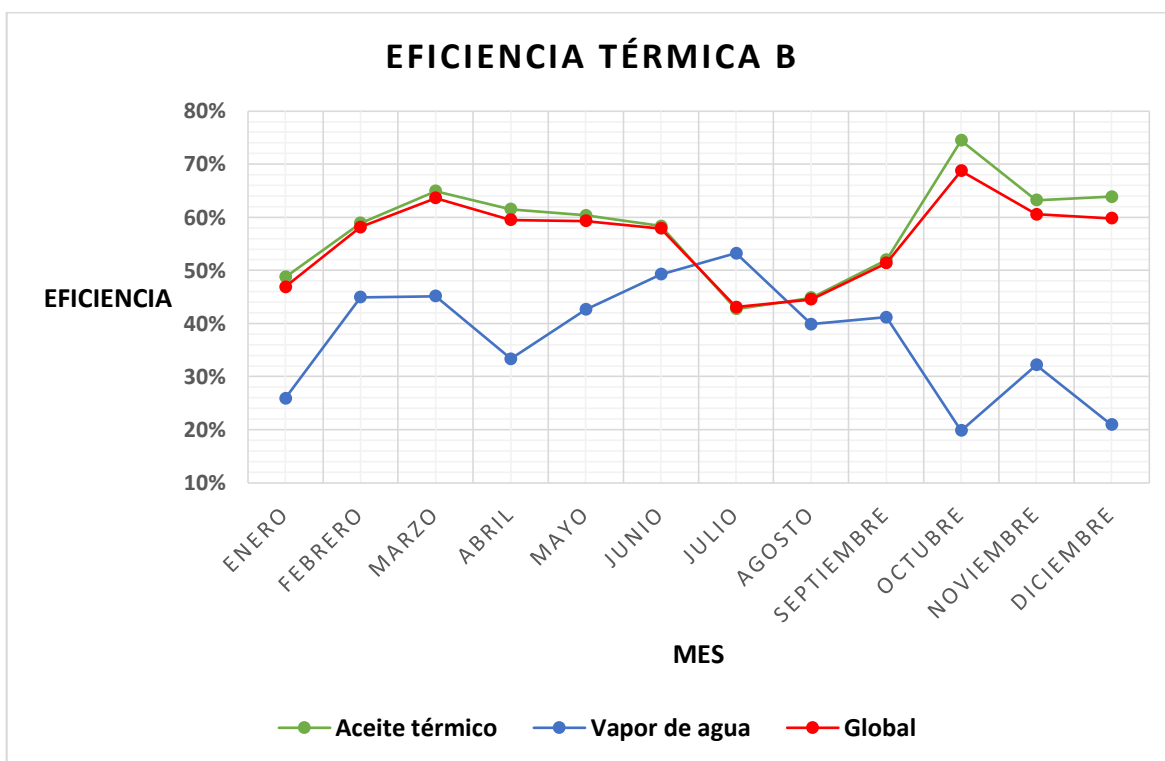
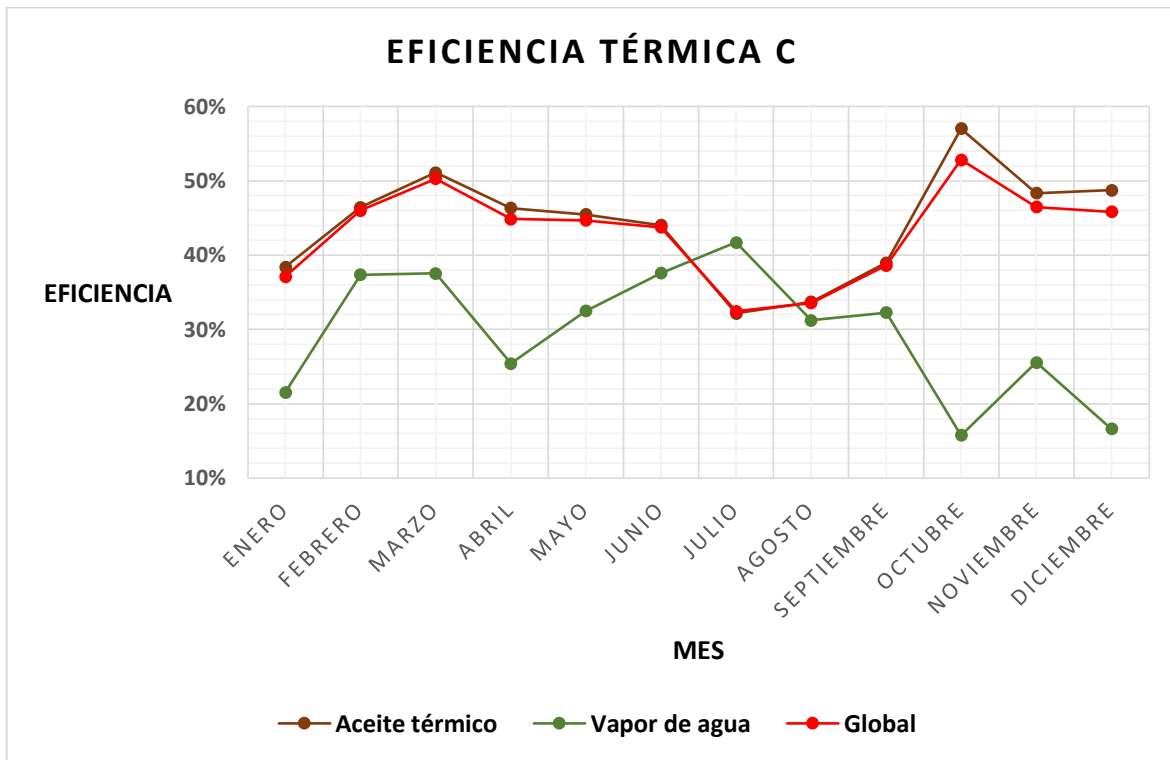


Tabla 8.4.3. Eficiencia térmica C por tipo de fluido y global.

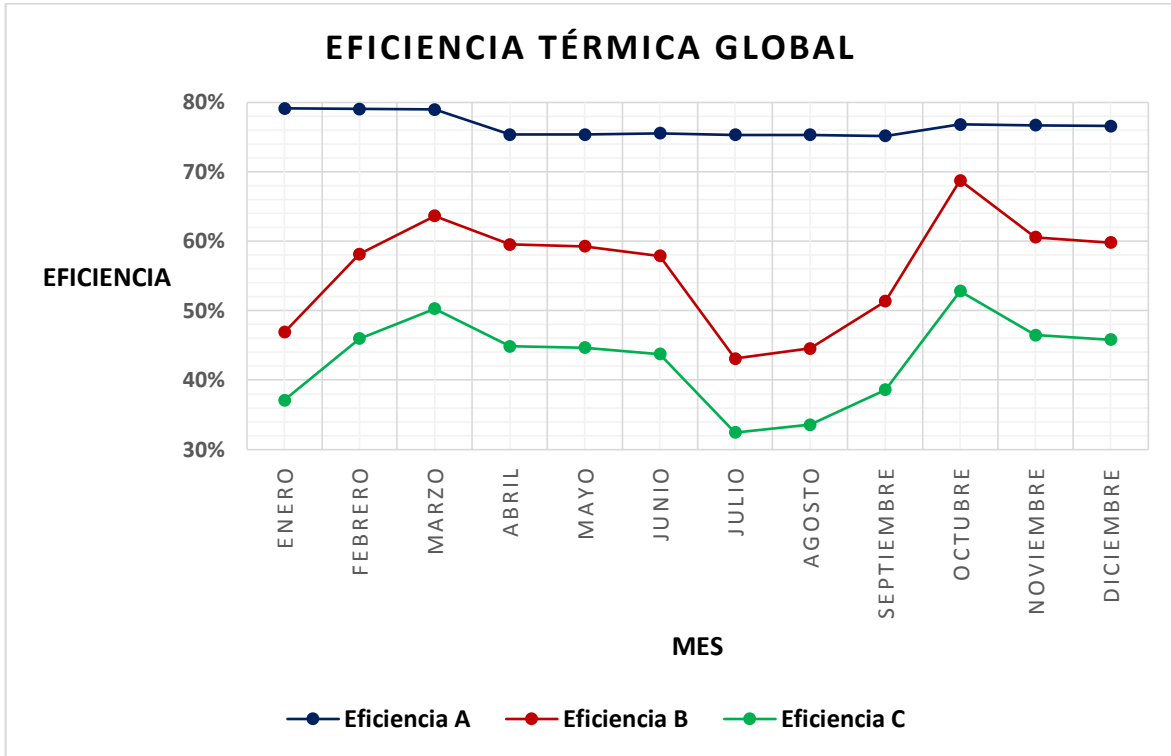
Mes	Eficiencia C, η_C		
	Aceite - Hornos η_{C_h}	Vapor - Caldera η_{C_4}	Global $\eta_{C_{global}}$
	%	%	%
Enero	38.4%	21.5%	37.1%
Febrero	46.4%	37.4%	46.0%
Marzo	51.1%	37.5%	50.3%
Abril	46.3%	25.4%	44.9%
Mayo	45.4%	32.5%	44.7%
Junio	44.0%	37.6%	43.7%
Julio	32.1%	41.7%	32.5%
Agosto	33.7%	31.2%	33.6%
Septiembre	39.0%	32.3%	38.6%
Octubre	57.0%	15.7%	52.8%
Noviembre	48.3%	25.6%	46.5%
Diciembre	48.7%	16.6%	45.8%
Anual	43.0%	28.1%	42.1%

Gráfica 8.4.3. Eficiencia térmica C.



La gráfica 8.4.4 muestra un resumen esquemático de los datos que contienen las tablas 8.4.1 a 8.4.3, acerca del comportamiento de las eficiencias globales.

Gráfica 8.4.4. Eficiencias globales.



9. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS

Este capítulo tiene por objeto recuperar los resultados sobresalientes de los capítulos precedentes, y colocarlos en la perspectiva adecuada para su análisis. Se hace notar que muchos de los resultados se examinan y justifican en el cuerpo del trabajo conforme se alcanzan, por lo que aquí se enfatizan principalmente los decisivos. El análisis pretende explicar o apuntalar la validez de esos resultados logrados, o en su caso justificar su uso cuando parece ser débil o inseguro.

9.1. Del capítulo 6 Estimación de propiedades que no están disponibles en la literatura técnica

Aunque no se propone como un objetivo explícito de este proyecto, la determinación de las propiedades termodinámicas desconocidas de las sustancias que participan en los diferentes procesos debe realizarse. Esto es fundamental en virtud de que la ausencia de esa información no permite avanzar a las siguientes etapas. Aunque se cuantifican las propiedades necesarias de: tereftalato de dioctilo, aceite de soya epoxidado, ácido tereftálico, 2 – etilhexanol, y otros como se muestra en las secciones 6.4 a 6.6 del capítulo 6, la discusión se realiza en torno a los resultados para el tereftalato de dioctilo por ser su proceso el mayor usuario de energía térmica en la planta. Las conclusiones obtenidas para éste pueden extenderse a las propiedades de las demás sustancias.

9.1.1. Tereftalato de dioctilo

Esta sustancia es uno de los productos que fabrica la planta industrial analizada. Las propiedades necesarias en este proyecto no se encuentran publicadas en las referencias de consulta, por lo tanto, se deben calcular mediante los métodos del capítulo 4. Se determinan los valores, o las expresiones en función de la temperatura, para: entalpía de formación y calor específico de gas ideal por el método de Benson; temperatura de ebullición normal, temperatura crítica y factor acéntrico mediante el método de Constantinou y Gani; entalpía de vaporización a la temperatura normal de ebullición por el método de Joback; y, calor específico de líquido por el método de PEC.

Para tener una idea acerca de la aproximación de la entalpía de formación de gas ideal estimada al valor real de esta propiedad, se compara el valor estimado con la entalpía de formación de una sustancia que se asemeje estructuralmente a este compuesto. Aunque se investigó sobre los valores de entalpía de formación de sus isómeros, no se halló. El único valor disponible es el de uno de los compuestos del cual procede, el ácido tereftálico; éste tiene un valor de entalpía de formación de -717.9 kJ/mol, y el valor encontrado para el tereftalato de dioctilo es de -839.73 kJ/mol. Estos valores no tienen por qué ser iguales, sin embargo, debido a su similitud estructural se espera que sus entalpias de formación presenten cercanía entre sí. Al comparar los valores se aprecia que se cumple la suposición realizada, el orden de magnitud mostrado para los dos es afín, lo que permite aseverar que el resultado logrado es confiable.

La ecuación del calor específico de gas ideal en función de la temperatura para el tereftalato de dioctilo no tiene punto de comparación debido a que no hay en la literatura de referencia valores de propiedades de esta sustancia. No obstante, se afirma que la función presentada en este trabajo para el cálculo del calor específico del tereftalato de dioctilo es confiable en virtud de que se utilizan los mismos grupos de átomos que para la entalpía de formación de gas ideal y el mismo método, el de Benson. Poling y col. (2001) indican que éste es el que mayor exactitud produce en las predicciones, y establece una incertidumbre del 4 % (Green y Perry, 2008).

Con respecto a la temperatura normal de ebullición, aunque en la literatura técnica consultada no se halla el valor experimental, se tiene un valor reportado en una publicación comercial²² de 400 °C. Este parámetro es útil para determinar la aproximación que hace el método utilizado al valor real. El valor de la temperatura normal de ebullición estimada con el método es de 679.65 K, comparada con el valor encontrado en la publicación de 400 °C = 673.15 K, se observa una diferencia de 6.5 unidades entre ambas, la que se determina con el método es 0.97 % mayor que el valor de la publicación. Esta diferencia es prácticamente insignificante lo que permite aseverar que los resultados obtenidos al usar el valor calculado de la temperatura normal de ebullición son fiables.

En relación con los valores de factor acéntrico y temperatura crítica se afirma con alta certidumbre que son creíbles por las siguientes dos razones: a) son determinados con el mismo método que la temperatura normal de ebullición explicada en el párrafo anterior, Constantinou y Gani, que de acuerdo con la literatura (Poling y col., 2001), proporciona resultados confiables para estas propiedades; b) los grupos estructurales definidos por este método, empleados para la determinación tanto de la temperatura normal de ebullición como para el factor acéntrico y la temperatura crítica, son exactamente los mismos, lo que asegura, por analogía con la temperatura normal de ebullición, que son adecuados; es decir, si el valor de la temperatura normal de ebullición es altamente fiable, lo son también los valores del factor acéntrico y de la temperatura crítica porque son el resultado del mismo método con los mismos elementos básicos. Así, la temperatura crítica es de 861.7 K, y el factor acéntrico de 0.938.

La entalpía de vaporización a la temperatura normal de ebullición calculada con el método de Joback no posee precedente con el cual compararlo. No obstante, aprovechando los datos proporcionados por el método de Constantinou y Gani al calcular las propiedades descritas en el párrafo anterior, se determina por este método un valor para la entalpía de vaporización del tereftalato de dioctilo con la observación de que el resultado corresponde a la temperatura de 298.15 K por establecerlo así el método. El valor que así se genera es de 122.5 kJ/mol; para acercarlo al valor real a la temperatura normal de ebullición se utiliza la relación de Watson (Felder y Rousseau, 2004) que contempla la dependencia de la entalpía de vaporización con la temperatura, esta relación necesita el valor de la temperatura crítica para hacer esa evaluación, misma que se cuantifica antes como se explica en el párrafo anterior. Aplicando la relación de Watson al valor de la entalpía de vaporización obtenido con el método de Constantinou y Gani el resultado es de 80.2 kJ/mol. En cambio, el valor que se obtiene directamente con el método de Joback es de 85.98 kJ/mol. Este último valor se utiliza para los cálculos posteriores por considerarse el más próximo al valor real teniendo en cuenta su complejidad estructural y masa molar, aunque la diferencia entre estos valores es alrededor de 7 %.

En el caso del calor específico para la fase líquida, se emplea el método PEC para asentar la función necesaria. Se emplean la temperatura crítica y el factor acéntrico determinados como se explica en párrafos anteriores. Sin embargo, al momento, no se cuenta con valores experimentales o reportados en literatura de estas propiedades para el tereftalato de dioctilo frente a los que se cotejen los resultados logrados. El único dato disponible con el que se puede confrontar la función del calor específico de líquido es la información tipo regla de dedo, contenida en (Poling y col., 2001, p. 6.18), que indica que para la mayoría de los líquidos orgánicos cerca de su punto de ebullición su calor específico se encuentra entre 1.2 y 2 J/(g K). Al sustituir el valor de la temperatura de ebullición del tereftalato de dioctilo en la ecuación

²² [http://www.npc.com.tw/english/Petrochemicals_1st_Div/21_12_DOTP%20\(Di-2-%20Ethylhexyl%20TerePhthalate.htm#1](http://www.npc.com.tw/english/Petrochemicals_1st_Div/21_12_DOTP%20(Di-2-%20Ethylhexyl%20TerePhthalate.htm#1), visitado el 6 de agosto de 2015; <http://es.chinayaruichem.com/dioctyl-terephthalate-dotp-55.html>, visitado el 28 de abril de 2016; la enciclopedia electrónica https://en.wikipedia.org/wiki/Dioctyl_terephthalate, recuperado el 28 de abril de 2016.

para su calor específico el resultado es 3.13 J/(g K). Se observa que el valor predicho se encuentra por encima del rango. Sin embargo, la función para el calor específico de esta sustancia construida con el método PEC se usa en cálculos posteriores debido a que el método de Růzicka y Domalski se observa inestable para esta sustancia.

En síntesis, los resultados para los valores estimados de las propiedades de interés se encuentran en un grado aceptable de aproximación. En términos cuantitativos la incertidumbre ronda entre 5 % y 10 %.

9.1.2. Aceite de soya epoxidado

Se construye para esta sustancia la expresión que relacione su calor específico de líquido con la temperatura absoluta, se emplea el método de PEC. Para alcanzar este propósito se requieren de otras propiedades que a su vez son estimadas mediante los métodos apropiados y descritos en la sección correspondiente. Para determinar el grado de acercamiento de los resultados a los valores reales de las propiedades sólo se evalúa la expresión del calor específico de líquido tomando en cuenta que es en esta donde se reúnen todas las propiedades estimadas. Como punto de comparación se toma el calor específico de aceite de soya que se encuentra reportada en una publicación (E. Santacesaria et. al., 2011) y la regla de dedo descrita antes relacionado con los calores específicos de los compuestos orgánicos líquidos (Poling y col., 2001).

Si el calor específico del aceite de soya se evalúa con la ecuación de la referencia, a 50 °C que es la temperatura de reacción en planta, se obtiene el valor de 2.1 J/(g K) (ecuación 8.3 – 9 del capítulo 8); mientras que para el aceite de soya epoxidado, aplicando la expresión obtenida con el método de PEC, se obtiene su calor específico de 2.3 J/(g K). Al comparar ambos resultados, se aprecia la similitud, lo que permite afirmar que la expresión aquí determinada es apropiada para los cálculos por realizar. La segunda referencia, basada en la regla práctica dice que la mayoría de los líquidos orgánicos poseen un valor de calor específico de 1.2 a 2 J/(g K) cercanos a su punto de ebullición, al realizar la confrontación con los valores de arriba se establece que hay una cercanía con lo que dice esta regla, por lo que basado en este criterio se afirma que la expresión determinada para el calor específico del aceite de soya epoxidado es adecuada. Aunque esos valores no están evaluados a una temperatura cercana a la de ebullición correspondiente, no obstante, se considera que esto no tiene una relevancia mayor en virtud de que estas sustancias nunca se llevan a su punto de ebullición durante los procesos de la planta.

9.2. Del capítulo 6 Entalpías de reacción

Un segundo objetivo implícito de este proyecto es la cuantificación de la entalpía de reacción. Esta es una propiedad de la reacción particular y no de las sustancias participantes, aunque se obtiene empleando las propiedades de éstas. La entalpía de reacción es una información de interés primordial en este proyecto debido a que está enfocado en el uso de energía térmica, misma que está relacionada con la entalpía de reacción cuando hay transformaciones químicas de por medio. La ausencia de esa información no permite avanzar a las siguientes etapas.

9.2.1. Reacción para obtener el tereftalato de dioctilo

La producción de este compuesto implica sólo una reacción química, representada por la ecuación (6.7 – 1). De acuerdo con las condiciones mostradas en ésta, que son las condiciones observadas en la planta, el cálculo de la variación de entalpía involucrada o entalpía de reacción, proporciona el siguiente resultado:

$$\Delta\bar{H}_r = 285,467.8 \frac{kJ}{kgmol} \quad (9.2 - 1)$$

El signo positivo claramente indica que es una reacción endotérmica, esto se comprueba efectivamente en la planta porque hay que suministrar esta cantidad de energía a los reactores en los que se lleva a cabo el proceso por cada kmol de reacción.

Como se puede apreciar en la sección 6.7.1, para determinar este valor es necesario tener disponibles los valores de varias propiedades de los compuestos que participan. El único compuesto del que no se estiman las propiedades en este trabajo es el agua, para los demás sí es necesario realizar estimaciones. En la sección anterior se analiza el nivel de aproximación de estos valores a los reales y se hacen las acotaciones pertinentes, en general poseen un grado alto de credibilidad.

En cuanto al procedimiento de cálculo, se puede mencionar que el que aquí se aplica es resultado de la combinación de lo que proponen publicaciones reconocidas en el tema, (Reklaitis, 1989), (Levine, 2004). Esto permite afirmar que el resultado mostrado por la igualdad (9.2 – 1) para la entalpía de reacción de este proceso posee un nivel alto de fiabilidad, y por ello se emplea en cálculos posteriores.

9.2.2. Reacción para obtener el aceite de soya epoxidado

La reacción principal es la reacción de epoxidación, mostrada en la ecuación (6.8 – 1). Cuando es realizada a las condiciones indicadas en esa ecuación, posee el siguiente valor de entalpía de reacción:

$$\Delta\bar{H}_r = -1,048,672.98 \text{ kJ/kmol} \quad (9.2 - 2)$$

Es evidente que esta reacción es exotérmica, como se comprueba efectivamente la ejecución en la planta, y es la cantidad de energía que se debe retirar por cada kmol de reacción. Es importante hacer notar que este valor de entalpía de reacción no se calcula en este trabajo, como sí se hace para los otros procesos. Este valor es resultado de la corrección por temperatura que se hace de un valor reportado en la literatura de consulta (E. Santacesaria, 2011). Sin embargo, para ello se requiere de la expresión para el calor específico en función de la temperatura del aceite de soya epoxidado, que sí se determina especialmente para este proyecto, y como se afirma en la sección de análisis de los resultados de las propiedades, es adecuada.

