

20
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"**

**ANALISIS EXERGICO DE LA SECCION DE CARGA
DE UNA PLANTA HIDRODESULFURADORA
DE DIESEL**

**TESIS MANCOMUNADA
PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
SALVADOR LOPEZ HUITRON
JORGE TAMAYO OCHOA**

**U N A M
P R O
Z A R A G O Z A**



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES *ZARAGOZA*

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OF/IQ/JU/082/049/95


SALVADOR LOPEZ HUITRON Y
TAMAYO OCHOA JORGE,
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, les comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: DR. SERGIO TREJO MARTINEZ
VOCAL: DR. RICARDO RIVERO RODRIGUEZ
SECRETARIO: ING. CELESTINO MONTIEL MALDONADO
SUPLENTE: ING. SALVADOR GALLEGOS RAMALES
SUPLENTE: M. en C. ROBERTO MENDOZA SERNA

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 23 de octubre de 1995


ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

IRM



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

SOLICITUD DE REGISTRO DE TESIS PROFESIONAL

NOMBRE DEL ALUMNO: TAMAYO OCHOA JORGE MANCOMUNADA CON

LOPEZ HUITRON SALVADOR

No DE CUENTA: 8420929 4

TEMA PROPUESTO: "ANALISIS EXERGICO DE LA SECCION DE CARGA DE UNA

PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL PESADO".

DIRECTOR DE LA TESIS: DR. RICARDO RIVERO RODRIGUEZ

FIRMA: [Firma manuscrita]

ESCUELA O FACULTAD DE ADSCRIPCION DEL DIRECTOR: _____

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

Mexico, D.F., 7 DE DICIEMBRE DE 1994.

Vc.

[Firma manuscrita]
I.Q. JOSÉ BENJAMÍN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA



ANEXOS:

- 1.- Protocolo en base al Reglamento de Exámenes Profesionales.
- 2.- Curriculum Vitae del Director de la tesis en el caso de no ser docente de la U.N.A.M.

NOTA: Una vez aprobado y registrado el tema, NO se podrá modificar el contenido.

c.c.p. Jefe de la Carrera de Ingeniería Química.
c.c.p. Servicios Escolares.



AGRADECIMIENTOS

**CON AGRADECIMIENTO POR SU TIEMPO, Y CONOCIMIENTO
BRINDADO PARA EL DESARROLLO DE ESTA TESIS,**

- **DR. RICARDO RIVERO RODRIGUEZ**

**POR SUS RECOMENDACIONES QUE PERMITIERON TERMINAR ESTA TESIS.
NUESTRO AGRADECIMIENTO.**

- **DR. SERGIO TREJO MARTINEZ**
- **ING. CELESTINO MONTIEL MALDONADO**
- **ING. SALVADOR GALLEGOS RAMALES**
- **M. EN C. ROBERTO MENDOZA SERNA**

SALVADOR LOPEZ HUITRON

JORGE TAMAYO OCHOA



AGRADECIMIENTOS

CON SU EJEMPLO DE SACRIFICIO, TESÓN Y ESFUERZO INCULCARON EN MI EL AMOR Y LA RESPONSABILIDAD PARA SEGUIR ADELANTE EN EL ARDUO CAMINO DE DESARROLLARME COMO UN PROFESIONISTA Y COMO UN MEJOR SER HUMANO.

- **MARIA DEL REFUGIO OCHOA VAZQUEZ**
- **JORGE TAMAYO ESTRADA**

ASI COMO A MI HERMANA

- **GUADALUPE TAMAYO OCHOA**

TAMBIEN AGRADEZCO EL APOYO, CONFIANZA Y CARIÑO QUE DEPOSITARON EN MI TODA MI FAMILIA: PRIMOS, TIOS Y MIS ABUELOS, GRACIAS A TODOS.

JORGE TAMAYO OCHOA



AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES PORQUE CON SUS ENSEÑANZAS ME HAN PERMITIDO PENSAR LIBREMENTE, POR SU APOYO Y COMPRESION EN LOS MOMENTOS MÁS DIFÍCILES DE MI VIDA, MIL GRACIAS MAMA Y PAPA, DIOS LOS BENDIGA Y CONSERVE.