En cuanto al método empleado para la corrección por temperatura, la anotación que se hace es idéntico al que se hace en el análisis del resultado para la entalpía de reacción del tereftalato de dioctilo. En consecuencia, el valor de entalpía de reacción para el proceso de epoxidación de aceite de soya posee un alto nivel de credibilidad, por eso se emplea en cálculos posteriores.

9.3. Del capítulo 7 Uso de energía

Son importantes los resultados del capítulo 7 que se refieren a los balances de materia y energía, pero se analizan aquellos que aquí se llaman índices de uso de energía y se obtienen a partir de los primeros, que informan cuánta energía térmica se utiliza para fabricar una unidad de producto. Éstos se encuentran en las tablas 7.5.1 y 7.5.2 del capítulo 7, indican tanto la cantidad de energía térmica que se debe suministrar a los procesos de fabricación como la que se debe retirar.

Acerca de estos resultados o índices de uso de energía, se hace el siguiente análisis, basado en tres observaciones:

1. La estimación de las propiedades empleadas para determinarlos;
2. La omisión deliberada de las propiedades de los fluidos térmicos y de refrigeración;
3. La simplificación del enfoque de los procesos.

9.3.1. La estimación de las propiedades empleadas para determinar estos resultados

Los valores mostrados en las tablas 7.5.1 y 7.5.2 son hallados utilizando las magnitudes de las propiedades de las sustancias participantes en los procesos de fabricación, que en su mayoría son estimados por los métodos descritos. Estos índices de uso de energía reflejan la operación real de los procesos de la planta en la misma magnitud en que: a) los parámetros de entrada para su determinación son ciertos; b) los métodos empleados para la estimación de las propiedades faltantes sean confiables y se apliquen adecuadamente; c) se tengan en cuenta los alcances y las restricciones enunciados en la sección 7.1.

a) Con respecto a los valores de los parámetros de entrada, la mayoría son proporcionados por la planta, excepto algunos que se asumen como supuestos bajo las consideraciones de justificación enunciados en donde se utilizan; por lo tanto, se establecen que son ciertos completamente. b) La idoneidad de los métodos y su confiabilidad, así como las características de los resultados, se discuten en secciones previas, de donde se desprende que desde esa perspectiva éstos son apropiados. c) Los supuestos o restricciones ayudan a avanzar en el logro de los propósitos de este proyecto, y se encuentran justificados empleando los argumentos normalmente aceptados por la comunidad científica e ingenieril en las áreas correspondientes; por lo tanto, son válidos, valiosos y muy útiles. En síntesis y desde las perspectivas mencionadas, los valores mostrados en las tablas 7.5.1 y 7.5.2, llamados índices de uso de energía, son confiables.

9.3.2. La omisión deliberada de las propiedades de los fluidos térmicos y de refrigeración en este estudio

Debe notarse que los valores indicadores de energía térmica utilizada por unidad de producto fabricado, o índices de uso de energía se obtienen a partir de las transformaciones por las que atraviesan las sustancias, identificando que la variación de la temperatura es en este caso la que principalmente promueve esos cambios. Siempre que cierta cantidad de sustancia pasa por una transformación se le identifica como sistema. Se reconoce que el presente proyecto está centrado en el análisis de esos sistemas y es de ahí desde donde se toman las propiedades utilizadas en los cálculos que determinan el uso de energía, y el entorno o exterior está mínimamente involucrado; sólo se incluye a la combustión como proceso adicional que tiene efecto sobre los fluidos térmicos, y éstos a su vez, como un todo ejercen influencia en la realización de los procesos; algo similar ocurre con el agua de enfriamiento, se le adopta como un todo que afecta a los sistemas pero no se examina con detalle acerca de lo que le ocurre durante su influjo.

Cuando se aclara que tanto los fluidos térmicos, aceite mineral y vapor, como el agua de refrigeración son vistos y tratados como un todo, utilizando solamente los efectos que provocan sobre los sistemas de interés a través de los cambios de temperatura que les causan, se hace notar que no se consideran relevantes sus propiedades ni aquellas que surgen de la combinación de éstas con los elementos a través de los cuales circulan, por ejemplo, los flujos másicos individuales, variaciones de temperatura propias de estos flujos, cambio de entalpía y la transferencia de calor lograda, los coeficientes de transferencia de calor tanto individuales como globales, área de transferencia de calor de serpentines y chaquetas, entre otras. Por lo tanto, desde esta óptica los índices mostrados en las tablas 7.5.1 y 7.5.2 posiblemente sean insuficientes, pero no se conoce esa incertidumbre hasta realizar un análisis de mayor nivel que incluya alguna o todas las observaciones mencionadas.

9.3.3. La simplificación del enfoque de los procesos para su análisis en este proyecto

Otra observación al respecto versa sobre la simplificación del análisis de los procesos de transformación, las reacciones químicas y las operaciones de separación. Aunque todos los procesos examinados contienen etapas de reacción química, no se incluye en los balances de materia y energía la cinética química de las reacciones y tampoco los fenómenos de equilibrio de fases y equilibrio químico, ni los efectos de interacción entre las sustancias al formar mezclas, sobre todo las entalpías de mezclado o solución por requerirse en los balances de energía.

El hecho de despreciar la cinética química de las reacciones restringe el estudio y sus resultados a mostrar solamente el inicio y el final de la reacción, lo enfoca a no depender del tiempo y a desechar los detalles de las concentraciones de reactantes y productos y de las necesidades de energía conforme transcurre la reacción.

No incluir los fenómenos de equilibrio de fases limita los resultados relacionados con las composiciones o concentraciones, no es posible saber en qué forma varían a lo largo del proceso en cada fase presente y únicamente se pueden conocer las concentraciones de inicio y final de la operación mediante el balance de materia, como se muestra en la sección de cálculos.

Prescindir del estudio de los procesos desde la perspectiva del equilibrio químico de las reacciones tiene un efecto similar a los dos anteriores, no se conocen las composiciones de las especies participantes durante la reacción, pero además, impide definir el efecto de las propiedades que intervienen.

Descartar los fenómenos de interacción entre los componentes de las mezclas obliga a despreciar las entalpías de mezclado y las entalpías de solución, lo que impide evaluar adecuadamente las necesidades energéticas de las operaciones.

Por lo tanto, desde la visión de la observación 3, los índices mostrados en la tabla 7.5.1 y 7.5.2 posiblemente sean deficientes, y como en el caso de la observación 2, no se sabe en qué magnitud hasta modificar al análisis e incluir algunas o todas las observaciones mencionadas aquí.

En resumen, la inclusión en el presente estudio de las observaciones 2 y 3 en su versión modificada hacia el sentido opuesto, posiblemente modifique los resultados aquí presentados.

El hecho de no incorporar los aspectos mencionados en las observaciones 2 y 3 en el presente análisis tiene dos efectos importantes: simplifica relativamente las operaciones durante el desarrollo, pero los resultados encontrados posiblemente tengan un grado de incertidumbre. Sin embargo, se tiene la certeza de que tanto el desarrollo como los resultados mismos representan un inicio seguro y auténtico del estudio de los procesos más importantes de la planta analizada, desde la perspectiva del uso de la energía térmica.

9.4. Del capítulo 7 Energía suministrada a los procesos: Gas natural

9.4.1. Nivel de utilización de los equipos de calentamiento

En la sección 5.3 se presenta la descripción de los equipos de calentamiento instalados y utilizados en la planta. Si se realiza la suma de la potencia nominal de cada equipo se obtiene la capacidad instalada de potencia térmica en la planta, que corresponde a 18 MBTU/h (18.99 GJ/h), y mensualmente es de 12,960 MBTU/mes (13,672.8 GJ/mes). Es posible determinar la capacidad explotada de esta potencia térmica; se debe dividir el consumo mensual de combustible, en unidad de energía, datos que se registran en la última columna de la tabla 7.6.2, entre la potencia teórica instalada de 13,672.8 GJ/mes. Los resultados se

muestran en la tabla 9.4.1 y se aclara que representan el porcentaje de uso de los equipos de calentamiento de la planta de acuerdo con este criterio.

Tabla 9.4.1. Porcentaje de uso mensual de los equipos de combustión, de acuerdo con la potencia térmica instalada de 13,672.8 GJ/mes.

Mes	Consumo de Gas natural	
	Equipos de combustión	
	GJ	% Uso
Enero	6,080.5	44.4%
Febrero	5,338.6	39.0%
Marzo	5,414.2	39.6%
Abril	5,023.8	36.7%
Mayo	6,277.7	45.9%
Junio	5,871.9	42.9%
Julio	8,668.6	63.4%
Agosto	7,399.4	54.1%
Septiembre	6,413.3	46.9%
Octubre	5,291.9	38.7%
Noviembre	4,807.1	35.1%
Diciembre	4,784.6	35.0%
Total	71,371.5	43.5%

Los resultados señalan la subutilización de la capacidad de los equipos, el mayor uso se hace en el mes de julio con una utilización del 63.4 % de la capacidad. Este uso máximo de combustible en el mes de julio se observa en los tres equipos; si se coteja con la cantidad de productos elaborados durante ese mes, se infiere que no es el mes de máxima producción, por lo tanto, el consumo máximo se debió a una falla de operación: el horno 3 se desajustó y usó más gas natural del requerido. Otra circunstancia que propició esta elevación del consumo de combustible fue la reparación de la torre de enfriamiento principal por presentar falla, reparación que se prolongó hasta el mes de agosto. En consecuencia, si la planta desea mejorar el nivel de beneficio que obtiene por el uso intensivo de la energía térmica, la estrategia que establezca para ello debe comenzar por reconocer que es indispensable realizar un examen minucioso de los hornos. Mientras más cerca de la capacidad teórica está el nivel de explotación de los equipos de combustión, mayor es el provecho que ofrecen.

9.4.2. Energía térmica aportada a los fluidos térmicos por la combustión de gas natural

La cantidad de energía térmica que aporta el gas natural a los fluidos térmicos dentro de los equipos de calentamiento, depende principalmente de dos factores: las condiciones de combustión dentro de cada equipo y, las pérdidas por radiación y convección a través de las paredes, piso y bóveda que tenga cada uno (factor de pérdidas).

Las condiciones de combustión contemplan la participación de tres parámetros: temperatura de entrada del combustible y aire, la cantidad de exceso de aire y la temperatura de salida de los gases de chimenea. Para todos los equipos de calentamiento, estas condiciones se muestran en la tabla 7.6.3 del capítulo 7. La temperatura de suministro de los reactantes de la combustión se mantiene constante a través del

periodo de evaluación para todos los equipos. Esto se especifica así porque todos están sometidos a la temperatura ambiente, que se fija su valor a la temperatura promedio anual de la localidad, y ninguno tiene precalentador de aire ni de combustible.

En cuanto a la cantidad de exceso de aire y la temperatura de salida de los gases de chimenea, todos los equipos muestran variación trimestral en el valor de estos parámetros, y son parámetros que sí se pueden modificar y ajustar durante la operación. Debe recordarse que esta información no la genera la Empresa, contrata el servicio de un proveedor acreditado para que realice las mediciones necesarias periódicamente y conocer así los valores respectivos en cada equipo, y es quién le entrega los resultados para que conste entre sus reportes de operación. La empresa sigue este procedimiento porque así lo estipula la NOM 085, norma integrante de la legislación ambiental nacional en materia de emisiones a la atmósfera. No hay una razón clara que justifique la variación de estos parámetros de operación.

La magnitud de la temperatura de desecho de los gases de chimenea y la del exceso de aire, como parámetros de operación durante la combustión, son factores que afectan definitiva y contundentemente la cantidad de energía disponible que los fluidos térmicos pueden adquirir en los equipos de calentamiento. Existe una relación inversamente proporcional entre esos parámetros y la cantidad de energía disponible: mientras mayor valor tengan los primeros la cantidad de energía disponible disminuye, o a la inversa, si se desea disponer de una cantidad mayor de energía por transferir en los equipos de calentamiento, la temperatura de salida de los gases de combustión y la cantidad de exceso de aires se deben disminuir. Desde luego que la disminución de uno y otro parámetro deben realizarse de acuerdo con un análisis particular de cada equipo o proceso, no obstante, se recomienda tener un exceso de aire que garantice una combustión completa que es lo que asegura la mayor eficiencia, y esta magnitud está relacionada con el tipo de combustible y el tipo de quemador. Algunas aplicaciones prácticas recomiendan para el gas natural % de exceso de aire alrededor del 5 % a 10 %²³, del 12 % al 18 %²⁴, o 10 %²⁵. Es decir, de acuerdo con estas recomendaciones el % de exceso de aire debe estar entre 10 % a 20 % en relación al teórico. En cuanto a la temperatura de salida de los gases, algunos autores recomiendan que no se encuentre por debajo de su temperatura de rocío para evitar problemas de condensación y además para conservar cierto tiro para flujo por convección. En términos cuantitativos, estudios prácticos sugieren que por cada 50 °C que desciende la temperatura de los gases de salida, la eficiencia aumenta alrededor de 2 puntos porcentuales (Oelker); otros sugieren utilizar la diferencia de temperatura entre los gases de chimenea y la temperatura ambiente para guiar la determinación del efecto de la temperatura de salida sobre el uso del combustible, por ejemplo en la página [engineeringtoolbox.com](http://www.engineeringtoolbox.com) citada arriba, para una temperatura de gases de 127 °C y una temperatura ambiente de 15 °C con exceso de aire de 15 % se indica que la eficiencia es de 85 % aproximadamente.

En cuanto al primer parámetro, la tabla 7.6.3 muestra que la mayoría de los valores de operación de la planta están por encima de 20 % de exceso de aire, los valores que se encuentran por debajo de este límite corresponden a los hornos 1 y 2 y a la caldera durante el primer trimestre; por lo tanto, la recomendación es ajustar disminuyendo ese porcentaje para aumentar la cantidad de energía disponible que pueda ser transferida a los fluidos térmicos.

²³ http://www.engineeringtoolbox.com/boiler-combustion-efficiency-d_271.html, 2 de mayo de 2016

²⁴ REDUCCIÓN DE FACTURACIÓN DE COMBUSTIBLES FÓSILES A TRAVÉS DEL USO RACIONAL DE LA ENERGÍA, Corporación Interamericana de Inversiones, p. 6.

²⁵ Análisis de la eficiencia en calderas, Arnulfo Oelker Behn

En lo que concierne a la temperatura de salida de los gases de chimenea, la tabla 7.6.3 muestra que todos los valores registrados para este parámetro exceden los 230 °C, el mínimo es de 239 °C y corresponde a la caldera; por lo tanto, existe una oportunidad de aumentar la energía disponible para transferir a los fluidos que pasan por los equipos de calentamiento al modificar disminuyendo esa temperatura de salida.

Las pérdidas por radiación y convección son parámetros que dependen, en gran medida, del diseño del equipo, y en menor magnitud, del mantenimiento del que es objeto. Para este caso particular, posiblemente el diseño de los hornos de menor capacidad es difícil de modificar, no porque requiera una capacidad técnica muy especial sino por el costo que representa y las alternativas útiles que se puedan obtener; quizás sea más atractivo económicamente adquirir un aparato nuevo que reconfigurar alguno de los hornos pequeños. En este sentido, lo recomendable es llevar a cabo un mantenimiento de calidad del aislamiento térmico del equipo, del ventilador, quemador y serpentín, porque son los elementos esenciales en su operación y a través de los cuales se minimizan las pérdidas, y dejar el caso del rediseño como una posibilidad nula.

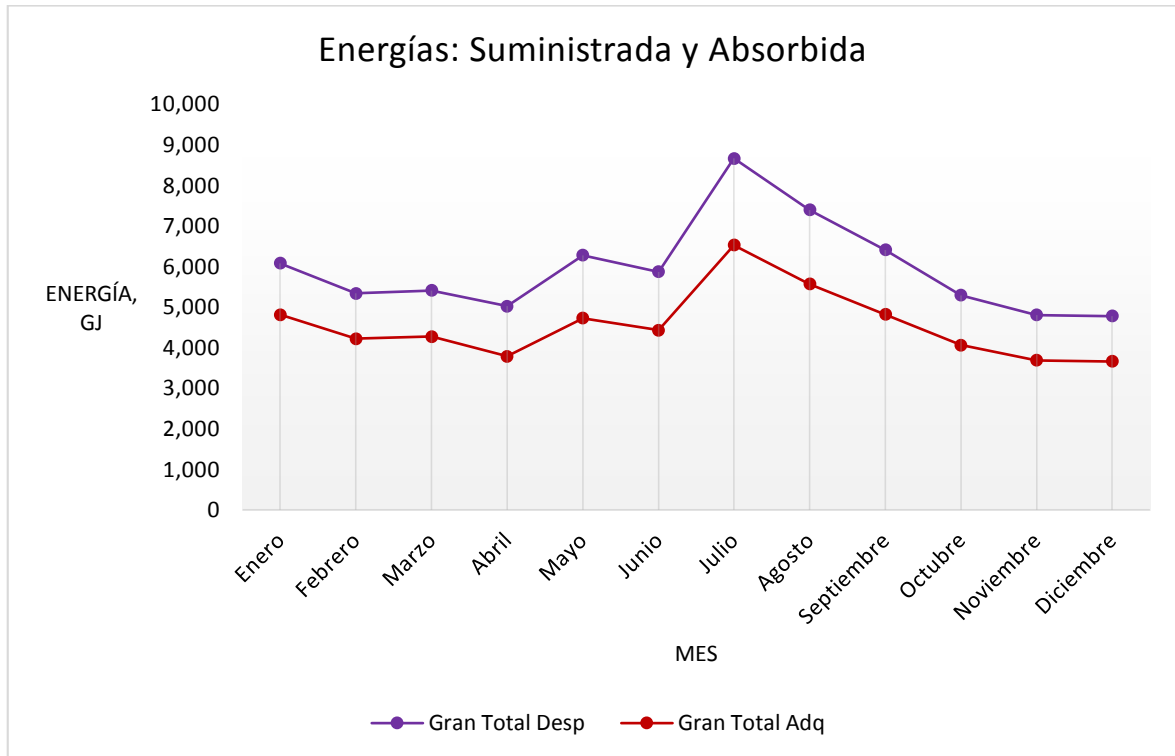
Después de considerar las dos formas de pérdida de energía en los equipos de calentamiento, y de mostrar en la sección de cálculos cuál es la magnitud debida a cada una, se tiene la certeza de que la energía disponible para que los fluidos la adquieran a su paso por estos equipos es menor a la que ingresa con el combustible. La tabla 7.6.2 del capítulo 7 contiene los valores mensuales de la energía que ingresa a la planta mediante el gas natural, y la tabla 7.6.4 muestra la cantidad de energía que es absorbida por los fluidos cuando pasan por los equipos de combustión, la diferencia entre dos valores para el mismo equipo en un mes determinado es la pérdida de energía que se tiene en ese equipo debido a las condiciones de combustión y a las pérdidas por radiación y convección. Estas dos tablas sirven de base para elaborar la gráfica 9.4.1. Esta proporciona los resultados para los cuatro equipos de calentamiento en conjunto, muestra el comportamiento de la cantidad total de energía desprendida en la reacción del combustible en todos los equipos de calentamiento de la planta (leyenda Gran Total Desp), y la que está disponible para que la adquieran los fluidos térmicos, tanto aceite mineral como el agua para la generación de vapor (leyenda Gran Total Adq).

Se observa a lo largo de las curvas que la cantidad de energía absorbida por los fluidos siempre es menor a la cantidad de energía desprendida durante la combustión del gas natural.

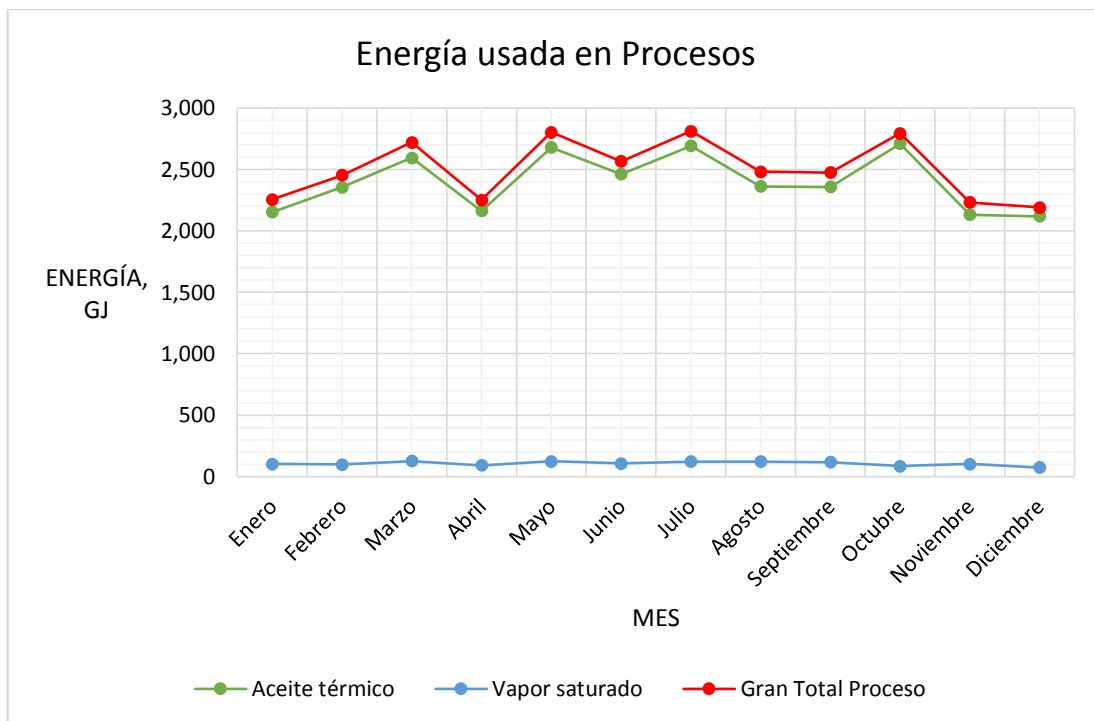
9.4.3. Energía requerida por unidad de producto fabricado

La tabla 7.5.7 muestra las cantidades mensuales de energía térmica que necesitan los procesos de fabricación de los productos, la segunda columna relacionada con la energía transportada por el aceite térmico calentado en los hornos, y la tercera con la que es transportada por el vapor saturado generado en la caldera. En la gráfica 9.4.2 se representan esquemáticamente estos valores de modo que se aprecie visualmente la variación de ese parámetro de operación.

Gráfica 9.4.1. Comparación entre las energías suministrada y absorbida en los cuatro equipos.



Gráfica 9.4.2. Cantidad de energía demandada, por tipo de fluido térmico y total.

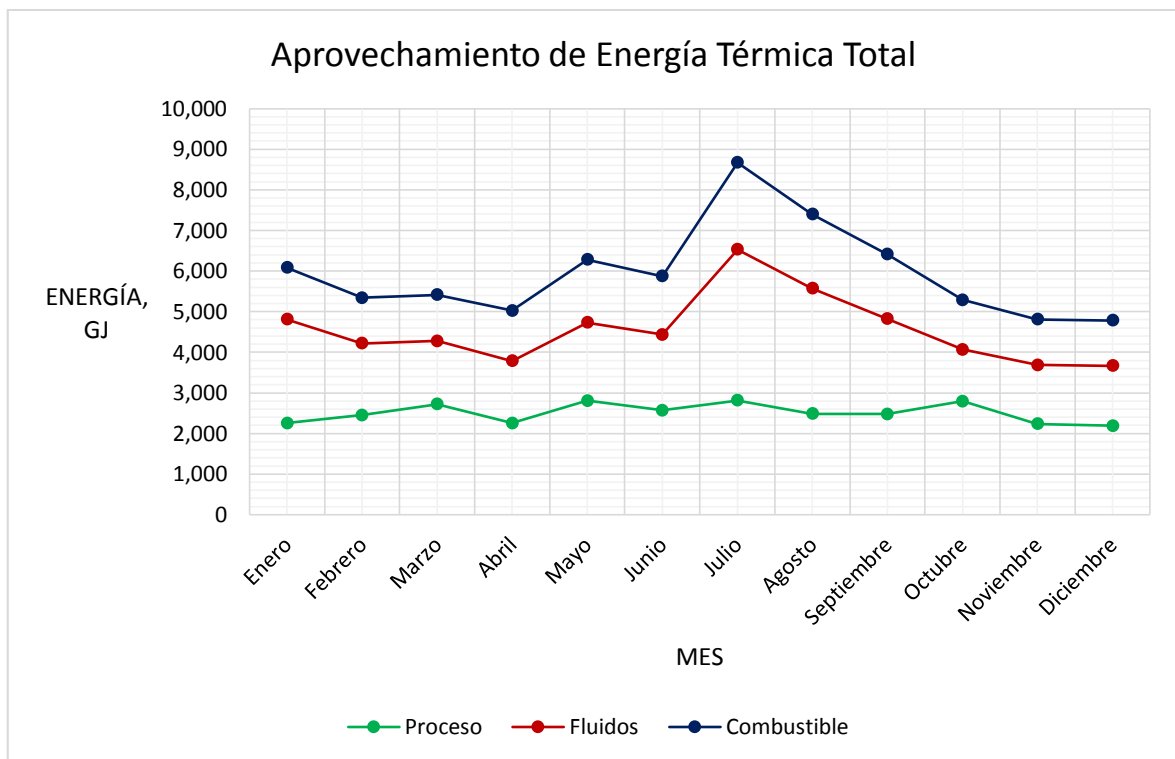


Al comparar las curvas se aprecia que la energía demandada en los procesos es independiente para cada tipo de fluido, y cada uno presenta su propia variación. Aparentemente el uso de energía por parte del proceso que requiere vapor saturado es constante aunque en realidad no lo es. Esto ocurre por el orden

de magnitud en la cantidad de energía que cada tipo de fluido transporta; el aceite térmico satisface de energía a los procesos que lo necesitan cerca de 20 veces de lo que lo hace el vapor con el único proceso que lo emplea. También se muestra la energía que requieren los procesos en forma total, es decir, incluye tanto aquella que provee el aceite térmico como el que provee el vapor; se aprecia que la tendencia en su comportamiento a través del periodo de evaluación es muy parecida al de la curva para el aceite térmico. Esto hace evidente que la cantidad de energía en el aceite es mucho mayor que en el vapor, y que aquel predomina sobre éste.

La gráfica 9.4.3 muestra un resumen del aprovechamiento de la energía térmica. Contiene el gran total de energía desprendida durante la combustión en los equipos de combustión, la curva llamada Combustible; el gran total de energía adquirida o absorbida por los fluidos térmicos a su paso por estos equipos de calentamiento, la curva identificada como Fluidos; y, el gran total de la necesidad de energía térmica en los procesos, curva etiquetada como Proceso. La tabla 9.4.2 es su fuente de datos, que a su vez se toman de las tablas 7.5.7, 7.6.2 y 7.6.4. Obsérvese cómo disminuye la proporción de energía conforme pasa de un proceso a otro. La cantidad máxima es la que se dispone justo cuando se quema el combustible; en seguida, la que absorben los fluidos es una proporción menor, la diferencia entre ambas cantidades es lo que constituyen las pérdidas por las condiciones de combustión y las pérdidas por radiación y convección; finalmente, la que necesitan los procesos para llevarse a cabo es la más pequeña de las proporciones, la diferencia entre ésta y la anterior es considerada como la pérdida debida a los procesos, tanto por las condiciones en que se ejecutan como por el proceso en sí mismo.

Gráfica 9.4.3. Aprovechamiento de la energía térmica en los procesos de la planta.



Nótese que las curvas Combustible y Fluidos tiene un comportamiento prácticamente idéntico, esto se debe a que los equipos de calentamiento, como conjunto, tienen una proporción de pérdidas casi constante a lo largo del periodo de evaluación. El máximo observado en el mes de julio hace evidente la falla operativa ocurrida en ese mes; a pesar de esto, la tendencia observada en las dos curvas es una

disminución en la tasa promedio de uso de energía. En cambio, la curva de Proceso tiene una tendencia prácticamente constante para este mismo parámetro.

Tabla 9.4.2. Datos para construir la Gráfica 9.4.3.

Mes	Calor total Proceso	Calor total Fluidos	Calor total Combustible
	Q_p	Q_h	$Q_{GN} (PCI2)$
	<i>GJ</i>	<i>GJ</i>	<i>GJ</i>
Enero	2,255.8	4,812.0	6,080.5
Febrero	2,455.0	4,220.3	5,338.6
Marzo	2,721.0	4,276.6	5,414.2
Abril	2,253.2	3,785.6	5,023.8
Mayo	2,803.7	4,730.0	6,277.7
Junio	2,567.6	4,435.4	5,871.9
Julio	2,813.6	6,530.5	8,668.6
Agosto	2,482.8	5,572.5	7,399.4
Septiembre	2,475.4	4,820.3	6,413.3
Octubre	2,794.8	4,065.6	5,291.9
Noviembre	2,233.1	3,687.0	4,807.1
Diciembre	2,192.0	3,664.4	4,784.6
Total	30,048.0	54,600.1	71,371.5

9.5. Del capítulo 8 Diagnóstico del aprovechamiento de energía térmica

9.5.1. Cálculo de las eficiencias térmicas

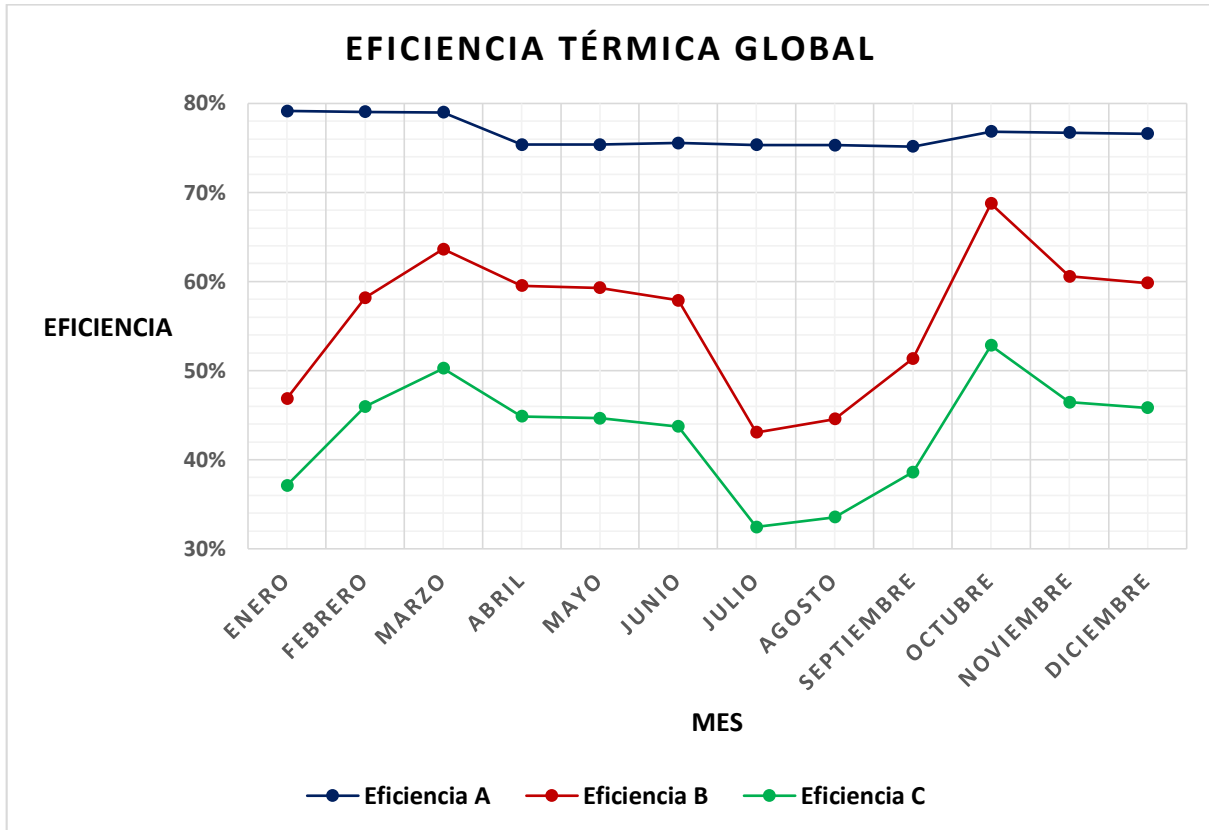
Una forma de identificar con mayor facilidad el nivel de beneficio que se obtiene de la transformación de un recurso o trabajo, es determinando la eficiencia de los efectos de su transformación. Para el caso de este proyecto interesa cuantificar el nivel de aprovechamiento que se logra obtener al quemar un combustible. Tomando en cuenta que los procesos de fabricación de la planta son endotérmicos, y que el suministro de energía térmica que requieren no se realiza en forma directa, sino de manera indirecta por la intermediación de un agente que transporta la energía desde donde se quema el combustible, como se aprecia en las figuras 5.4.1 y 5.4.2; entonces los procesos que interesa evaluar su nivel de aprovechamiento de la energía térmica son tres: la combustión, la transferencia de energía hacia la fabricación de cada producto y el global.

Los resultados se exponen en el capítulo 8 en las tablas 8.4.1 a 8.4.3. Si de éstas se toman los datos correspondientes a las columnas con el encabezado Eficiencia Global y se reúnen en un mismo plano, da como resultado la gráfica 9.5.1.

Esta gráfica muestra claramente cómo varían las eficiencias globales del proceso en el periodo de evaluación. Estos parámetros consideran a la planta en su conjunto como una entidad; en donde los cuatro equipos de calentamiento forman uno sólo, todos los reactores usuarios de energía térmica integran una nada más, y todos los procesos conforman a uno. El valor mayor en cualquier mes es la eficiencia A, que como se aclara en secciones previas es la que relaciona la cantidad de energía transferida a los fluidos con la energía desprendida durante la combustión o suministrada por el combustible; el valor intermedio es siempre la eficiencia B, que cuantifica la proporción de energía requerida por los procesos con la energía

transportada por los fluidos que es igual a la que adquieren en el equipo de calentamiento; el valor inferior en todo el periodo de evaluación es la eficiencia C, que evalúa la fracción de la energía total suministrada por el gas natural que es necesitada y usada por los procesos. En este análisis, este es el orden de aprovechamiento de la energía térmica suministrada a la planta por el combustible.

Gráfica 9.5.1. Eficiencia térmica global A, B y C.



Julio es el mes con menor eficiencia térmica en proceso debido a la falla técnica antes mencionada, y octubre es el mes con la eficiencia térmica más alta en el proceso. Esto significa que, para octubre, la energía que llegó hasta los procesos tuvo un rendimiento mayor, se fabricó más producto por unidad de energía transferida a los procesos. En cambio, en julio, el rendimiento fue menor, llegó mucha energía a los procesos pero se fabricó menor cantidad de producto, es decir, para la cantidad de energía requerida por la cantidad de producto fabricado, se quemó una cantidad de combustible mayor a la necesaria.

También puede observarse que entre los valores de las curvas de eficiencia B y eficiencia C, la diferencia no es constante, esto implica que entre un mes y otro hay ciertos factores que impiden un desempeño previsible, factores imponderables como: paros imprevistos de equipos de servicios o accesorios, lotes de producción que se extienden más allá de tiempos programados o promedio, transferencia de energía deficiente por factores ambientales, ausencia de personal, y otros.

Se aprecia que para la eficiencia térmica A global el valor máximo ocurre en el trimestre enero – marzo, después del cual hay una disminución y no se repite ese valor máximo en ningún otro periodo. Al observar las condiciones de combustión en la tabla 7.6.3 para ese trimestre y compararlo con el de los demás, es evidente que es cuándo la temperatura de los gases de combustión tiene el menor valor y el porcentaje de exceso de aire también es el menor de todos, para cada equipo individualmente. Esto demuestra que

cuando la temperatura de los gases de combustión es baja y el exceso de aire también lo es, la eficiencia de aprovechamiento de la energía desprendida en la combustión es alta. En cambio, la menor eficiencia mostrada el resto del periodo de evaluación, para todos los equipos, se debe a la mayor temperatura de los gases de salida y mayor exceso de aire en comparación con los valores para estos parámetros en el primer trimestre. La tabla 8.4.1 indica que la eficiencia térmica A global en la planta analizada fluctúa entre 75.2 % a 79.1 %, con un valor promedio de 76.5 %. Las publicaciones al respecto muestran que un valor típico de eficiencia de este tipo ronda el 80 % (CONUEE, antes CONAE), o como lo establecen Towler y Sinnott (2013), para los equipos modernos la eficiencia térmica se encuentra entre 80 % y 90 %. Por lo tanto, la empresa tiene un área de oportunidad importante sobre este asunto, que cuantitativamente está ubicado en 3.5 puntos porcentuales como mínimo tomando como criterio de comparación la eficiencia térmica A global promedio.

El valor de la eficiencia térmica B global fluctúa en el rango de valores limitado por 43.1 % en julio y 68.7 % en octubre con un promedio de 55.0 %, de acuerdo con la tabla 8.4.2. Aunque no se cuenta con un marco de comparación para el comportamiento de esta eficiencia con el que se pueda confrontar el nivel de desempeño de los procesos analizados, es posible realizar algunos comentarios. Si se toma únicamente el valor promedio de la eficiencia térmica B global de 55.0 %, puede decirse que, de toda la energía térmica que transportaron los fluidos durante el periodo de evaluación, desde los equipos de calentamiento hasta los procesos de producción que la utilizaron, poco más de la mitad fue aprovechada de manera efectiva o productiva, el resto se transformó en algo no útil para los fines de la planta. Es decir, por cada 100 unidades de energía acarreada desde los hornos y caldera hasta los reactores, sólo 55 se utilizaron en la elaboración de los productos tereftalato de dioctilo, resina poliéster, aceite de soya epoxidado y los demás, que para la planta son económicamente provechosos, el resto no brindó esos resultados. De acuerdo con los principios de la termodinámica, no puede decirse que el 45 % restante pudo ser recuperado como energía útil a los propósitos de la planta, posiblemente alguna fracción sí, pero no exactamente ese faltante. Recuérdese que las reacciones químicas, el mezclado de sustancias, los procesos térmicos y la fricción, son las transformaciones que mayormente están asociadas con la generación de entropía, fenómeno que implica, desde el punto de vista termodinámico, la disminución de la calidad de la energía. Los procesos analizados en este proyecto contienen una presencia significativa de los tres primeros.

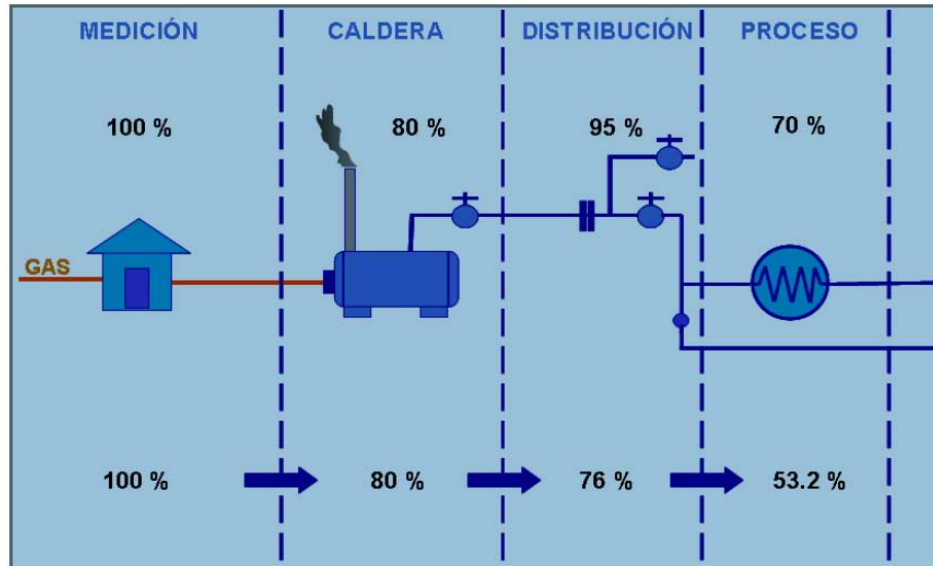
La curva de la eficiencia térmica global C, es el grado de aprovechamiento de la energía que es alcanzado en los procesos de fabricación, relativa a la energía desprendida en la combustión (que en secciones precedentes se asocia con la energía que entra al proceso mediante el gas natural). En otras palabras, es la parte de la energía del combustible cuando es quemado que los procesos de producción emplean de manera efectiva. Si se compara con la eficiencia térmica B global, se advierte que su conducta es prácticamente idéntica. La diferencia entre estas dos gráficas es la magnitud de las eficiencias contenidas. Aunque en ambos parámetros la definición de los numeradores es igual, la definición de los denominadores es diferente, el de la eficiencia C es mayor que el de la eficiencia B.

La eficiencia térmica C global se desplaza en un intervalo de valores limitado por 32.5 % en julio y 52.8 % en octubre con un promedio de 42.1 %, de acuerdo con la tabla 8.4.3. Como en el caso de la eficiencia térmica B global, tampoco se cuenta con puntos de referencia con los cuales comparar los valores de eficiencia térmica C global, y definir así un nivel de desempeño térmico de los procesos. No obstante, se proporcionan comentarios similares a ese análisis. Si se toma únicamente el valor promedio de la eficiencia térmica C global de 42.1 %, puede decirse que, de toda la energía térmica que suministró el combustible a la planta mediante su quema en los equipos de combustión durante el periodo de evaluación, poco menos de la mitad fue aprovechada de manera efectiva o productiva, el resto se transformó en algo no

útil para los fines de la planta. Es decir, por cada 100 unidades de energía que proveyó el combustible a la planta y acarreada desde los hornos y caldera hasta los reactores, aproximadamente 42 se utilizaron en la elaboración de los productos tereftalato de dioctilo, resina poliéster, aceite de soya epoxidado y los demás, que para la planta son económicamente provechosos, el resto no brindó esos resultados. La cantidad aprovechada en forma eficaz parece poca.

Puede ser útil la figura 9.5.1 (CONAE) para darse idea de cómo se distribuye la energía térmica en un proceso.

Figura 9.5.1. Distribución de energía térmica en una planta (CONAE).



Este es un ejemplo sólo para representar la distribución de la energía térmica en una planta de proceso, no se pretende que sea aplicable en este caso. Sin embargo, es ilustrativo de cómo la energía que llega a los usuarios finales es realmente menor de lo que entra con el combustible, o aquella que adquieren los fluidos en los equipos de calentamiento y lo transporta hacia los procesos de producción.

PARTE IV
RECOMENDACIONES Y CONCLUSIONES

10. RECOMENDACIONES PARA AUMENTAR EL APROVECHAMIENTO DE ENERGÍA TÉRMICA EN LA PLANTA (ÁREAS DE OPORTUNIDAD)

10.1. Identificación de procesos para la mejora del aprovechamiento de energía térmica

Como resultado del análisis realizado al uso de energía térmica en la planta, fundado en:

- Cálculos, empleando los principios físicos y químicos apropiados;
- Observaciones directas en el área de procesos, identificando estado físico y de conservación de equipos principales, y distinguiendo procedimientos de operación;
- Recomendaciones de buenas prácticas de uso de energía;

se detectan los siguientes procesos y/o circunstancias como áreas de oportunidad que pueden coadyuvar para el mejor aprovechamiento de este recurso y aumentar la eficiencia térmica, agrupados de acuerdo con la siguiente jerarquización:

I. Grupo I

Aquellos que mejoran el desempeño energético de la planta dentro del marco actual de sus instalaciones o con modificaciones menores en proceso, y se pueden realizar en un corto plazo (requieren inversión mínima):

1. Conservación del exceso de aire y la temperatura de gases de combustión en valores apropiados;
2. Mantenimiento del aislamiento térmico de reactores, hornos, tuberías;
3. Reparación de fugas de aceite térmico en tuberías y hornos;
4. Instalación de instrumentación básica de los procesos para medición y control de los parámetros que participan en el uso de energía térmica.