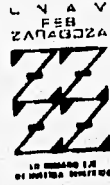
**SR. CIRILO LOPEZ TORRES
SRA. CARMEN HUITRÓN PEREZ**

ESPERANDO SER UN EJEMPLO PARA LOS MENORES Y UNA SATISFACCION PARA LOS MAYORES GRACIAS A MIS HERMANOS

- **LIDIA**
- **ALFONSO**
- **ISMAEL**
- **EDUARDO.**
- **JOSE ANTONIO**
- **SELENE ELENA**
- **BEJAMIN (QUE ESTE TRABAJO SEA UN MOTIVO DE INQUIETUD PARA SUPERARTE)**
- **MARIA EUGENIA**

EN FIN A ESTA GRAN FAMILIA DEBO CUALQUIER LOGRO, LA CUAL CON SU CARIÑO COMPRESION ME HAN MOTIVADO SIEMPRE.

SALVADOR LOPEZ HUITRON



DEDICATORIA

A MA. DEL ROCIO AYVAR VARGAS

**QUE CONFORMA EL PRESENTE Y FUTURO MAS BELLO, IMPULSANDO MI
SER CON EL FIRME ALICIENTE PARA SER MEJOR.**

JORGE TAMAYO OCHOA



AGRADECIMIENTOS

**CON UN PROFUNDO AGRADECIMIENTO Y CARIÑO A QUIEN CON SU
TESON, OPTIMISMO Y AMOR HAN LOGRADO INTENSIFICAR LOS
ANHELOS DE SUPERACION.**

**GRACIAS POR TU APOYO Y COMPRESION PARA LA CONCLUSION DE ESTE
TRABAJO DE TESIS.**

ING. GUADALUPE MARTINEZ MARTINEZ

**QUE DIOS DECIDA QUE SEGUIR BRINDARNOS LA BENDICION DE
COMPRENDERNOS COMO HASTA EL MOMENTO.**

P.D. T.A.

SALVADOR LOPEZ HUITRON



AGRADECIMIENTOS

CON UN MUY ESPECIAL RECUERDO PARA AQUELLAS PERSONAS, QUE
AUN CUANDO NO ESTAN PRESENTES FISICAMENTE, SIGUEN EN
NUESTROS CORAZONES. DESCANSEN EN PAZ.

SALVADOR HUITRON
LIDIA PEREZ
ELVIRA HUITRON

A QUIENES SIGUEN SIENDO UN MOTIVO DE RESPETO Y EJEMPLO... A
MIS TIAS A QUIENES TANTO QUIERO Y RESPETO

- CONCEPCION HUITRON
- ELENA HUITRON
- A TODA MI FAMILIA: TIOS, PRIMOS, SOBRINOS, ETC.

SALVADOR LOPEZ HUITRON



DEDICATORIA

A AGUSTIN LORENZO HERNANDEZ ZAREÑANA (†)

**MI ADMIRACION POR TU EJEMPLO DE LUCHA Y TESON PARA SEGUIR
ENTRE NOSOTROS UN POCO MAS DE TIEMPO, AUNQUE FISICAMENTE
NO ESTAS CON NOSOTROS GRACIAS A TU EJEMPLO ESTE TRABAJO
FUE TERMINADO, MIL GRACIAS.**

JORGE TAMAYO OCHOA



AGRADECIMIENTOS

EL MAS SINCERO AGRADECIMIENTO A TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE DIRECTA O INDIRECTAMENTE HAN HECHO POSIBLE EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO AL BRIDARNOS SU APOYO.

CON UN ESPECIAL AFECTO A LOS SEÑORES:

ROBERTO MARTINEZ
CRISTINA MARTINEZ
Y SU MUY AMIGABLE FAMILIA, GRACIAS.

SALVADOR LOPEZ HUITRON

**ANALISIS EXERGICO
DE LA SECCION DE CARGA DE UNA PLANTA
HIDRODESULFURADORA DE DIESEL PESADO**

Tened en mente que las cosas maravillosas que se aprenden en las escuelas son el trabajo de muchas generaciones, producidas por el esfuerzo entusiasta y la labor infinita en todos los países del orbe. Todo esto se pone en nuestras manos como herencia para que la recibáis, la aumentéis y, un día, con toda nuestra fe, la transmitáis a vuestra descendencia. Esta es la forma en que nosotros los mortales logramos la inmortalidad en las cosas permanentes que creamos en común.

Albert Einstein.