II. Grupo II

Aquellos que mejoran el desempeño energético de la planta pero que trascienden el marco actual de sus instalaciones y precisan modificaciones mayores en proceso o su rediseño, y se realizarían entre el corto y mediano plazo (requieren inversión mayor):

5. Deshidratación del aceite de soya epoxidado en reactores térmicamente aislados;
6. Recuperación de los condensados una vez que el vapor calienta el proceso de deshidratación de aceite de soya epoxidado;
7. Aprovechamiento del calor residual de los gases de combustión, caldera y hornos;
8. Precalentar aire de combustión;
9. Precalentar carga de líquidos para los procesos de tereftalato de dioctilo y resina poliéster.

III. Grupo III

Los que lleven a la planta a integrarse a la tendencia y necesidades de uso de energías renovables y/o de cogeneración eficiente; estos desde luego rebasan sus instalaciones actuales y requieren estudios técnicos más detallados que el tratamiento que aquí se da (representan mayor inversión); incluso debe considerarse recurrir al asesoramiento especializado. Además, se proponen con miras a que la planta

se convierta en una cuyo aprovechamiento de la energía considere la sustentabilidad como guía de desempeño; se pueden llevar a cabo entre el mediano y el largo plazo:

10. Ejecución simultánea o integración térmica de los procesos tereftalato de dioctilo y aceite de soya epoxidado;
11. Sistema de cogeneración que satisfaga las necesidades térmicas y eléctricas;
12. Certificados de energía limpia o renovable;
13. Sistema de gestión para la administración de energía, ISO 50001.

IV. Grupo IV

Sugerencias para desarrollar como investigación de trabajo a futuro, y de ser viables, incorporarlos a las acciones delineadas dentro de los grupos anteriores:

14. Sustitución del aceite térmico usado ahora por uno que pueda mejorar la transferencia de calor;
15. Averiguar acerca de la posibilidad de usar vapor sobrecalentado para las necesidades térmicas;
16. Complementar cálculo de eficiencia térmica aplicando los fundamentos de otras ciencias de la ingeniería química: segunda ley de la termodinámica (entropía y exergía), teoría de soluciones, equilibrio de fases, equilibrio químico, transferencia de calor, cinética química;
17. Realizar el estudio concerniente para determinar cómo mejora la eficiencia térmica de la planta al llevar a cabo las sugerencias más significativas o prácticas expuestas en estos cuatro grupos de áreas de oportunidad.

Cada una de estas propuestas requiere un análisis que permita valorar la viabilidad de su realización. Lo que enseguida se presenta son las acciones realizadas en este trabajo relacionadas con cada una de ellas, y pretenden mostrar un primer acercamiento con los posibles resultados. La toma de decisión final por alguna o algunas requerirá una evaluación económica más detallada de la situación con el propósito de dar pasos en firme hacia la mejora en el uso de la energía.

No todas las propuestas, en este trabajo, son susceptibles de evaluarse económicamente; únicamente se hace la aproximación a una evaluación económica y se presenta para aquellas que cuentan con la información disponible a partir de lo realizado en este proyecto.

10.2. Propuestas para elevar el nivel de rendimiento térmico de la planta

10.2.1 Grupo I

1. Conservación del exceso de aire y la temperatura de gases de combustión en valores apropiados.

Como se aprecia en la tabla 7.6.3, el exceso de aire para la combustión se encuentra por encima de 20 % adicional al aire teórico la mayor parte del año para todos los equipos. De la sección 9.4.2 se recupera que el intervalo práctico recomendado para este parámetro es entre 10 % y 20 %. Por lo tanto, la diferencia entre los valores reales y el intervalo recomendado representa el potencial para mejorar el aprovechamiento de energía y de la eficiencia térmica. En forma similar, los valores reales de la temperatura de salida de los gases de combustión para todos los equipos supera el valor de 423.15 K, este último por encima de los 400 K (127 °C) señalado como idóneo en la sección 9.4.2. Por lo tanto, la diferencia entre los valores reales y 423.15 K sugiere la oportunidad para la mejora del aprovechamiento de energía y de la eficiencia térmica. La tabla 10.2.1 muestra el resumen de los ahorros en el consumo de gas natural y económico logrados, considerando que la combustión en todos los equipos de calentamiento

se lleva a cabo con las siguientes condiciones: alimentación de combustible y aire a temperatura ambiente de 288.15 K, 20 % de exceso de aire de combustión y temperatura de salida de los gases de chimenea de 423.15 K (150 °C), en comparación con las condiciones reales de operación observadas durante el año 2015 y mostradas en la tabla 7.6.3.

Tabla 10.2.1. Ahorro en consumo de gas natural y económico de acuerdo con lo indicado en el inciso (1).

Mes	Ahorro total de gas natural		Precio de gas natural	Ahorro económico
	m^3	GJ	$\$/GJ$	$\$$
Enero	14,203	525	59.75	31,343
Febrero	12,417	459	78.00	35,771
Marzo	13,172	486	67.05	32,617
Abril	18,253	674	73.69	49,673
Mayo	22,854	844	50.35	42,499
Junio	21,235	784	65.28	51,191
Julio	31,943	1,180	62.60	73,848
Agosto	27,160	1,003	65.97	66,170
Septiembre	23,587	871	59.46	51,791
Octubre	17,095	631	63.16	39,875
Noviembre	15,575	575	54.46	31,325
Diciembre	15,390	568	57.36	32,601
Total	232,884	8,601		538,703

Los resultados implican que la cantidad de energía utilizada en el calentamiento de los fluidos es la misma que se muestra en la tabla 7.6.4 y aquella que es usada en la fabricación es la misma que se muestra en la tabla 7.5.7. Es decir, se satisfacen los requerimientos energéticos de los procesos en forma idéntica a como en la realidad se hizo durante el periodo de evaluación. Por lo tanto, los ahorros mostrados en la tabla 10.2.1 provienen de evitar quemar el combustible necesario para calentar el aire de combustión que excede el 20 % recomendado, y de utilizar el calor residual de los gases de chimenea para calentar los fluidos en los hornos y caldera desechándolos a la temperatura de 423.15 K, valores menores a los reales para estos parámetros durante la operación en 2015. Los cálculos se realizaron de forma individual para cada equipo de calentamiento como se describe en la sección 7.6.3.3, se determinó qué volumen de gas natural se requiere para obtener la cantidad real de energía que se muestra en la tabla 7.6.4 durante cada mes. La diferencia entre el valor real y el valor obtenido proporciona el ahorro potencial, y las sumas resultantes son las que se muestra en la tabla 10.2.1.

Se aprecia que pueden ahorrarse alrededor de 233 mil m^3 de gas natural y cerca de 539 mil pesos si las condiciones de combustión se conservan en valores constantes y muy cercanos a los recomendados por las buenas prácticas de ingeniería. Desde luego, estos valores suponen que las condiciones reales de combustión son las que se muestran en la tabla 7.6.3. Sin embargo, debe recordarse que los valores ahí mostrados corresponden a mediciones trimestrales o semestrales.

2. Mantenimiento del aislamiento térmico de reactores, hornos y tuberías.

Se debe establecer e implantar un plan o programa de mantenimiento y renovación de aislamiento térmico de reactores, hornos, tuberías, y su ejecución paulatina correspondiente. En la tabla 10.2.2 se comenta el estado del aislamiento térmico de los reactores, equipo de calentamiento (hornos y generador de vapor) y algunas líneas de conducción de fluidos térmicos, como resultado de la observación física en planta. Sobresale la situación de los reactores 7 y 9 debido a que prácticamente están “desnudos”, no existe aislamiento térmico, en ellos se lleva a cabo la producción utilizando como medio calefactor el aceite térmico. En seguida se determina la cantidad de energía que se pierde por falta de aislamiento térmico, y se asocia con cantidades económicas de acuerdo al precio de combustible mostrado en la tabla 7.6.5. Se realiza para cada proceso y reactor.

Tabla 10.2.2. Observaciones acerca del aislamiento térmico de los equipos

Equipo	Proceso	¿Tiene aislamiento térmico?	Apreciación del estado físico del aislamiento térmico
Reactor 1	Epoxidación	No	Sin
Reactor 2	Los demás	Si	Fondo del reactor sin aislamiento y el de la columna está deteriorado, fuga de aceite térmico, lámina de forro sumida.
Reactor 3	Tereftalato, Resina, Los demás	Si	Secciones del fondo del reactor sin aislamiento o muy deficiente, presenta fuga de aceite térmico.
Reactor 4	Epoxidación	Si	Aislamiento corroído en varias secciones.
Reactor 5	Tereftalato, Resina, Los demás	Si	Algunas secciones de fondo y cuerpo con aislamiento deficiente, presentan sólo la malla.
Reactor 6	Tereftalato, Resina, Los demás	Si	Igual que el reactor 5 y con lámina de forro desprendida.
Reactor 7	Tereftalato, Resina, Los demás	Si	Muy mal, presenta secciones del cuerpo completamente desnudas y únicamente lo cubren la lámina de forro, el fondo está totalmente a la intemperie, columna con ligera deformación en lámina de forro del aislamiento.
Reactor 8	Epoxidación	No	Sin
Reactor 9	Tereftalato, Resina, Los demás	Si	Fondo y cuerpo inferior completamente desnudos, tapa con aislamiento deficiente, malla visible, sección a la intemperie.
Reactor 10	Tereftalato, Resina, Los demás	Si	En muy buen estado.
Tubería	Aceite térmico	No	Algunas secciones debajo del puente entre las zonas norte y sur están desnudas.
Tubería	Aceite térmico	No	Cerca de reactores 1 y 2 hay secciones a la intemperie.
Tubería	Aceite térmico	No	Cerca de hornos 1 y 2 hay secciones sin aislamiento.
Chimeneas	Gases de combustión	No	Las chimeneas de los equipos de calentamiento carecen de aislamiento térmico.
Tubería	Vapor	No	La alimentación de vapor a reactores 1 y 4 se encuentran desnudas.

2.1. Cálculo de la pérdida de energía en el reactor 7 (R7) por aislamiento térmico deficiente

Por aislamiento térmico deficiente, el reactor pierde energía hacia sus alrededores mediante convección libre durante los procesos de fabricación de tereftalato de dioctilo y resina poliéster. La magnitud mensual de esta pérdida, Q_{mes} , para cada proceso, se estima multiplicando el calor desperdiciado por el reactor durante cada lote de producción, Q_{lote} , por el número de lotes fabricados durante el mes de interés en este reactor. Es posible saber la pérdida económica mensual equivalente multiplicando Q_{mes} por el precio de energía correspondiente. El resumen de los resultados se muestra en las tablas 10.2.4 a 10.2.6. El cálculo del valor requerido de Q_{lote} para cada proceso en cada reactor se realiza aplicando la secuencia descrita en seguida.

- a) Para los procesos de producción de tereftalato de dioctilo y resina poliéster, especificar los siguientes datos de entrada: dimensiones de reactor (diámetro y altura, o área de cada sección, cilindro y tapa); cantidad de lotes producidos en el mes; las etapas de cada proceso que son endotérmicas.
- b) Para cada etapa endotérmica del proceso de interés:
 - i. Indicar temperatura máxima, tiempo de realización y temperatura ambiente.
 - ii. Calcular las siguientes propiedades del aire circundante al reactor, a la temperatura promedio entre la temperatura máxima de la etapa y la temperatura ambiente: β , C_p , μ , κ , ρ ; donde: $\beta = \frac{1}{\hat{v}} \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial T} \right)_p$ = coeficiente de expansión volumétrica, para gases ideales (el aire circundante en este caso), $\beta = 1/T$; \hat{v} = volumen específico; C_p = calor específico; μ = viscosidad; κ = conductividad térmica; ρ = densidad.
 - iii. Determinar el número de Prandtl con la siguiente ecuación utilizando las propiedades del aire evaluadas en (ii), en unidades congruentes:

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\kappa} \quad (10.2 - 1)$$

- iv. Hallar el número de Grashof para el cuerpo cilíndrico y la tapa inferior con la ecuación (10.2 - 2), utilizando las propiedades del aire y las adicionales requeridas. Como el domo de cada reactor (tapa superior) sí presenta aislamiento, el efecto de convección se da en el cuerpo cilíndrico y la tapa inferior solamente. Así, hay un número de Grashof para el cuerpo del reactor y otro para la tapa inferior (hemisferio);

$$Gr = \frac{g\beta|T_s - T_\infty|L^3}{\nu^2} \quad (10.2 - 2)$$

donde: g = aceleración gravitacional; T_s = temperatura absoluta de la superficie del cuerpo o de la tapa, y se supone que es igual a la temperatura máxima de la etapa que se trate; T_∞ = temperatura absoluta del aire circundante al reactor (ambiente); L = longitud característica, para el cuerpo es la longitud vertical y para la tapa es el diámetro del tanque suponiendo que su tapa es una media esfera; $\nu = \mu/\rho$ = viscosidad cinemática.

- v. Cuantificar número de Nusselt, cuerpo cilíndrico (ecuación de Churchill y Chu) y esfera, aplicando las siguientes expresiones, empleando los parámetros antes determinados:

Ecuación de Churchill y Chu para el cuerpo cilíndrico:

$$Nu = \left\{ 0.825 + \frac{0.387(Gr Pr)^{1/6}}{[1 + (0.492/Pr)^{9/16}]^{8/27}} \right\}^2 \quad (10.2 - 3)$$

Para una esfera:

$$Nu = 2 + \frac{0.598(Gr Pr)^{1/4}}{[1 + (0.469/Pr)^{9/16}]^{4/9}} \left\{ 1 + \frac{7.44 \times 10^{-8}(Gr Pr)}{[1 + (0.469/Pr)^{9/16}]^{16/9}} \right\}^{1/12} \quad (10.2 - 4)$$

- vi. Calcular el coeficiente de transferencia de calor individual, h , para el cuerpo y la tapa inferior, mediante la siguiente ecuación sustituyendo los valores adecuados de L y Nu :

$$h = \frac{\kappa Nu}{L} \quad (10.2 - 5)$$

es decir, hay un valor de h_{cil} para el cuerpo del reactor, y otro, h_{esf} , para la tapa inferior (hemisferio);

- vii. Determinar la tasa de transferencia de calor, q , entre la superficie del cuerpo y el aire, y entre la superficie de la tapa inferior y el aire, mediante la ecuación (10.2 – 6), con los valores adecuados antes determinados:

$$q = hA|T_s - T_\infty| \quad (10.2 - 6)$$

esto significa que se encuentran valores para el cuerpo, q_{cil} , y para la tapa inferior, q_{esf} ;

- viii. Hallar la cantidad de calor perdido, tanto a través del cuerpo cilíndrico como por la tapa, donde t es el tiempo que dura la etapa del proceso respectivo:

$$Q = qt \quad (10.2 - 7)$$

así, se halla un valor Q_{cil} y un valor Q_{esf} .

- ix. El valor para el cuerpo cilíndrico se suma al valor para la tapa inferior (hemisferio) para determinar el calor total perdido, es decir:

$$Q_{etapa} = Q_{cil} + Q_{esf}/2 \quad (10.2 - 8)$$

- c) La cantidad total de energía perdida se calcula como:

$$Q_{lote} = \sum_{etapas} Q_{etapa} \quad (10.2 - 9)$$

Los datos de entrada correspondientes a la fabricación de tereftalato de dioctilo en este reactor, y necesitados por los cálculos, son: altura del reactor, 3.12 m; diámetro, 2.75 m; temperatura máxima por etapa, calentamiento, 438.15 K, reacción, 518.15 K, deshidratación, 383.15 K; temperatura ambiente, 288.15 K; tiempo promedio de cada etapa, de 3.5 a 4 horas de calentamiento, aproximadamente 18.5 horas de reacción, de 1.5 a 2 horas de deshidratación.

Los datos de entrada correspondientes a la fabricación de resina poliéster en el mismo reactor, son: dimensiones de reactor son las mismas que el proceso anterior; temperatura máxima por etapa, calentamiento, 438.15 K, primera reacción, 468.15 K, segunda reacción, 518.15 K; temperatura ambiente, 288.15 K; tiempo promedio de cada etapa, aproximadamente 7 horas de calentamiento, aproximadamente 35 horas de primera reacción, aproximadamente 35 horas de segunda reacción.

La tabla 10.2.3 exhibe el resultado de la aplicación de la secuencia anterior para Q_{lote} del proceso tereftalato de dioctilo y resina poliéster.

Tabla 10.2.3. Energía térmica perdida en el reactor 7 por lote de producto elaborado.

Proceso	Q_{lote}, GJ
Tereftalato de dioctilo	4.5
Resina poliéster	14

La tabla 10.2.6 muestra las pérdidas totales para el reactor 7, que es la suma de los valores correspondientes de las dos tablas anteriores.

Se concluye que la pérdida de energía en el reactor 7 durante el periodo de evaluación es de 561 GJ, con un equivalente económico de \$35,758.

Tabla 10.2.4. Pérdidas de energía y económica en el reactor 7 al producir tereftalato de dioctilo.

Mes	Número de lotes fabricados	Pérdida de energía Q_{mes}	Precio de energía	Pérdida económica
		GJ	$$/GJ$	$\$$
Enero	8	36	59.75	2,151
Febrero	11	50	78.00	3,861
Marzo	12	54	67.05	3,621
Abril	9	41	73.69	2,984
Mayo	17	77	50.35	3,852
Junio	12	54	65.28	3,525
Julio	7	32	62.60	1,972
Agosto	15	68	65.97	4,453
Septiembre	15	68	59.46	4,013
Octubre	3	14	63.16	853
Noviembre	0	0	54.46	0
Diciembre	0	0	57.36	0
Total	109	491		31,285

Tabla 10.2.5. Pérdidas de energía y económica en el reactor 7 al producir resina poliéster.

Mes	Número de lotes fabricados	Pérdida de energía Q_{mes}	Precio de energía	Pérdida económica
		GJ	$$/GJ$	$\$$
Enero	0	0	59.75	0
Febrero	0	0	78.00	0
Marzo	0	0	67.05	0
Abril	2	28	73.69	2,063
Mayo	0	0	50.35	0
Junio	0	0	65.28	0
Julio	0	0	62.60	0
Agosto	0	0	65.97	0
Septiembre	0	0	59.46	0
Octubre	0	0	63.16	0
Noviembre	0	0	54.46	0
Diciembre	3	42	57.36	2,409
Total	5	70		4,472

Tabla 10.2.6. Pérdidas de energía y económica en R7 por falta de aislamiento térmico.

Mes	Pérdida de energía, Q_{mes}			Pérdida económica		
	Tereftalato de dioctilo	Resina poliéster	Total	Tereftalato de dioctilo	Resina poliéster	Total
	GJ	GJ	GJ	\$	\$	\$
Enero	36	0	36	2,151	0	2,151
Febrero	50	0	50	3,861	0	3,861
Marzo	54	0	54	3,621	0	3,621
Abril	41	28	69	2,984	2,063	5,048
Mayo	77	0	77	3,852	0	3,852
Junio	54	0	54	3,525	0	3,525
Julio	32	0	32	1,972	0	1,972
Agosto	68	0	68	4,453	0	4,453
Septiembre	68	0	68	4,013	0	4,013
Octubre	14	0	14	853	0	853
Noviembre	0	0	0	0	0	0
Diciembre	0	42	42	0	2,409	2,409
Total	491	70	561	31,285	4,472	35,758

Nótese que no se incluyen las pérdidas por la fabricación del grupo de producto clasificado como “Los demás”, debido a que sus parámetros no son de interés en este proyecto por la justificación dada al principio.

2.2. Cálculo de la pérdida de energía en el reactor 9 (R9) por aislamiento térmico deficiente

Para realizar las determinaciones propias para el reactor 9 se procede en forma idéntica a como se muestra para el reactor 7, con las excepciones y modificaciones especificadas en seguida; se asume que los parámetros que no se incluyen en esta excepción permanecen con el valor utilizado para el reactor 7.

Dimensiones de reactor: diámetro, 2.71 m, altura, 3.06 m. Proceso de tereftalato de dioctilo: calentamiento, 3 horas, reacción aproximadamente 14 horas, deshidratación 1.5 horas.

Proceso de resina poliéster: calentamiento de 3 a 3.5 horas, primera reacción de 15 a 15.5 horas segunda reacción de 7.5 a 8 horas.

La tabla 10.2.7 exhibe el resultado de la aplicación de la secuencia anterior para el proceso tereftalato de dioctilo y resina poliéster.

Tabla 10.2.7. Energía térmica perdida en el reactor 9 por lote de producto elaborado.

Proceso	Q_{lote}, GJ
Tereftalato de dioctilo	4.4
Resina poliéster	5.6

Los resultados se resumen en las tablas 10.2.8 a 10.2.10. Se concluye que la pérdida de energía en el reactor 9 durante el periodo de evaluación es de 608 GJ, con un equivalente económico de \$37,658. Como en el caso del reactor 7, tampoco se incluyen las pérdidas por la fabricación de Los demás.

Tabla 10.2.8. Pérdidas de energía y económica en el reactor 9 al producir tereftalato de dioctilo.

Mes	Número de lotes fabricados	Pérdida de energía Q_{mes}	Precio de energía	Pérdida económica
		GJ	$\$/GJ$	$\$$
Enero	1	4	59.75	263
Febrero	4	18	78.00	1,373
Marzo	9	40	67.05	2,655
Abril	12	53	73.69	3,891
Mayo	12	53	50.35	2,659
Junio	10	44	65.28	2,872
Julio	17	75	62.60	4,682
Agosto	8	35	65.97	2,322
Septiembre	15	66	59.46	3,924
Octubre	8	35	63.16	2,223
Noviembre	10	44	54.46	2,396
Diciembre	8	35	57.36	2,019
Total	114	502		31,280

Tabla 10.2.9. Pérdidas de energía y económica en el reactor 9 al producir resina poliéster.

Mes	Número de lotes fabricados	Pérdida de energía Q_{mes}	Precio de energía	Pérdida económica
		GJ	$\$/GJ$	$\$$
Enero	0	0	59.75	0
Febrero	0	0	78.00	0
Marzo	1	6	67.05	375
Abril	1	6	73.69	413
Mayo	4	22	50.35	1,128
Junio	3	17	65.28	1,097
Julio	0	0	62.60	0
Agosto	0	0	65.97	0
Septiembre	2	11	59.46	666
Octubre	5	28	63.16	1,768
Noviembre	2	11	54.46	610
Diciembre	1	6	57.36	321
Total	19	106		6,378

Tabla 10.2.10. Pérdidas de energía y económica en R9 por falta de aislamiento térmico.

Mes	Pérdida de energía, Q_{mes}			Pérdida económica		
	Tereftalato de dioctilo	Resina poliéster	Total	Tereftalato de dioctilo	Resina poliéster	Total
	GJ	GJ	GJ	\$	\$	\$
Enero	4	0	4	263	0	263
Febrero	18	0	18	1,373	0	1,373
Marzo	40	6	45	2,655	375	3,031
Abril	53	6	58	3,891	413	4,303
Mayo	53	22	75	2,659	1,128	3,787
Junio	44	17	61	2,872	1,097	3,969
Julio	75	0	75	4,682	0	4,682
Agosto	35	0	35	2,322	0	2,322
Septiembre	66	11	77	3,924	666	4,590
Octubre	35	28	63	2,223	1,768	3,992
Noviembre	44	11	55	2,396	610	3,006
Diciembre	35	6	41	2,019	321	2,340
Total	502	106	608	31,280	6,378	37,658

Sumando las pérdidas de energía de los reactores 7 y 9 y sus equivalentes económicos, se observa las pérdidas totales por concepto de deficiencia de aislamiento térmico durante el periodo de evaluación:

Pérdida de energía:

$$561 \text{ GJ} + 608 \text{ GJ} = 1,169 \text{ GJ}$$

Pérdida económica:

$$\$35,758 + \$37,658 = \$73,416$$

Desde luego, este valor es aproximado debido a que no están consideradas las pérdidas por la fabricación de los otros productos. Además, alguna de las ecuaciones empleadas en la secuencia de cálculo presenta incertidumbre entre $\pm 25\%$ a $\pm 30\%$ (Serth y Lestina, 2014).

3. Reparación de fugas de aceite térmico en tuberías y hornos.

Como en el caso del aislamiento térmico, también es necesario e importante planear e implementar un programa permanente de reparación y prevención de fugas de aceite térmico. Es recomendable que abarque todos los equipos principales y auxiliares que participan en el circuito de calentamiento con aceite térmico, esto es: hornos, reactores, bombas, y desde luego, las tuberías.

4. Instalación de instrumentación básica de los procesos para medición y control de los parámetros que participan en el uso de energía térmica.

Principalmente en: equipos de calentamiento, líneas de fluidos térmicos, enfriadores, condensadores, líneas de agua de enfriamiento, torres de enfriamiento. Esta instrumentación es requerida para el monitoreo y control de las condiciones de operación, mismas que son necesarias para la gestión de energía en la planta. Aunque ahora se cuenta con instrumentación en los reactores, definitivamente también es importante contar con la propia en los demás equipos. Se recomienda aplicar normas oficiales o técnicas

para la determinación de los sitios precisos en que se deben colocar los instrumentos y de qué tipo. Por ejemplo, en la República Mexicana la *RESOLUCION POR LA QUE LA COMISION REGULADORA DE ENERGIA EXPIDE LAS DISPOSICIONES GENERALES PARA ACREDITAR SISTEMAS DE COGENERACION COMO DE COGENERACION EFICIENTE*²⁶, puede ser usado como guía para este propósito. En este mismo sentido es recomendable que los datos técnicos de los equipos de procesos sean actualizados, porque son requeridos en cálculos para la gestión de energía. Por ejemplo, si para los reactores se desea mejorar los análisis realizados y presentados en este proyecto, se deben incluir los coeficientes de transferencia de calor individuales y globales de estos equipos, que de acuerdo con la literatura especializada al respecto, para estimarlos es necesario conocer la configuración del sistema físico formado por el reactor y el serpentín interno o la chaqueta con los que cuenta, y el agitador utilizado.

10.2.2 Grupo II

5. Deshidratación del aceite de soya epoxidado en reactores térmicamente aislados.

En la actualidad, dos de los tres reactores en que se realiza la etapa de deshidratación del aceite de soya epoxidado no tienen aislamiento térmico, reactor 1 y reactor 8, porque las etapas previas necesitan que el sistema de reacción cumpla esta exigencia por ser exotérmicas. Sin embargo, la deshidratación es una operación endotérmica que se calienta con vapor de agua, como los reactores no tienen aislamiento térmico, se pierde energía. En consecuencia, se sugiere realizar la etapa de deshidratación del proceso de epoxidación de aceite de soya en un reactor aislado. Para mostrar la conveniencia de llevar a cabo esta sugerencia, se presenta el cálculo de la cantidad de energía que se desperdicia por ejecutar esta etapa del proceso en un reactor sin aislamiento térmico. El procedimiento de cálculo es el mismo que se presenta en la sección 10.2.1 en el numeral 2.1 para el reactor 7, por supuesto, respetando las diferencias en las dimensiones de los equipos y los parámetros de operación, indicadas en seguida.

5.1) Cálculo de la pérdida de energía en el reactor 1 (R1)

Los datos de entrada son: diámetro, 2.87 m, altura 3.01 m; proceso de epoxidación de aceite de soya: deshidratación, 5 horas; temperatura máxima, 398.15 K.

El resultado es: pérdida de energía por lote de 0.8 GJ, que se establece como $Q_{lote} = 1.0 \text{ GJ}$

Los resultados se resumen en las tablas 10.2.11. Se muestra que la pérdida de energía en el reactor 1 durante el periodo de evaluación es de 83 GJ, con un equivalente económico de \$5,245.

5.2) Cálculo de la pérdida de energía en el reactor 8 (R8)

Los datos de entrada son: diámetro, 2.9 m, altura 2.98 m; proceso de epoxidación de aceite de soya: deshidratación, 5 horas; temperatura máxima, 398.15 K.

El resultado es: pérdida de energía por lote de 0.6 GJ, que se establece como $Q_{lote} = 1.0 \text{ GJ}$

Los resultados se resumen en las tablas 10.2.12. Se muestra que la pérdida de energía en el reactor 8 durante el periodo de evaluación es de 95 GJ, con un equivalente económico de \$5,957.

²⁶ <http://www.cre.gob.mx/documento/2300.pdf>, mayo 9 de 2016.

Tabla 10.2.11. Pérdidas de energía y económica en el reactor 1 sin aislamiento al realizar deshidratación.

Mes	Número de lotes fabricados	Pérdida de energía Q_{mes}	Precio de energía	Pérdida económica
		GJ	$$/GJ$	$\$$
Enero	14	14	59.75	837
Febrero	10	10	78.00	780
Marzo	7	7	67.05	469
Abril	4	4	73.69	295
Mayo	3	3	50.35	151
Junio	1	1	65.28	65
Julio	0	0	62.60	0
Agosto	5	5	65.97	330
Septiembre	4	4	59.46	238
Octubre	15	15	63.16	947
Noviembre	5	5	54.46	272
Diciembre	15	15	57.36	860
Total	83	83		5,245

Tabla 10.2.12. Pérdidas de energía y económica en el reactor 8 sin aislamiento al realizar deshidratación.

Mes	Número de lotes fabricados	Pérdida de energía Q_{mes}	Precio de energía	Pérdida económica
		GJ	$$/GJ$	$\$$
Enero	12	12	59.75	717
Febrero	10	10	78.00	780
Marzo	7	7	67.05	469
Abril	6	6	73.69	442
Mayo	4	4	50.35	201
Junio	2	2	65.28	131
Julio	0	0	62.60	0
Agosto	6	6	65.97	396
Septiembre	7	7	59.46	416
Octubre	15	15	63.16	947
Noviembre	12	12	54.46	654
Diciembre	14	14	57.36	803
Total	95	95		5,957

Sumando las pérdidas de energía de los reactores 1 y 8 y sus equivalentes económicos, se observa las pérdidas totales por concepto de ausencia de aislamiento térmico durante la etapa de deshidratación en estos reactores durante el periodo de evaluación:

Pérdida de energía:

$$83 \text{ GJ} + 95 \text{ GJ} = 178 \text{ GJ}$$

Pérdida económica:

$$\$5,245 + \$5,957 = \$11,202$$

Aplica también la observación de la incertidumbre entre $\pm 25\%$ a $\pm 30\%$ (Serth y Lestina, 2014).

6. Recuperación de los condensados una vez que el vapor calienta el proceso de deshidratación de aceite de soya epoxidado.

El vapor saturado que es utilizado como medio de calefacción en la etapa de deshidratación del aceite de soya epoxidado, tan pronto abandona el reactor no es recuperado como condensado y devuelto al proceso de generación de vapor; una vez utilizado en la operación de deshidratación es desechado hacia una cisterna a mezclarse de nuevo con agua cruda, que en algún momento es utilizada nuevamente para generar vapor. Es decir, no hay condensador en el ciclo de generación de vapor. Esto representa desperdicio de las energías latente y sensible que contiene el condensado (mezcla bifásica) que sale del proceso a una temperatura alta en comparación con la temperatura ambiente o la del agua en la cisterna. Por los cálculos realizados, el estado del fluido que sale del reactor de deshidratación, no es propiamente condensado, más bien es una mezcla bifásica con poca humedad y más vapor. Si se desea mejorar el uso de energía térmica empleada en la generación de vapor, es recomendable analizar la viabilidad de cerrar el ciclo de vapor para el proceso de fabricación de aceite de soya epoxidado instalando un condensador.

La tabla 10.2.13 muestra en la columna Consumo la cantidad de gas natural que por mes se utiliza en el generador de vapor, parte de la energía que suministra se emplea para producir el vapor de agua saturado cuya cantidad se presenta en la siguiente columna, y finalmente el vapor generado con esa energía. Los datos de las primeras dos columnas son reproducidos de las tablas 5.5.4 y 7.6.4, respectivamente, los datos de la tercera columna se calculan aquí mediante la siguiente ecuación, en unidades congruentes:

$$\text{Cantidad de vapor} = \frac{\text{Energía para producir vapor}}{\text{Entalpía vapor saturado} - \text{Entalpía líquido alimentado}} \quad (10.2 - 10)$$

La entalpía del vapor saturado²⁷ a $7 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ manométrico es de 2768.29 kJ/kg y la del líquido alimentado es 63.024 kJ/kg a 15°C , la temperatura ambiente anual promedio de la localidad.

La columna titulada como Energía transferida en reactor Q_3 es la que requiere la etapa de deshidratación durante la elaboración de aceite de soya epoxidado, tablas 7.5.6 o 7.5.7. La columna encabezada como Calidad de vapor salida reactor es la condición de la mezcla bifásica que sale del reactor una vez que la deshidratación usa algo de su energía, está expresada como la fracción de la mezcla que aún es vapor, desde luego que su valor mensual es el que se obtiene a partir de la cantidad total de vapor usado en el mes, y se ajusta para que la energía útil que proporciona sea precisamente el valor de Q_3 . Los cálculos de las tres últimas columnas se realizan para un proceso continuo que opera 24 horas por día durante 30 días al mes, por lo tanto, los resultados obtenidos son por unidad de hora y se afectan por el factor resultante de multiplicar las horas por los días.

Se emplea un simulador de procesos con el esquema genérico mostrado en la figura 10.2.1, que representa el esquema actual de producción de vapor: bomba de alimentación de agua, caldera y los equipos usuarios

²⁷ Simulador en línea de la empresa Spirax Sarco ubicado en <http://www2.spiraxsarco.com/es/resources/steam-tables/wet-steam.asp>, 7 de mayo de 2016.

(reactores de deshidratación del aceite de soya epoxidado). Se aplican las condiciones de combustión mostradas en la tabla 7.6.3 del capítulo 7, y la composición de gas natural y aire definidos para este proyecto (tablas A.1.1 y A.1.5). A esto se le llama primera simulación. Se aclara que las temperaturas de los gases de combustión que resultan en la simulación no coinciden con los utilizados en este proyecto, estos últimos son los que la empresa proporciona según se explica en la sección correspondiente a datos.

Tabla 10.2.13. Condiciones del vapor generado durante 2015.

Mes	Consumo Gas natural	Energía para producir vapor	Cantidad de vapor saturado	Energía transferida en reactor Q_3	Calidad de vapor salida reactor
	m^3	GJ	kg	GJ	% vapor
Enero	12,758	391.7	144,806	101.5	69.46%
Febrero	7,107	218.2	80,666	98.0	45.65%
Marzo	9,086	279.0	103,128	126.0	45.37%
Abril	9,560	269.1	99,485	89.7	60.20%
Mayo	10,329	290.8	107,487	123.9	48.55%
Junio	7,556	212.7	78,630	104.8	40.24%
Julio	7,830	226.5	83,737	120.6	35.28%
Agosto	10,417	301.4	111,403	120.2	51.99%
Septiembre	9,735	281.6	104,110	116.0	50.35%
Octubre	14,531	425.8	157,391	84.5	77.06%
Noviembre	10,687	313.1	115,755	100.8	61.59%
Diciembre	11,819	346.3	128,016	72.5	75.69%
Total	121,415	3,556	1,314,614	1,258	55.12%

La línea punteada encierra la configuración que emula a la caldera; el equipo identificado como Reactor Epoxidación representa a cualquiera de los tres reactores en los que físicamente se realiza la operación de deshidratación, e intercambia con el vapor la cantidad de energía que requiere la primera, llamada Q_3 ; la temperatura a la que se lleva el vapor durante el intercambio térmico en la deshidratación es de 135 °C, su presión de saturación y la calidad indicada en la tabla 10.2.13 en vista de que la operación de secado se realiza a 125 °C aproximadamente. La corriente identificada como VaporAgot es la mezcla bifásica líquido – vapor que sale del equipo de deshidratación una vez que proporciona la energía, y cuya calidad se muestra en la última columna de la tabla 10.2.13. Como se menciona antes, esta corriente no se recupera.

Una de las propuestas es recuperar esta corriente, y por ende la energía que contiene. El caso ideal es aquel en el que la corriente agotada que emerge del reactor de deshidratación una vez que cede energía al proceso, sea un líquido saturado, y entonces se lleve a enfriamiento de modo que el ciclo de la generación de vapor se complete. El esquema genérico relacionado es el que se muestra en la figura 10.2.2.

Figura 10.2.1. Esquema genérico empleado en el simulador de procesos Aspen HYSYS para determinar valores mostrados en la tabla 10.2.13.

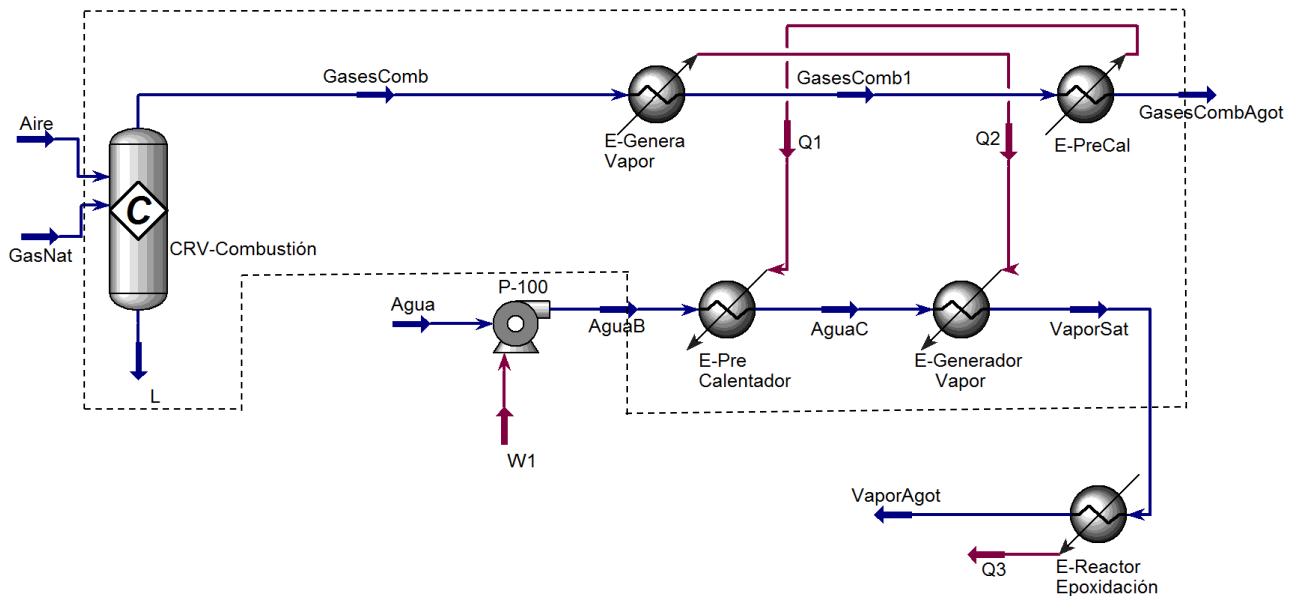
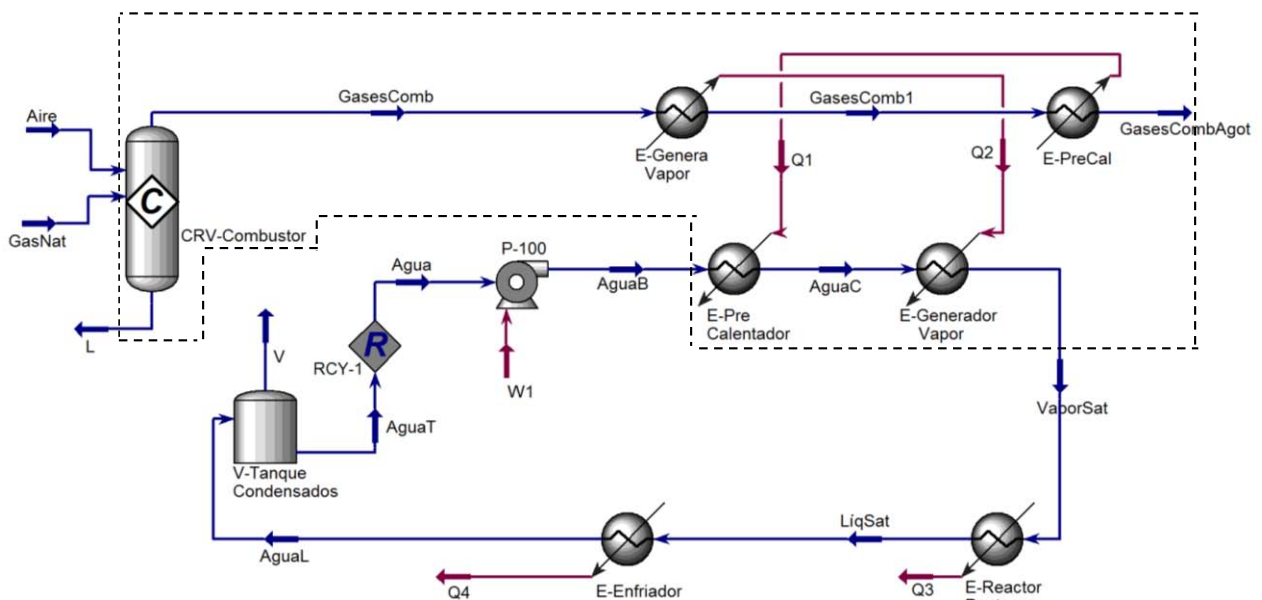


Figura 10.2.2. Esquema genérico de la propuesta para ciclo de generación de vapor saturado.



Los equipos adicionales son, en comparación con el esquema actual, el enfriador y el tanque de condensados. La ventaja e importancia de completar el ciclo de generación de vapor se encuentra en que el agua que ingresa a éste (o reingresa), procedente del tanque de condensados, se encuentra a una temperatura mayor a la del ambiente, prácticamente a la misma temperatura que la corriente líquida que sale del enfriador, lo que lleva a una disminución de la cantidad de combustible que se emplea durante la generación de vapor.

Como se aprecia en la tabla 10.2.13, el contenido de vapor de la corriente que sale del reactor durante la deshidratación y se desecha a la cisterna es variable entre 35.28 % en julio y 77.06 % en octubre, que en

términos de energía latente este último posee una mayor cantidad. Un caso límite es que el contenido de vapor pudiera llevarse a cero y se obtuviera un líquido saturado como corriente agotada, en tal caso la energía latente del vapor se aprovecharía totalmente y la cantidad de combustible requerida, junto con la de agua para generar vapor, disminuirían, con el correspondiente efecto sobre los costos de operación por este concepto. Para determinar las cantidades de combustible y agua ahorrados bajo esta suposición, se realizan los cálculos necesarios empleando el criterio de que la corriente de intercambio térmico de salida del reactor de deshidratación sea líquido saturado y no mezcla bifásica, se emplea el simulador con el mismo esquema de ciclo de vapor mostrado en la figura 10.2.2. La forma en que se procede es la siguiente: con la cantidad de energía térmica requerida por el proceso de deshidratación especificada mensualmente (tabla 10.2.13 penúltima columna), se determina la cantidad de vapor saturado que se necesita para alcanzarla considerando que ingresa como vapor saturado a $7 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ manométrico al reactor y sale como líquido saturado a $135 \text{ }^\circ\text{C}$; en seguida se evalúa la cantidad de combustible que se necesita junto con el aire de combustión respectivo, respetando el porcentaje de exceso indicado en la tabla de las condiciones de combustión para el mes de interés, se emplea como criterio de búsqueda la temperatura de los gases de escape que se hallaron en la primera simulación. La tabla 10.2.14 contiene los resultados de esta simulación. La segunda columna presenta el consumo volumétrico de gas natural para este caso límite, la tercera el contenido de energía correspondiente empleando el PCI determinado para este proyecto, la siguiente muestra la cantidad de energía transferida al vapor durante su generación dentro de la caldera y respeta las eficiencias térmicas calculadas para esta etapa, la penúltima indica la cantidad de energía que requiere el proceso de deshidratación que se calcula antes en la sección de las necesidades energéticas, y la última señala la cantidad de vapor saturado que se requiere para entregar esa energía al proceso.

Los valores de mayor interés aquí son los contenidos en las columnas segunda y la última, que representan los consumos materiales de recursos. Al compararlos con los análogos de la tabla 10.2.13 se aprecia la cantidad de ahorro logrado bajo el supuesto implícito en los cálculos de la tabla 10.2.14: la transferencia de energía del vapor al producto de los reactores de deshidratación se realiza hasta agotar su contenido de energía latente. Aunque este es el caso límite, lo cierto es que mientras más cerca esté el proceso de esta hipótesis mayor es la proporción ahorrada de recursos. En el caso práctico de que este supuesto sea difícil de alcanzar, debe considerarse que mantener el régimen de operación constante en el porcentaje de vapor o humedad de la corriente que abandona el reactor de deshidratación, repercute en los resultados. Por ejemplo, si alcanzar un valor de cero contenido de vapor en esta corriente resulta impráctico, se observa que lograr el 35.28 % como en el mes de julio, sí se puede realizar, y si la operación se mantiene en este valor durante todo el tiempo en lugar de fluctuar entre éste y el 77.06 % de octubre, también se logra ahorrar una considerable proporción de recursos. La tabla 10.2.15 incluye la cantidad de recursos ahorrados, combustible y agua, como resultado de hacer la diferencia entre los valores contenidos en la tabla 10.2.13 y los respectivos de la tabla 10.2.14. Esto implica comparar el esquema actual de producción de vapor, sin condensador y agua de alimentación a la caldera a temperatura ambiente de $15 \text{ }^\circ\text{C}$, representado por la figura 10.2.1, con el esquema propuesto con condensador representado por la figura 10.2.2, donde el agua de alimentación a la caldera se halla a una temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ proveniente del condensador y la corriente que sale del reactor de deshidratación es líquido saturado sin contenido de vapor.

Tabla 10.2.14. Cantidad de combustible requerida si el vapor se agotara en el proceso de deshidratación.

Mes	Consumo Gas natural	Energía suministrada Q_{GN} (PCI2)	Energía para producir vapor	Energía transferida en reactor Q_3	Cantidad de vapor saturado
	m^3	GJ	GJ	GJ	kg
Enero	3,780	139.6	116.1	101.6	46,112
Febrero	3,650	134.8	112.1	98.1	44,524
Marzo	4,690	173.2	144.1	126.0	57,218
Abril	3,640	134.4	102.5	89.7	40,714
Mayo	5,032	185.8	141.7	123.9	56,275
Junio	4,256	157.2	119.8	104.8	47,589
Julio	4,768	176.1	137.9	120.6	54,756
Agosto	4,751	175.4	137.4	120.2	54,568
Septiembre	4,586	169.4	132.6	116.0	52,669
Octubre	3,296	121.7	96.6	84.5	38,375
Noviembre	3,935	145.3	115.3	100.9	45,794
Diciembre	2,829	104.5	82.9	72.5	32,931
Total	49,213	1,817	1,439	1,259	571,526

Tabla 10.2.15. Ahorros logrados por cambio de esquema para generación de vapor.

Mes	Ahorro en consumo Gas natural		Costo Combustible	Ahorro económico	Ahorro consumo Agua
	m^3	GJ	$\$/GJ$	$\$$	kg
Enero	8,978	332	59.75	19,813	98,694
Febrero	3,457	128	78.00	9,958	36,142
Marzo	4,396	162	67.05	10,887	45,910
Abril	5,920	219	73.69	16,111	58,771
Mayo	5,297	196	50.35	9,851	51,212
Junio	3,300	122	65.28	7,954	31,041
Julio	3,062	113	62.60	7,079	28,981
Agosto	5,666	209	65.97	13,805	56,835
Septiembre	5,149	190	59.46	11,305	51,440
Octubre	11,235	415	63.16	26,207	119,016
Noviembre	6,752	249	54.46	13,580	69,961
Diciembre	8,990	332	57.36	19,043	95,085
Total	72,202	2,666		165,592	743,089

Como se advierte en la última fila, los ahorros anuales logrados son: 72,202 m³ de gas natural que evitan quemarse y convertirse en gases contaminantes emitidos a la atmósfera, equivalente a \$165,592; una cantidad de agua de 743,089 kg (aproximadamente 743 m³) que se evita utilizar en este proceso y se libera para otros usos.

Algo que también debe resaltarse es el efecto de esta propuesta sobre las eficiencias térmicas del proceso de aceite de soya epoxidado. La eficiencia térmica A se mantiene constante porque se respetan las condiciones de combustión. Sin embargo, agotar el vapor en la operación de deshidratación a su mínimo contenido de energía latente mejora la eficiencia térmica B de este proceso, pasa de los valores comentados y analizados en la sección correspondiente a un valor mensual constante que ronda el 87 %. Una situación similar ocurre a la eficiencia térmica C, mejora desde los valores expuestos en la sección correspondiente hasta valores que oscilan únicamente entre 66 % y 72 %.

7. Aprovechamiento del calor residual de los gases de combustión, caldera y hornos.

Debido a que los gases de chimenea o escape abandonan los equipos de combustión y salen del proceso a temperaturas relativamente altas (en promedio de 250 a 300 °C, ver las condiciones de combustión en la tabla 7.6.3), es posible la recuperación de una fracción de la energía residual que contienen, tanto de caldera como de hornos. En seguida, sobre la tabla 10.2.16, se presenta un estimado de la cantidad de energía térmica potencialmente recuperable de estas corrientes, y reutilizable en algunas otras etapas del proceso que se requiera.

Se muestra en las columnas Energía disponible, aquella energía que es posible recuperar de los gases de combustión de cada equipo de calentamiento asumiendo que la temperatura a la que éstos se enfriarán antes de ser emitidos a la atmósfera es una temperatura mínima de emisión igual a 150 °C (423.15 K). Se elige esta temperatura para evitar alguna posibilidad de condensación y que el gas se desaloje con facilidad por convección al mantener un potencial térmico suficiente entre éste y el ambiente.

La energía disponible se determina mediante el cambio de entalpía, que es equivalente en este caso al calor del proceso de enfriamiento a presión constante que experimenta el gas al pasar de un estado inicial dado por la temperatura a la que es desalojado del equipo de combustión actualmente, a un estado final dado por la temperatura especificada como la temperatura mínima de emisión mencionada antes. La cantidad de gas empleada en cada cálculo y su composición química, son aquellos que resultan de los balances de materia para la combustión de la cantidad gas natural mensualmente alimentada al proceso mostrados en la tabla 5.5.4, de acuerdo con las condiciones de combustión reales. El valor de calor específico de cada sustancia se muestra en la tabla A.1.4 del Apéndice.

Hay cuatro equipos de calentamiento, cada uno desaloja los gases de combustión a diferente temperatura y en distintas cantidades por lo que la disponibilidad de recuperación de energía también es diferente en cada uno. Los valores de la tabla muestran los correspondientes a cada equipo, y son calculadas por separado. Cada valor de energía presentado es el total del mes en el equipo correspondiente, si se desea saber el flujo por unidad de tiempo solo hay que hacer la conversión adecuada.

La columna con el encabezado de Total indica cuánta energía puede recuperarse si cada equipo aporta los valores indicados en la columna previas, y representa el valor máximo. La cantidad que realmente se puede rescatar depende de la aportación de cada equipo, la que a su vez depende de algunos factores como: la cantidad de combustible quemado en cada equipo, las condiciones de combustión, la aplicación a la que se destine. Aunque la última columna muestra el monto económico que acompaña a cada cantidad de energía disponible recuperada, el valor real depende también de los factores mencionados para el caso de la energía disponible.

Tabla 10.2.16. Cantidad de energía que potencialmente es recuperable de los gases de escape.

Mes	Energía disponible					Costo Combustible	Ahorro máximo
	Horno 1	Horno 2	Horno 3	Generador de vapor	Total		
	<i>GJ</i>	<i>GJ</i>	<i>GJ</i>	<i>GJ</i>	<i>GJ</i>	<i>\$/GJ</i>	<i>\$</i>
Enero	142.7	63.5	264.1	20.1	490.4	59.75	29,301
Febrero	127.2	71.1	219.6	11.2	429.2	78.00	33,476
Marzo	113.4	57.1	268.5	14.3	453.4	67.05	30,400
Abril	208.1	83.2	271.7	31.5	594.5	73.69	43,806
Mayo	227.8	137.6	345.7	34.1	745.3	50.35	37,527
Junio	222.4	97.2	350.9	24.9	695.4	65.28	45,392
Julio	283.0	170.0	575.4	19.7	1,048.2	62.60	65,620
Agosto	246.3	151.7	463.5	26.2	887.8	65.97	58,570
Septiembre	210.7	164.0	369.7	24.5	769.0	59.46	45,719
Octubre	96.7	108.6	321.8	35.2	562.3	63.16	35,516
Noviembre	102.0	103.8	281.6	25.9	513.2	54.46	27,952
Diciembre	118.3	112.2	246.7	28.6	505.9	57.36	29,017
Total	2,098.6	1,320.2	3,979.4	296.3	7,694.5		482,294.8

8. Precalentar aire de combustión.

El proceso de combustión del gas natural en las instalaciones actuales se realiza utilizando aire a temperatura ambiente. Si este insumo se precalentara y entonces se alimenta a los equipos de combustión, el combustible necesario para calentar los fluidos que se calientan en ellos disminuiría. Una propuesta al respecto consiste en utilizar parte de la energía de los gases de chimenea para precalentar el aire de combustión, lo que mejora la eficiencia térmica y reduce el consumo de combustible en la operación de calentamiento de los fluidos térmicos. El gas de escape proveniente de un equipo de combustión puede utilizarse para ese mismo equipo, o si se desea, cada uno de estos puede enviar sus gases calientes a un cabezal que reúna las cuatro descargas y desde ahí ser enviados a un intercambiador de calor donde calentarán el aire de combustión que requiere cada equipo. Las estimaciones que se muestra más adelante consideran el primer arreglo.

Se sabe que el aire de combustión entra al proceso a temperatura ambiente; considerando que los gases de escape provenientes de un equipo precalentan el aire para ese mismo equipo, la temperatura del aire precalentado estará dada por el balance de materia y energía y por la temperatura a la que se desea desechar esos gases de escape, en el apartado precedente se establece como temperatura mínima de emisión de 150 °C para estos gases de todos los equipos, por lo tanto la temperatura del aire precalentado dependerá de este valor y del balance de materia y energía y de las condiciones reales de combustión. Según las estimaciones realizadas, en los hornos es posible alcanzar una temperatura del aire precalentado de 150 °C o más, mientras tanto, en la caldera únicamente es posible alcanzar aproximadamente 110 °C.

La energía requerida se determina mediante el cambio de entalpía, que es equivalente en este caso al calor del proceso de calentamiento a presión constante, que experimenta el aire al pasar de un estado inicial dado por la temperatura ambiente, a un estado final dado por la temperatura que es posible alcanzar durante el precalentamiento, dependiendo del equipo. La cantidad de aire empleada en cada cálculo es aquella que resulta de los balances de materia para la combustión de la cantidad gas natural

mensualmente alimentada al proceso mostrado en la tabla 5.5.4, de acuerdo con las condiciones de combustión reales mostradas en la tabla 7.6.3. El valor de calor específico de los componentes del aire así como su composición química se muestra en las tablas A.1.4 y A.1.5 del Apéndice.

La tabla 10.2.17 contiene los resultados de la energía requerida para precalentar el aire de combustión en cada equipo de acuerdo con sus condiciones de combustión reales. La columna que muestra la suma de estas cantidades es la titulada como Total, un cambio de perspectiva sobre estos valores indican que en realidad es la energía que se recupera de la energía residual de los gases de combustión durante el intercambio entre estos dos fluidos, y se pueden convertir a la cantidad respectiva de gas natural. El monto económico que tienen asociado es el ahorro que se genera al dejar de comprar combustible equivalente a la energía rescatada.

El hecho de poner a intercambiar energía entre el aire de combustión y los gases de combustión en el mismo equipo mejora la eficiencia térmica del mismo, la magnitud de este incremento se encuentra en un valor mínimo de cinco puntos porcentuales, según los cálculos realizados.

Tabla 10.2.17. Cantidad de energía que se necesita para precalentar el aire de combustión.

Mes	Energía requerida					Costo Combustible	Ahorro máximo
	Horno 1	Horno 2	Horno 3	Generador de vapor	Total		
	GJ	GJ	GJ	GJ	GJ		
Enero	141.8	57.2	157.0	20.0	376.1	59.75	22,473
Febrero	126.4	64.1	130.6	11.1	332.3	78.00	25,920
Marzo	112.7	51.5	159.7	14.2	338.1	67.05	22,673
Abril	119.8	47.9	161.6	23.3	352.5	73.69	25,978
Mayo	131.1	79.3	205.6	25.1	441.2	50.35	22,216
Junio	128.0	56.0	208.7	18.4	411.1	65.28	26,833
Julio	162.8	103.5	324.5	18.6	609.4	62.60	38,148
Agosto	141.7	92.3	261.4	24.8	520.2	65.97	34,316
Septiembre	121.2	99.8	208.5	23.1	452.6	59.46	26,912
Octubre	64.8	72.6	188.0	30.9	356.2	63.16	22,500
Noviembre	68.3	69.4	164.4	22.7	324.9	54.46	17,694
Diciembre	79.2	75.0	144.1	25.1	323.5	57.36	18,557
Total	1,397.9	868.8	2,314.1	257.5	4,838.2		304,219.5

9. Precalentar carga de líquidos a proceso para los procesos de tereftalato de dioctilo y resina poliéster.

Los reactantes líquidos que se utilizan en la fabricación de tereftalato de dioctilo y resina poliéster se alimentan a temperatura ambiente a los reactores batch de cada proceso. Después de ello y una vez que los reactivos sólidos son adicionados, la mezcla se calienta hasta la temperatura de reacción. En virtud de esto, se propone como modificación al proceso precalentar los reactantes líquidos a una temperatura menor a la de reacción haciéndolos pasar a un equipo de intercambio de calor utilizando energía residual, y entonces adicionar los reactantes sólidos. Se piensa que la energía de los gases de chimenea puede ser utilizada como fuente de esa energía residual, o incluso los condensados del ciclo de vapor. Se muestra

sobre la tabla 10.2.18 los resultados de los cálculos de la cantidad de energía requerida o por aprovechar para realizar esa labor.

Se establece como temperatura de precalentamiento de estos líquidos el valor de 100 °C por razones de seguridad porque la alimentación de los sólidos se realiza manualmente. Posiblemente pueda precalentarse a una temperatura mayor si la carga de los sólidos al reactor fuera automáticamente o un procedimiento similar.

La energía que se necesita para el calentamiento representa el ahorro potencial de energía y se determina mediante el cambio de entalpía, equivalente al calor de la operación de calentamiento a presión constante, que experimentan los líquidos al pasar de un estado inicial dado por la temperatura de alimentación igual a la del ambiente, a un estado final dado por la temperatura especificada de 100 °C. La cantidad de líquidos empleados en cada cálculo y su composición química, son aquellas cantidades mensuales resultantes de la especificación correspondiente en los balances de materia para la etapa de calentamiento de estos procesos, 2 – etilhexanol en un caso y mezcla de glicoles en el otro. El valor de calor específico de cada sustancia se encuentra en el capítulo 6 o en el Apéndice.

Se muestra la energía que puede ahorrarse por cada proceso en un mes determinado, así como el total resultante de la suma de ambas. Esta cantidad representa, en unidades de energía, el volumen de gas natural que se evita combustionar al utilizar energía residual de una fuente disponible. Al multiplicar este valor por el precio de la energía respectivo del mes se estima el ahorro económico que se puede alcanzar. La suma de la energía mensual ahorrada y el costo correspondiente son indicadas en la última fila, que representa el ahorro anual estimado.

Tabla 10.2.18. Posibles ahorros al precalentar los reactantes líquidos de los procesos indicados.

Mes	Potencial ahorro de energía, GJ			Precio Combustible	Potencial ahorro económico
	Proceso Tereftalato de dioctilo	Proceso Resina poliéster	Total		
				\$/GJ	\$
Enero	187	8	194	59.75	11,612
Febrero	205	3	208	78.00	16,228
Marzo	213	3	215	67.05	14,449
Abril	172	4	176	73.69	12,967
Mayo	197	9	206	50.35	10,395
Junio	194	5	199	65.28	12,987
Julio	208	6	214	62.60	13,384
Agosto	181	8	188	65.97	12,420
Septiembre	186	11	196	59.46	11,664
Octubre	175	12	187	63.16	11,791
Noviembre	146	9	156	54.46	8,471
Diciembre	137	11	148	57.36	8,500
Total	2,202	86	2,288		144,869

10.2.3 Grupo III

10. Ejecución simultánea o integración térmica de los procesos tereftalato de dioctilo y aceite de soya epoxidado.

Los niveles de temperatura de los procesos de tereftalato de dioctilo y aceite de soya epoxidado (el primero es mayor que el segundo) y la frecuencia de producción de ambos, sugiere una ejecución simultánea, lo que puede dar la opción de una integración térmica de reactores batch (Towler y Sinnott, 2013). Se recomienda investigar al respecto para ver si esto es adecuado.

11. Sistema de cogeneración que satisfaga las necesidades térmicas y eléctricas;

Mediante software especializado emular la instalación de una planta de cogeneración que satisfaga las necesidades térmicas y eléctricas de los procesos de producción, probar con las variantes: a) generación eléctrica con turbina de gas y aprovechamiento de energía térmica residual, b) uso de energía térmica primaria para producción de vapor que proporcione calor a los procesos y aprovechamiento de la energía intermedia para generar electricidad, c) uso de energía primaria para calentamiento de aceite térmico que proporcione calor a los procesos de alta temperatura y para la generación de vapor que permita producir energía eléctrica y suministre calor residual a los procesos de media temperatura. Estos esquemas resultan inadecuados para la planta debido a que aumenta considerablemente la cantidad de combustible a utilizar.

Una estructura alternativa que se propone y presentan los resultados es el que consiste en la generación de energía eléctrica para las necesidades de la planta mediante turbina de gas, y la energía residual de los gases de combustión se emplea para producir vapor saturado utilizable en el proceso de epoxidación de aceite de soya. Se muestra en la figura 10.2.3 el esquema de simulación seguido y la tabla 10.2.19 contiene los resultados principales. Se advierte que la potencia eléctrica neta es de 500 kW, que se considera suficiente para satisfacer las necesidades de la planta en vista de que el uso máximo de energía eléctrica entre septiembre de 2014 y el mismo mes de 2015 es de 404 kW correspondiente al mes de julio, de acuerdo con información proporcionada por la administración.

La potencia térmica resultante a partir del vapor producido con la energía residual de los gases de combustión y observando que estos abandonen el proceso de combustión a una temperatura cercana a 150 °C, es de 642 kW, que se nota sobrada de acuerdo con la información contenida en este proyecto en la tabla 7.5.6 o 7.5.7 del capítulo 7, que muestra que el uso máximo de energía en el proceso de epoxidación de aceite, único usuario de vapor saturado, es de 126 GJ en marzo correspondiente a 48 kW.

No obstante, esta disponibilidad de potencia térmica se aprovechará en el futuro cercano por la ampliación de la capacidad para la fabricación de este producto.

La cantidad de vapor saturado producido es de 127 kmol/h equivalente a 2288 kg/h o 1,645,920 kg/mes, que si se compara con el consumo más alto del año 2015 de 115,755 kg en octubre, resulta ser catorce veces mayor, lo que parece inconveniente. Se resalta el contenido de humedad que este vapor posee a la salida del reactor de deshidratación, de 44.9 %, que es el promedio del año 2015. Si este vapor se agotara completamente, es decir, saliera como líquido saturado, la cantidad requerida sería mucho menor a la cantidad mostrada en la tabla 10.2.19.

Figura 10.2.3. Esquema utilizado para la simulación del sistema de cogeneración propuesto.

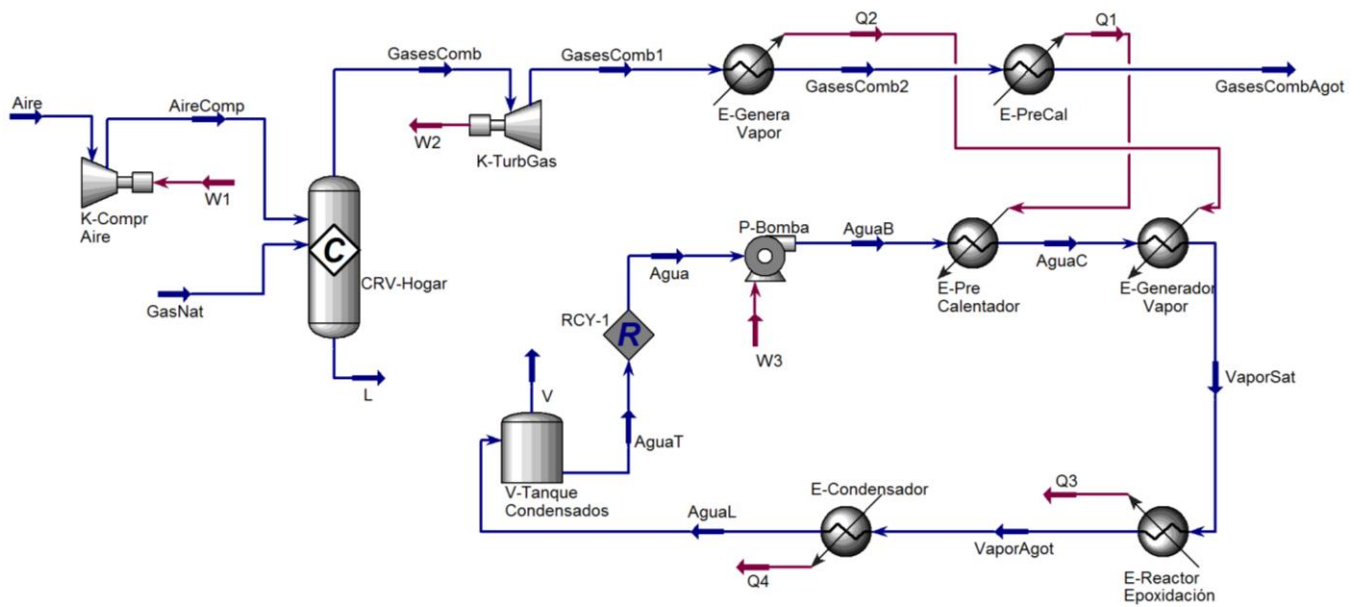


Tabla 10.2.19. Principales características del sistema de cogeneración propuesto.

Característica	Valor	Unidad
Compresor de aire (W1)	364.4	<i>kW</i>
Turbina de gas (W2)	864.7	<i>kW</i>
Potencia eléctrica neta	500	<i>kW</i>
Potencia térmica (Q3)	642	<i>kW</i>
Gas Natural	9.07	<i>kmol/h</i>
Aire de combustión	125.89	<i>kmol/h</i>
Exceso de aire	31	%
Vapor producido	127	<i>kmol/h</i>
Presión de vapor saturado	7	<i>kg_f/cm² man</i>
Humedad de vapor agotado	44.9	%
Temperatura de condensados y retorno	60	°C
Temperatura de alimentación aire y combustible	15	°C
Temperatura de gases de combustión	150.9	°C

En cuanto al combustible, el resultado indica que se necesita 9.07 kmol/h equivalente a 164.6 kg/h o 158,832 m³/mes. Comparando esta cifra con el consumo de 234,725 m³ de julio, que es un mes atípico, o 173,657 m³ de septiembre, parece ser una cantidad razonable. Sin embargo, a la cantidad dada en la tabla 10.2.18 falta sumar el consumo de gas relacionado con el calentamiento de aceite térmico para el resto de los procesos de la planta. Con esta consideración, el consumo total de combustible puede duplicarse, que es otro factor que parece no favorecer esta propuesta.

El exceso de aire utilizado, 31 %, es el valor promedio correspondiente al horno 3, que es el menor durante el periodo de evaluación.

Aunque los resultados comentados aquí aparentemente no estimulan la adopción de este esquema, debe recordarse que estos representan una primera aproximación al análisis. Se requiera un examen más detallado para finalmente tener una propuesta de mayor confiabilidad, y posiblemente sea necesario evaluar esquemas alternativos a ésta.

12. Certificados de energías limpias (CEL).

Después de llevar a cabo una investigación acerca de la posibilidad de usar certificados de energía limpia o renovable, con la pretensión de responder a la pregunta: ¿cómo beneficia la utilización de este esquema a la compañía y cuál es su efecto sobre la eficiencia en el aprovechamiento de la energía?, se expone lo siguiente.

Un CEL es un título emitido por la CRE²⁸ que acredita la producción de un megawatt-hora (MWh) de energía eléctrica a partir de Energías Limpias. Es un instrumento de la política energética nacional de México para el fomento del uso de Energías Limpias en las actividades productivas del país. Un CEL se otorga a los generadores limpios para vender en el mercado eléctrico mayorista (MEM), y les representa un ingreso adicional.

El objetivo de los CEL es contribuir a lograr las metas de la política en materia de participación de las Energía Limpias en la generación de energía eléctrica, con el mínimo costo y con base en mecanismos de mercado. Los grandes consumidores de electricidad (Usuarios Calificados, Suministradores y demás Participantes Obligados), requieren que un porcentaje de la energía eléctrica que utilizan provenga de fuentes limpias. Para comprobar que están consumiendo este porcentaje, tienen que comprar CEL por el monto requerido por la Secretaría de Energía. De esta forma se crea una oferta y demanda por CEL, los cuales se pueden intercambiar a través de contratos, en el mercado de CEL, en subastas mensuales organizadas por el CENACE²⁹ o en una liquidación anual.

Legalmente se establece quiénes tienen obligación de adquirir CEL, y los Lineamientos los denomina como Participantes Obligados, y son:

- Los Suministradores de Servicios Básicos (entre ellos CFE³⁰);
- Los Suministradores de Servicios Calificados (entre ellos CFE);
- Los Usuarios Calificados que participan directamente en el Mercado Eléctrico Mayorista;
- Los usuarios finales que se suministren por Abasto Aislado, y
- Los titulares de los contratos de Interconexión Legados que incluyan Centros de Carga o Puntos de Carga cuya energía eléctrica no provenga en su totalidad de una Central Eléctrica Limpia.

Para el caso que nos ocupa, la planta es, en términos de la Ley de la Industria Eléctrica, un Usuario de Suministro Básico³¹. Esto significa que emplea a un Suministrador de Servicios Básicos para satisfacer sus necesidades de suministro eléctrico, la CFE. Eso la coloca en el supuesto de que no tiene ninguna obligación de adquirir CEL, porque su suministrador ya lo hace, al menos que lo quiera hacer de forma voluntaria que también se puede.

²⁸ CRE: Comisión Reguladora de Energía

²⁹ CENACE: Centro Nacional de Control de Energía

³⁰ CFE: Comisión Federal de Electricidad

³¹ Usuario de Suministro Básico: Persona moral que adquiere para el consumo dentro de sus instalaciones, el Suministro Eléctrico en sus Centros de Carga a través de un Suministrador (Ley de la Industria Eléctrica).

Un CEL, como se define legalmente, está relacionado con la energía eléctrica, y en el entendido de que es un documento que ampara el cumplimiento de la obligación impuesta por la ley de utilizar cierto porcentaje de energías limpias en la electricidad que se emplea en los procesos, no es un recurso que apoye o desmotive la eficiencia energética de esta planta porque no es una acción técnica de mejora, es una herramienta económica – financiera para los participantes del MEM. Es decir, la adquisición u omisión de CEL no tiene ningún efecto sobre la eficiencia energética tratada en el presente estudio. En todo caso su efecto puede ubicarse en la rentabilidad si suponemos que el costo que pague la CFE por los CEL, suministrador que sí tiene la obligación de adquirirlos, los transfiere directamente a sus clientes a través de las tarifas que les cobra por el suministro eléctrico.

13. Sistema de gestión para la administración de energía, ISO 50001.

El diseño e implementación de los sistemas de gestión basados en estándares internacionales de adopción voluntaria es una tendencia actual dentro de las empresas. Una directriz internacional que tiene esta intención y que está enfocada a la energía es la norma ISO 50001, Sistema de gestión para la administración de energía. Como herramienta de administración de recursos representa una alternativa real para la planta, le debe permitir vigilar y controlar el uso de la energía en los procesos con mayor eficacia de lo que hoy lo realiza. No obstante, antes de decidir si es conveniente o no aplicarla, es recomendable que se analicen algunas cuestiones como: ¿cuáles son los requisitos mínimos para adaptarla a la planta en cuestión?, ¿qué efecto tendría sobre la eficiencia en el aprovechamiento de la energía?, ¿es necesario obtener la certificación que avale su aplicación?, ¿es el único estándar para la administración de energía?, ¿cuál es el costo de diseñar e implementar un sistema de gestión de energía para la planta basado en esta norma?, ¿cuál es el costo de operación?; entre otros aspectos.

10.2.4 Grupo IV

14. Sustitución del aceite térmico usado ahora por uno que pueda mejorar la transferencia de calor.

Revisar si existe algún aceite térmico que mejore la transferencia de calor, comparando propiedades tales como capacidad calorífica, conductividad térmica, la magnitud de la variación de éstas con respecto al aumento de temperatura, estabilidad térmica, entre otras.

15. Averiguar acerca de la posibilidad de usar vapor sobrecalentado para las necesidades térmicas.

Realizar una indagación teórica acerca de la viabilidad de uso de vapor sobrecalentado para satisfacer las necesidades térmicas de los procesos, comparando sus ventajas, desventajas y propiedades frente a los aceites térmicos; lo que debe incluir sus capacidades caloríficas, densidades, conductividades térmicas, la variación de éstas frente al aumento de temperatura; esta propuesta está muy vinculada con uno de los esquemas de cogeneración comentado antes.

16. Complementar cálculo de eficiencia térmica aplicando los fundamentos de otras ciencias de la ingeniería química: segunda ley de la termodinámica (entropía y exergía), teoría de soluciones, equilibrio de fases, equilibrio químico, transferencia de calor, cinética química.

Los cálculos de eficiencia térmica realizados en este trabajo están basados únicamente en fundamentos de Termodinámica química y con el enfoque del primer principio de la Termodinámica. Sin embargo, si se desea una aproximación mejor a los valores de eficiencia con los que se desempeña la planta es necesario utilizar en las determinaciones fundamentos de Transferencia de calor y Cinética química, los primeros deben incluir coeficientes de transferencia de calor (individuales o globales) de todos los equipos involucrados en el análisis y los segundos deben contemplar las velocidades de reacción de las transformaciones químicas efectuadas. En el presente estudio no se emplean por carecer de ellos y por no

disponer de instrumentos de medición en las partes de las instalaciones que se precisan. Adicionalmente, otra posibilidad de acercarse a los valores reales de eficiencia térmica es realizar un siguiente análisis adoptando alguna metodología con enfoque de segunda ley de la termodinámica (entropía y exergía), que también incluya, teoría de soluciones, equilibrio de fases, equilibrio químico.

17. Realizar el estudio concerniente para determinar cómo mejora la eficiencia térmica de la planta al llevar a cabo las sugerencias más significativas o prácticas expuestas en estos cuatro grupos de áreas de oportunidad.

Aunque en algunas de las recomendaciones para aumentar el nivel de aprovechamiento de la energía, descritas anteriormente, se menciona la mejora de la eficiencia térmica lograda, se sugiere realizar el estudio detallado correspondiente con el fin de contar con los elementos certeros y definitivos.

11. CONCLUSIONES

Todo lo realizado para desarrollar el proyecto, el marco de referencia dentro del cual se sitúa y los hechos generados como consecuencia, son presentados en el cuerpo de este reporte. Aquí, son expuestas las ideas representativas a las que esas consecuencias y su análisis conducen, por comparación o confrontación con las pretensiones y alcances establecidos.

Los resultados alcanzados a partir de los procedimientos de cálculos planteados son posibles porque los valores numéricos de todas las propiedades termodinámicas requeridas, de las especies químicas de interés, están disponibles. No obstante, no todas estas propiedades se encuentran publicadas en las fuentes de consulta especializadas; por el contrario, la mayoría es determinada específicamente por las necesidades de este proyecto, empleando diversos métodos recomendados por la termodinámica química.

Lo anterior permite afirmar que entre los principales aportes de este trabajo se encuentran precisamente la aplicación de esos métodos y los valores numéricos encontrados para muchas de esas propiedades de las sustancias que se manejan en los procesos analizados, y constituyen a partir de esto una base sobre la cual pueden realizarse futuros estudios.

Se destacan así las propiedades estimadas del tereftalato de dioctilo, uno de los productos principales de la planta analizada, y que son: entalpía de formación de gas ideal a 298.15 K, temperatura normal de ebullición, temperatura crítica, factor acéntrico, entalpía de vaporización a la temperatura normal de ebullición, entalpía de formación estándar (líquido a 298.15 K), y las expresiones para calor específico de gas ideal y de fase líquida en función de la temperatura, todas mostradas en el capítulo 6. La entalpía de reacción estándar para formar tereftalato de dioctilo a partir de 2 – etilhexanol y ácido tereftálico es otro de los hallazgos, así como la entalpía de reacción para este mismo proceso a la temperatura de real de la planta.

Para el aceite de soya epoxidado se determina la ecuación para su calor específico de fase líquida en función de la temperatura. También se evalúa la entalpía de reacción de epoxidación del aceite de soya a las condiciones reales de la planta, utilizando como referencia el valor dado en Santacesaria y col. (2011).

Como se anota en el capítulo 9, y en términos de los argumentos ahí aludidos, las estimaciones realizadas de los valores de las propiedades de interés contienen un grado de aproximación bastante razonable a los valores reales. Según lo expuesto, la incertidumbre puede ser cercana a 10 %.

Aunque el valor del poder calorífico inferior del gas natural empleado como combustible es proporcionado por personal de la empresa, en este proyecto se calcula el propio para utilizarlo en los cálculos.

Es un hecho que la eficiencia térmica de la planta muestra el grado de aprovechamiento que hace de la energía que suministra el combustible empleado. Así mismo, su valor da cuenta de que existen áreas de oportunidad al respecto, tal y como se plantea en la hipótesis de trabajo. De los tres tipos de eficiencia analizados, la eficiencia térmica A global, con un valor promedio de 76.5 %, es la mejor posicionada al confrontarla con las de su tipo reportadas en las fuentes consultadas, aunque no dentro del intervalo de 80 a 90 % (Towler y Sinnott, 2013) recomendado como económicamente atractivo. Para lograr incrementarla, la planta debe trabajar en aprovechar las áreas con potencial de mejoras detectadas y discutidas.

En cuanto a las eficiencias térmicas B y C globales, con promedio anual de 55.0 % y 42.1 %, respectivamente, es aventurado conjeturar que son muy bajas por las siguientes razones: a) los métodos empleados para la estimación de las propiedades termodinámicas tienen un nivel de incertidumbre inherente, esto afecta definitivamente a los valores empleados para calcular ambas eficiencias; b) de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, las reacciones químicas endotérmicas pertenecen al grupo de hechos naturales que suceden siempre de manera que la energía que necesitan para realizarse tiene un nivel de aprovechamiento pobre, para saber cuál es el grado alcanzado en los procesos aquí analizados es recomendable llevar a cabo un análisis con el enfoque, precisamente, de segunda ley de la termodinámica; c) no están contemplados los efectos del entorno más que las temperaturas de los fluidos térmicos, falta incluir la influencia del enfoque dado por la transferencia de calor (como área de conocimiento). Por lo tanto, se aceptan estas magnitudes como las eficiencias térmicas de las secciones de los procesos que representan hasta no hacer un análisis con más herramientas teórico – conceptuales.

Para cuantificar la eficiencia térmica mostrada, en cualquiera de sus tres formas, se evalúa la cantidad de energía que utiliza la planta en únicamente tres de sus procesos: tereftalato de dioctilo, aceite de soya epoxidado y resina poliéster, el resto de ellos se trata como complemento. Se eligen estos procesos porque son los que ocupan la mayor proporción de la capacidad instalada de la planta y el tonelaje de producción que representan ronda el 80 %, esto hace suponer que son los mayores usuarios de energía térmica de la planta.

Se determina para cada uno de los tres procesos que se estudian con detalle, cuál es la necesidad de energía térmica. Así, se llega a valores que indican la cantidad de energía que requiere cada proceso y se expresan como energía utilizada por unidad de masa producida de un producto específico. Aunque en algunos resultados se puede notar que el proceso denominado Los demás utiliza una cantidad mayor de energía por unidad de masa producida que cualquiera de los mencionados, debe recordarse que no representa a un proceso particular sino a todos los demás que no se analizan individualmente, y por lo tanto, contiene el complemento de la energía utilizada en toda la planta y que por diversas razones no están incluidas en los tres procesos detallados.

Se encuentra que las áreas de oportunidad para lograr mejorar la eficiencia térmica de la planta, en plazos cortos y prácticamente directas o con modificaciones mínimas, están relacionadas con: renovar el aislamiento térmico de los reactores 7 y 9 y establecer un plan y programa de mantenimiento para los demás reactores; reparar fugas de aceite térmico en tuberías y equipos; realizar la deshidratación de aceite de soya epoxidado en reactores térmicamente aislados; y, mantener un control estricto en las condiciones de combustión de los equipos correspondientes, relacionado con disminuir el exceso de aire y la temperatura de los gases de chimenea. También se identifican las siguientes: rescatar el fluido agotado que abandona la etapa de deshidratación de aceite de soya epoxidado completando así el ciclo de generación de vapor; recuperar una parte de la energía residual de los gases de escape que salen de los equipos de combustión y utilizarla en alguna etapa de los procesos, ambas requiriendo modificación o rediseño de los procesos. Algunas de estas áreas de oportunidad son evaluadas en cuanto a su potencial de ahorros económicos y de energía.

Hay otras áreas de posible mejora que implican enfoques adicionales y no solo relacionada con la eficiencia térmica, esencialmente de sustentabilidad y gestión de procesos. Además, tienen la característica de necesitar inversiones mayores para realizarse y requieren plazos más largos que los anteriores.

Así, en torno a la gestión de los procesos se recomienda tener en planta una instrumentación básica que propicie un control de procesos certero y una gestión administrativa eficaz relacionados con el

aprovechamiento de la energía térmica. En este sentido, también es de interés estudiar la posibilidad de integrar térmicamente los reactores de los procesos de tereftalato de dioctilo y aceite de soya epoxidado, en virtud de que ambos se realizan con bastante frecuencia, y el nivel de temperatura del primero es mayor que el del segundo, dicho estudio debe considerar todas las ventajas y desventajas teóricas y prácticas que lleven a una toma de decisiones apropiada.

Si la administración de la planta desea que ésta evolucione hacia la sustentabilidad en sus procesos, cuenta entre sus opciones considerar autoabastecer sus necesidades de energía eléctrica y parte de sus necesidades de energía térmica mediante cogeneración. Si la alternativa de cogeneración la tomara como estrategia de desarrollo real, en un momento dado y cumpliendo los requisitos estipulados, tendrá la posibilidad de participar en el mercado eléctrico mayorista como generador limpio, con la consecuente ventaja de tener ingresos económicos adicionales por manejar los certificados de energías limpias correspondientes. Finalmente, y relacionado con la administración de la energía, es recomendable que ésta sea realizada sistemáticamente y con la formalidad que el asunto merece, de modo que cada una de las acciones establecidas conduzca al aprovechamiento máximo del recurso en cuestión; para ello, la norma internacional ISO 50001 Sistema de gestión para la administración de energía puede ser de ayuda.

A manera de corolario, se tiene la certeza de que tanto el desarrollo de este proyecto como los resultados mismos representan un inicio seguro y auténtico del estudio de los procesos más importantes de la planta analizada, desde la perspectiva del uso de la energía térmica.

RECOMENDACIONES PARA MEJORAR LA PRECISIÓN DE LOS RESULTADOS

Si se desea mejorar la precisión de los resultados logrados, es necesario incluir en la metodología o enfoque los siguientes elementos conceptuales:

- Transferencia de calor
- Cinética Química
- Segunda ley de la termodinámica
- Equilibrio de fases líquido – vapor a la presión atmosférica de la localidad
- Equilibrio químico
- Composición química real del gas natural utilizado como combustible
- Composición del aire de combustión a la altura sobre el nivel del mar de la localidad
- Métodos de estimación de propiedades que distinga entre isómeros

12. REFERENCIAS

- 1) Banco Mundial, sitio web: <http://www.bancomundial.org/>, sección Datos, febrero 2016.
- 2) Biografía Antoine Lavoisier: <http://www.biografiasyvidas.com/biografia/l/lavoisier.htm>, visitado el 22 de abril de 2016
- 3) BP, sitio web: <http://www.bp.com/>, documento consultado en: <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/energy-outlook-2016/bp-energy-outlook-2016.pdf>, febrero 2016.
- 4) Cengel, Y. A. y Boles, M. A. (2003). *Termodinámica*. México: McGraw – Hill.
- 5) Coker, A. K. (2015). *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants. Volume 3*. Estados Unidos de América: Elsevier.
- 6) Comisión Reguladora de Energía. *Preguntas frecuentes sobre la nueva regulación en temas eléctricos*. Alojado en <http://www.cre.gov.mx/documento/faq-regulacion-electricos.pdf>. 31 de mayo de 2016.
- 7) CONAE. Secretaría de Energía. México. *Estimación de Pérdidas de Energía Térmica*. Alojado en http://www.cnpml.org.sv/ucatee/ee/docs/estimacion_energia_termica_1_1.pdf. 31 de mayo de 2016.
- 8) Consejo Mundial de Energía (WEC, por sus siglas en inglés), sitio web: <https://www.worldenergy.org/>, sección Data, febrero 2016.
- 9) Demirel, Y. (2013). *Thermodynamic Analysis*. Arab. J. Sci. Eng. (2103) 38:221 – 249.
- 10) El – Halwagi, M. M. ((2012). *Sustainable Design Through Process Integration: Fundamentals and Applications to Industrial Pollution Prevention, Resource Conservation, and Profitability Enhancement*. UK: Butterworth – Heinemann.
- 11) Felder, R. M. y Rousseau, R. W. (2004). *Principios Elementales de los Procesos Químicos*. México: Limusa Wiley.
- 12) Gas natural. Hoja de datos de seguridad PEMEX. Alojado en http://www.gas.pemex.com.mx/NR/rdonlyres/1D3E1128-E8A5-4CD1-B04C-DBC7CEFC0592/0/msdsgasnatural_02.pdf. 31 de mayo de 2016.
- 13) *gob.mx Tu gobierno en un solo punto*. <http://www.gob.mx/> (último acceso: 20 de Febrero de 2016), documento ubicado en: <http://www.gob.mx/sener/documentos/balance-nacional-de-energia>.
- 14) Green, D. W., y Perry, R. H. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Estados Unidos de América: McGraw – Hill.
- 15) Giguere, P. A. y col. (1955). *Hydrogen Peroxide and its Analogues: VII. Calorimetric Properties of the Systems $H_2O - H_2O_2$ and $D_2O - D_2O_2$* . Can. J. Chem. 33:804 (1955). Citado en <http://www.h2o2.com/technical-library/physical-chemical-properties/thermodynamic-properties/default.aspx?pid=36&name=Heat-Capacity> (último acceso 23 de mayo de 2016).
- 16) Levine, I. N. (2004). *Fisicoquímica*. Volumen 1. España: McGraw – Hill.
- 17) *Ley de la Industria Eléctrica*. Diario Oficial de la Federación. Secretaría de Gobernación, México. http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5355986&fecha=11/08/2014. 31 de mayo de 2016.

- 18) Lucchesi, C. A. y Lewis, W. T. (1968). *Latent Heat of Sublimation of Terephthalic Acid from Differential Thermal Analysis Data*. Journal of Chemical and Engineering Data. Vol. 13 No. 3, julio 1968, pp. 389 – 391
- 19) *Manual Eficiencia Energética Para Mypes*. UCATEE. El Salvador. Alojado en <http://www.cnpml.org.sv/ucatee/ucatee/docs/manualversionelectronicaucatee.pdf>. 31 de mayo de 2016.
- 20) Marrero, M. J. y Pardillo, F. E. (1999). *Estimation of Pure Compounds Properties Using Group – Interaction Contributions*. AIChE Journal, March 1999, Vol. 45, No. 3, pp. 615 – 621.
- 21) Morad, N. A. y col. (2000). *Liquid Specific Heat Capacity Estimation for Fatty Acids, Triacylglycerols, and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition*. JAOCS, Vol. 77, N° 9 (2000).
- 22) Moran, M. J. y Shapiro, H. N. (2012). *Fundamentos de Termodinámica Técnica*. Barcelona: Editorial Reverté.
- 23) Poling, B. E., Prausnitz, J. M. y O’Connell, J. P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*. Estados Unidos de América: McGraw – Hill.
- 24) R. do Carmo, F., y col. (2015). *Evaluation of Optimal Methods for Critical Properties and Acentric Factor of Biodiesel Compounds with Their Application on Soave – Redlich – Kwong and Peng – Robinson Equation of State*. J. Chem. Eng. Data 2015, 60, 3358 – 3381.
- 25) *Recursos energéticos globales. Encuesta 2013: Resumen*. World Energy Council, <https://www.worldenergy.org/publications/2013/world-energy-resources-2013-survey/>, (último acceso marzo de 2016).
- 26) Reid, R. C., Prausnitz, J. M. y Sherwood, T. K. (1977). *The Properties of Gases and Liquids*. Estados Unidos de América: McGraw – Hill.
- 27) Reklaitis, G. V. (1989). *Balances de Materia y Energía*. México: McGraw – Hill.
- 28) «Repsol.» http://www.repsol.com/es_es/ (último acceso: 20 de Febrero de 2016), documento ubicado en: http://www.repsol.com/es_es/corporacion/conocer-repsol/contexto-energetico/matriz-energetica-mundial/
- 29) Reynoso, J. M., Beltrán, R. y Monesterolo, V., Aplicación de métodos de contribución de grupos para estimación de propiedades de biomoléculas de importancia en la industria alimentaria, (2010), documento ubicado en: http://www.edutecne.utn.edu.ar/cytal_frm/CyTAL_2010/Trabajos%20y%20Prologo/Trabajos%20CyTAL%202010/TF%20-%20015%20-%2020Aplicaci%C3%B3n%20de%20%20M%C3%A9todos%20de%20Contribuci%C3%B3n.pdf (último acceso 15 de mayo de 2016)
- 30) Robledo Pérez, J. M. (2000). *Optimización de los diferentes tipos de epoxidación de compuestos cicloalifáticos y de ácidos grasos no saturados*. Tesis de Maestría en Tecnología del Petróleo y Petroquímica. Ciudad Madero, Tamps., México: Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- 31) Sankaranarayanan, K. y col. (2010). *Efficiency and Sustainability in the Energy and Chemical Industries. Scientific Principles and Case Studies*. Estados Unidos de América: CRC Press.
- 32) Santacesaria, E. y col. (2011). *A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H₂O₂ in a fed batch reactor*. Chemical Engineering Journal, 173 (2011), 198 - 209.
- 33) «Sistema de Información Energética.» <http://sie.energia.gob.mx/> (último acceso: 20 de Febrero de 2016), extraído del documento: <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvequa=IE11C01>

- 34) Serth, R. W. y Lestina, T. G. (2014). *Process Heat Transfer. Principles, Applications and Rules of Thumb*. Estados Unidos de América: Elsevier – Academic Press.
- 35) Sistema de Información Energética, sitio de internet: <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=IE7C04>, (último acceso: 28 de febrero de 2016).
- 36) Sistema de Información Energética, sitio de internet: <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&subAction=applyOptions>, (último acceso: 28 de febrero de 2016).
- 37) Smith, J. M., Van Ness, H. C. y Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*. México: McGraw – Hill.
- 38) Towler, G. y Sinnott, R., (2013). *Chemical Engineering Design. Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Gran Bretaña: Elsevier – Butterworth-Heinemann.
- 39) WebBook de NIST (National Institute of Standards and Technology de U. S. Department of Commerce) <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, (ultimo acceso, mayo de 2016).

Datos tomados directamente de la literatura técnica adecuada y de acceso abierto

Además de la que se estima en el capítulo 6 para las propiedades termodinámicas, físicas y químicas, se recurre a aquella información que está disponible en la literatura técnica especializada de libre acceso relacionada con este trabajo de investigación. Se presenta en este Apéndice.

1. Gas natural, Aire y Agua

En las tablas A.1.1 a A.1.6 se muestra la información que comprende esta sección relacionada con el gas natural, el aire y los productos de combustión, y el agua líquida o vapor, que es tomada de las publicaciones especializadas al respecto.

- Composición típica de gas natural, tabla A.1.1;
- Densidad del gas natural, tabla A.1.2;
- Poder calorífico del gas natural tabla A.1.3;
- Composición simplificada de aire de combustión, como se explica en la sección 3.7.2, tabla A.1.5;
- Entalpías de formación estándar de los componentes del gas natural y del aire, tabla A.1.4;
- Entalpía del agua a las condiciones de los procesos de uso de vapor, tabla A.1.6;

Tabla A.1.1. Composición del gas natural *.

Sustancia	Fracción mol
CH_4	0.88
C_2H_6	0.09
C_3H_8	0.03
Masa molar	18.1

Tabla A.1.2. Densidad del gas natural @ 15.5 °C y 1 atm *.

Densidad relativa del aire	1
Densidad relativa del gas a aire	0.61
Densidad del aire, kg/m ³	1.2232
Densidad del gas, kg/m ³	0.746152
* Tomado de Hoja de Datos de Seguridad, PEMEX Gas y Petroquímica Básica, Julio 2000	

Tabla A.1.3. Poder calorífico del gas natural.

Poder calorífico inferior, GJ/m ³ ⁽¹⁾	0.03608442
Poder calorífico inferior, GJ/m ³ ⁽²⁾	0.03730
Poder calorífico inferior, GJ/m ³ ⁽³⁾	0.03693067

⁽¹⁾ Dado por proveedor ⁽²⁾ NOM-001-SECRE-2010

⁽³⁾ Calculado para este proyecto

Tabla A.1.4. Entalpía de formación y calor específico de gas ideal.

Sustancia	\bar{H}_f^0	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
	<i>kJ/kmol</i>				
<i>CH</i> ₄	-74,850	19.89	5.02E-02	1.27E-05	-1.10E-08
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆	-84,680	6.9	1.73E-01	-6.41E-05	7.29E-09
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈	-103,850	-4.04	3.05E-01	-1.57E-04	3.17E-08
<i>O</i> ₂	0	25.48	1.52E-02	-7.16E-06	1.31E-09
<i>N</i> ₂	0	28.9	-1.57E-03	8.08E-06	-2.87E-09
<i>CO</i> ₂	-393,520	22.26	5.98E-02	-3.50E-05	7.47E-09
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	-241,820	32.24	1.92E-03	1.06E-05	-3.60E-09

H_f^0 = Entalpía de formación como gas ideal (vapor en el caso del agua) a 298 K y 1 atm (Tabla A.25 Moran y Shapiro, 2004-2012); *a*, *b*, *c*, *d*, constantes de la ecuación para cálculo de calor específico de gas ideal, en el intervalo de 273 a 1500 K (Tabla A.2 Cengel y Boles, 2003). $\bar{c}_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ [=] *kJ/(kmol K)*

Tabla A.1.5. Composición del aire.

Sustancia	Fracción mol
<i>O</i> ₂	0.21
<i>N</i> ₂	0.79
Masa molar	28.84

Tabla A.1.6. Propiedades del agua⁽³⁾ usada en proceso de producción de vapor.

Fase	Temperatura	Presión manométrica	Entalpía de líquido	Entalpía de vapor	Humedad
	°C	<i>kg_f/cm²</i>	<i>kJ/kg</i>	<i>kJ/kg</i>	%
Líquido	15	0	63.0466	**	**
Vapor saturado	169.807	7	718.472	2768.29	0
Líquido - vapor	135	2.1578	567.832	2511.32	10
			567.832	2295.38	20
			567.832	2079.43	30
			567.832	1863.49	40
			567.832	1647.55	50
			567.832	1431.60	60

⁽³⁾ Los valores se generan con un simulador en línea propiedad de la empresa Spirax Sarco, con las siguientes direcciones en Internet:

<http://www.spiraxsarco.com/Resources/Pages/Steam-Tables/sub-saturated-water.aspx>

<http://www.spiraxsarco.com/Resources/Pages/Steam-Tables/wet-steam.aspx>

<http://www.spiraxsarco.com/Resources/Pages/Steam-Tables/saturated-steam.aspx>

2. Sustancias participantes en los procesos de producción

Las tablas A.2.1 en adelante muestran valores para las propiedades de las sustancias involucradas en los diferentes procesos, que se hallan disponibles de manera directa en la bibliografía científica.

Tabla A.2.1. Propiedades de 2 – etilhexanol.

Propiedad	Unidad	Valor	Fuente
CAS #	**	104-76-7	NIST
Masa molar, M	g/mol	130.2279	NIST
Entalpía de formación de gas ideal, $\Delta\bar{H}_f^0$	kcal/mol	-87.31	Reid y col. (1977)
Entalpía de vaporización @ T_b , $\Delta\bar{H}_v$	cal/mol	11130	Reid y col. (1977)
Entalpía de formación estándar de líquido, $\Delta\bar{H}_f^L$	kJ/mol	-432.88	NIST
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	456	NIST
Calor específico de líquido @ 298.15 K	J/(mol K)	317.5	NIST
Calor específico de gas ideal, \bar{C}_p^0	cal/(mol K)	Ecuación (A.2 – 1)	Reid y col. (1977)

Tanto $\Delta\bar{H}_f^0$ como $\Delta\bar{H}_f^L$ son @ 298.15 K

$$\bar{C}_p^0 = -3.581 + 0.2067T - 1.261 \times 10^{-4}T^2 + 3.068 \times 10^{-8}T^3 \quad (A.2 - 1)$$

Tabla A.2.2. Propiedades del ácido tereftálico.

Propiedad	Unidad	Valor	Fuente
CAS #	**	100-21-0	NIST
Masa molar, M	g/mol	166.1308	NIST
Entalpía de formación de gas ideal, $\Delta\bar{H}_f^0$	kJ/mol	-717.9	Green y Perry (2008)
Entalpía de sublimación, $\Delta\bar{H}_{sub}$	kJ/mol	146.6	NIST
Entalpía de formación estándar de sólido, $\Delta\bar{H}_f^S$	kJ/mol	-816.3	NIST
Temperatura de fusión, T_m	K	700.15	Lucchesi & Lewis (1968)
Temperatura de sublimación normal, T_s	K	675.15	Lucchesi & Lewis (1968)
Calor específico de sólido @ 323 K, \bar{C}_p^S	J/(mol K)	199.6	NIST

Tanto $\Delta\bar{H}_f^0$ como $\Delta\bar{H}_f^S$ son @ 298.15 K

Tabla A.2.3. Propiedades del agua.

Propiedad	Unidad	Valor	Fuente
CAS #	**	7732-18-5	Poling y col. (2001)
Masa molar, M	g/mol	18.015	Poling y col. (2001)
Entalpía de formación de gas ideal, $\Delta\bar{H}_f^0$	kJ/mol	-241.814	Green y Perry (2008)
Entalpía de vaporización @ T_b , $\Delta\bar{H}_v$	kJ/mol	40.6562	Reklaitis (1989)
Entalpía de formación estándar de líquido, $\Delta\bar{H}_f^L$	kJ/mol	-285.83	NIST
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	373.15	NIST
Calor específico de gas ideal, \bar{C}_p^0	cal/(mol K)	Ecuación (A.2 – 2)	Reid y col. (1977)
Calor específico de líquido, \bar{C}_p^L	J/(kmol K)	Ecuación (A.2 – 4)	Perry

Tanto $\Delta\bar{H}_f^0$ como $\Delta\bar{H}_f^L$ son @ 298.15 K

$$\bar{C}_p^0 = 7.701 + 4.595 \times 10^{-4}T + 2.521 \times 10^{-6}T^2 - 8.59 \times 10^{-10}T^3 \quad (A.2 - 2)$$

En unidades de $J/(mol K)$ queda de la siguiente forma:

$$\bar{C}_p^0 = 32.240 + 1.923 \times 10^{-3}T + 1.055 \times 10^{-5}T^2 - 3.6 \times 10^{-9}T^3 \quad (A.2 - 3)$$

$$\bar{C}_p^L = 276.37 - 2.09T + 8.13 \times 10^{-3}T^2 - 1.41 \times 10^{-5}T^3 + 9.37 \times 10^{-9}T^4 \quad (A.2 - 4)$$

Tabla A.2.4. Propiedades del peróxido de hidrógeno.

Propiedad	Unidad	Valor	Fuente
CAS #	**	7722-84-1	Green y Perry (2008)
Masa molar, M	g/mol	34.01	Green y Perry (2008)
Entalpía de formación de gas ideal, $\Delta\bar{H}_f^0$	cal/g	-956.38	P. A. Giguere
Entalpía de vaporización, $\Delta\bar{H}_v$	kJ/mol	48.5	NIST
Entalpía de formación estándar de líquido, $\Delta\bar{H}_f^L$	cal/g	-1320	P. A. Giguere
Temperatura de ebullición normal, T_b	°C	151.4	Green y Perry (2008)
Calor específico de gas ideal, \bar{C}_p^0	J/(mol K)	Ecuación (A.2 - 5)	NIST
Calor específico de líquido, \bar{C}_p^L	cal/(g K)	Ecuación (A.2 - 6)	P. A. Giguere

Tanto $\Delta\bar{H}_f^0$ como $\Delta\bar{H}_f^L$ son @ 298.15 K, y ΔH_v de 277 a 363 K

$$\bar{C}_p^0 = 34.25667 + 55.18445T - 35.15443T^2 + 9.08744T^3 - 0.422157/T^2 \quad (A.2 - 5)$$

$$\bar{C}_p^L = 0.6202 + 2 \times 10^{-5}T \quad (A.2 - 6)$$

$$\bar{C}_p^L = 88.29531 + 2.85 \times 10^{-3}T \quad [=] J/(mol K) \quad (A.2 - 7)$$

Tabla A.2.5. Propiedades del ácido metanoico (fórmico).

Propiedad	Unidad	Valor	Fuente
CAS #	**	64-18-6	Poling y col. (2001)
Masa molar, M	g/mol	46.026	Poling y col. (2001)
Entalpía de formación de gas ideal, $\Delta\bar{H}_f^0$	kJ/mol	-378.6	Poling y col. (2001)
Entalpía de vaporización @ T_b , $\Delta\bar{H}_v$	kJ/mol	22.69	Poling y col. (2001)
Entalpía de formación estándar de líquido, $\Delta\bar{H}_f^L$	kJ/mol	-425.09	NIST
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	374.04	Poling y col. (2001)
Calor específico de gas ideal, \bar{C}_p^0	J/(mol K)	Ecuación (A.2 - 8)	Poling y col. (2001)
Calor específico de líquido @ 298 K, \bar{C}_p^L	J/(mol K)	99.17	NIST

Tanto $\Delta\bar{H}_f^0$ como $\Delta\bar{H}_f^L$ son @ 298.15 K, y $\Delta\bar{H}_v$ de 277 a 363 K

$$\bar{C}_p^0 = 31.668 + 0.013T + 2.98 \times 10^{-4}T^2 - 3.67 \times 10^{-7}T^3 + 1.39 \times 10^{-10}T^4 \quad (A.2 - 8)$$

Tabla A.2.6. Propiedades del aceite de soya.

Propiedad	Unidad	Valor	Fuente
CAS #	**	8001-22-7	
Masa molar, M	g/mol	879.38	
Calor específico de líquido, \bar{C}_p^L	J/(mol K)	Ecuación (A.2 - 9)	Santacesaria y col. (2011)

$$\bar{C}_p^L = 1245.38 + 1.7588T \quad (A.2 - 9)$$

Tabla A.2.7. Propiedades del anhídrido ftálico.

Propiedad	Unidad	Valor	Fuente
CAS #	**	85-44-9	NIST
Masa molar, M	g/mol	148.1156	NIST
Entalpía de formación de gas ideal, $\Delta\bar{H}_f^0$	kJ/mol	-371.40	Green y Perry (2008)
Entalpía de fusión @ T_m , $\Delta\bar{H}_m$	kJ/mol	22.1	NIST
Entalpía de vaporización @ T_b , $\Delta\bar{H}_v$	kJ/mol	54.1	NIST
Entalpía de formación estándar de sólido, $\Delta\bar{H}_f^S$	kJ/mol	-460.37	NIST
Temperatura de fusión, T_m	K	404	NIST
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	557.2	NIST
Calor específico de sólido @ 298.15 K	J/(mol K)	160.0	NIST
Calor específico de gas ideal, \bar{C}_p^0	cal/(mol K)	Ecuación (A.2 – 10)	Reid y col. (1977)

Tanto ΔH_f^0 como ΔH_f^S son @ 298.15 K

$$\bar{C}_p^0 = -1.064 + 0.1562T - 1 \times 10^{-4}T^2 + 2.411 \times 10^{-8}T^3 \quad (\text{A.2 – 10})$$

$$\bar{C}_p^0 = -4.454 + 0.6539T - 4.2 \times 10^{-4}T^2 + 1 \times 10^{-7}T^3 \quad [=] \text{ J/(gmol K)} \quad (\text{A.2 – 11})$$

Tabla A.2.8. Propiedades del etilenglicol.

Propiedad	Unidad	Valor	Fuente
CAS #	**	107-21-1	NIST
Masa molar, M	g/mol	62.0678	NIST
Entalpía de formación de gas ideal, $\Delta\bar{H}_f^0$	kJ/mol	-394.4	NIST
Entalpía de vaporización @ T_b , $\Delta\bar{H}_v$	kJ/mol	65.2	NIST
Entalpía de formación estándar de líquido, $\Delta\bar{H}_f^L$	kJ/mol	-460	NIST
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	470.5	NIST
Calor específico de gas ideal, \bar{C}_p^0	cal/(mol K)	Ecuación (A.2 – 12)	Reid y col. (1977)
Calor específico de líquido @ 298 K, \bar{C}_p^L	J/(mol K)	149.8	NIST

Tanto $\Delta\bar{H}_f^0$ como $\Delta\bar{H}_f^L$ son @ 298.15 K

$$\bar{C}_p^0 = 8.526 + 0.05931T - 3.58 \times 10^{-5}T^2 + 7.19 \times 10^{-9}T^3 \quad (\text{A.2 – 12})$$

$$\bar{C}_p^0 = 35.69 + 0.2483T - 1.5 \times 10^{-4}T^2 + 3 \times 10^{-8}T^3 \quad [=] \text{ J/(gmol K)} \quad (\text{A.2 – 13})$$

Tabla A.2.9. Propiedades del dietilenglicol.

Propiedad	Unidad	Valor	Fuente
CAS #	**	111-46-6	NIST
Masa molar, M	g/mol	106.1204	NIST
Entalpía de formación de gas ideal, $\Delta\bar{H}_f^0$	kcal/mol	-136.5	Reid y col. (1977)
Entalpía de vaporización @ T_b , $\Delta\bar{H}_v$	kJ/mol	66.9	NIST
Entalpía de formación estándar de líquido, $\Delta\bar{H}_f^L$	kJ/mol	-628.5	NIST
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	519	NIST
Calor específico de gas ideal, \bar{C}_p^0	cal/(mol K)	Ecuación (A.2 – 14)	Reid y col. (1977)
Calor específico de líquido @ 298 K, \bar{C}_p^L	J/(mol K)	243.9	NIST

Tanto $\Delta\bar{H}_f^0$ como $\Delta\bar{H}_f^L$ son @ 298.15 K

$$\bar{C}_p^0 = 17.45 + 0.08266T - 3.51 \times 10^{-5}T^2 + 4.41 \times 10^{-9}T^3 \quad (A.2 - 14)$$

$$\bar{C}_p^0 = 73.05 + 0.346T - 1.5 \times 10^{-4}T^2 + 1.85 \times 10^{-8}T^3 \quad [=] J/(gmol K) \quad (A.2 - 15)$$

Tabla A.2.10. Propiedades del trietilenglicol.

Propiedad	Unidad	Valor	Fuente
CAS #	**	112-27-6	NIST
Masa molar, M	g/mol	150.173	NIST
Entalpía de vaporización @ T_b , $\Delta\bar{H}_v$	kJ/mol	72.2	NIST
Entalpía de formación estándar de líquido, $\Delta\bar{H}_f^L$	kJ/mol	-804.2	NIST
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	540	NIST
Calor específico de líquido @ 298 K, \bar{C}_p^L	J/(mol K)	337.9	NIST

$\Delta\bar{H}_f^L$ es @ 298.15 K

Tabla A.2.11. Propiedades de sustancias varias.

Sustancia	Propiedades			
	Fórmula molecular	Masa molar	$\Delta\bar{H}_f^s$ @ 25 °C kJ/kmol	\bar{C}_p J/(mol K)
Hidróxido de sodio	$NaOH_{(s)}$	40.0	-425,930	58.604
Formiato de sodio	$NaHCOO$	68.01	-648,955.6	87.68
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	142.04	-1,387,560	128.2
Ácido sulfúrico	$H_2SO_{4(l)}$	98.08	-811,300	137.62
Agua	$H_2O_{(l)}$	18.015	-285,830	75.321

Tabla A.2.12. Fórmulas moleculares y masas molares.

Sustancia	Fórmula molecular	Masa molar	Sustancia	Fórmula molecular	Masa molar
2 – etilhexanol	$C_8H_{18}O$	130.2279	Compuestos intermedios: Resina poliéster		
Ácido tereftálico	$C_8H_6O_4$	166.1308	AFMEG	$C_{10}H_{10}O_5$	210.185
Tereftalato de dioctilo	$C_{24}H_{38}O_4$	390.564	AFDEG	$C_{12}H_{14}O_6$	254.238
Agua	H_2O	18.015	AFTEG	$C_{14}H_{18}O_7$	298.291
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	34.01	Productos: Resina poliéster		
Ácido fórmico	CH_2O_2	46.026	ATFMEG	$C_{12}H_{14}O_6$	254.238
Aceite de soya	$C_{57}H_{98}O_6$	879.38	ATFDEG	$C_{16}H_{22}O_8$	342.344
Aceite de soya Epoxidado	$C_{57}H_{98}O_{12}$	950.45	ATFTEG	$C_{20}H_{30}O_{10}$	430.45
Anhídrido ftálico	$C_8H_4O_3$	148.1156	AFMEG- MEG	$C_{12}H_{14}O_6$	254.238
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	62.0678	AFDEG-DEG	$C_{16}H_{22}O_8$	342.344
Dietilenglicol	$C_4H_{10}O_3$	106.1204	AFTEG-TEG	$C_{20}H_{30}O_{10}$	430.45
Trietilenglicol	$C_6H_{14}O_4$	150.173			