CONTENIDO

RESUMEN.iv

INTRODUCCION.v

NOTACION.vii

CAPITULO 1: GENERALIDADES.

1.1 REFLEXION SOBRE LA NECESIDAD DEL AHORRO DE ENERGIA1

1.2 CAMINOS A EXPLORAR2

1.3 INDUSTRIA Y ENERGIA4

CAPITULO 2: FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS.

2.1 LEY CERO DE LA TERMODINAMICA6

2.2 PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA6

2.3 SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA8

2.4 REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD11

2.5 POTENCIAL QUIMICO12

CAPITULO 3: EL CONCEPTO DE EXERGIA.

| | |
|--|----|
| 3.1 CLASIFICACION DE LAS FORMAS DE ENERGIA | 16 |
| 3.2 ANTECEDENTES DE LA EXERGIA | 20 |
| 3.3 EXERGIA | 22 |
| 3.4 CONCEPTOS DE EXERGIA PARA EL ANALISIS DE UNA REGION DE CONTROL | 22 |
| 3.5 COMPONENTES DE LA EXERGIA | 25 |
| 3.6 EXERGIA FISICA | 27 |
| 3.7 EXERGIA QUIMICA | 29 |
| 3.8 METODO DE EXERGIA | 33 |

CAPITULO 4: TOPOLOGIA DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACION DE DIESEL PESADO.

| | |
|--|----|
| 4.1. DESCRIPCION DEL PROCESO | 39 |
| 4.2 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO | 46 |

CAPITULO 5: ANALISIS EXERGICO DE LA SECCION DE CARGA DE UNA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL PESADO.

| | |
|---|----|
| 5.1 INTRODUCCION | 49 |
| 5.2 ALGUNAS EVALUACIONES PRELIMINARES AL ANALISIS EXERGICO | 50 |
| 5.3 CALCULO DE LA EXERGIA FISICA | 61 |
| 5.4 CALCULO DE LA EXERGIA QUIMICA | 62 |
| 5.5 APLICACION DEL METODO DE EXERGIA | 65 |
| 5.6 DIAGRAMA DE GRASSMAN | 79 |
| 5.7 PERDIDAS DE EXERGIA POR GRUPO DE EQUIPOS | 81 |
| 5.8 PROPUESTAS DE MODIFICACION DEL PROCESO Y/O EQUIPOS TENDIENTES A MEJORAR LA EFECTIVIDAD EXERGICA | 85 |

CONCLUSIONES.

| | |
|------------------------------|-----|
| CONCLUSIONES GENERALES | 111 |
|------------------------------|-----|

APENDICES.

| | |
|---|-----|
| A: CONCEPTOS TERMODINAMICOS BASICOS | 113 |
| B: EXERGIA QUIMICA | 135 |
| C: PODER CALORIFICO | 154 |
| D: PROCESOS DE COMBUSTION | 159 |
| E: SIMULACION DE BOMBAS | 165 |

BIBLIOGRAFIA.

| | |
|------------------------------|-----|
| BIBLIOGRAFIA | 172 |
| BIBLIOGRAFIA ADICIONAL | 174 |

RESUMEN

Una de las principales aplicaciones de la Ingeniería Termodinámica es el estudio de la eficiencia de los procesos. En general los balances convencionales de energía no proporcionan información acerca de las pérdidas internas de energía, ya que están basados únicamente en la primera ley de la termodinámica. Sin embargo la termodinámica contempla más principios para un análisis más realista y eficiente.

El método de exergía supera las anteriores limitaciones, ya que es una manera sistemática de aplicar los principios de la primera y segunda leyes de la termodinámica.

La exergía de un sistema es una medida de la calidad de la energía que contiene, y de su alejamiento con respecto al medio que lo rodea.

La aplicación del método de exergía indica claramente la localización de la degradación de la energía, y por lo tanto, puede conducirnos a proponer medidas que ayuden a incrementar la eficiencia. Dicho de otra manera, podemos cuantificar la calidad de la energía, por ejemplo:

para una temperatura de referencia de 25°C ,

1 Joule de calor a $500^{\circ}\text{C} \approx 0.614$ Joules de trabajo

y

1 Joule de calor a $50^{\circ}\text{C} \approx 0.077$ Joules de trabajo

Analizando estos datos podemos darnos cuenta del alcance potencial que tiene la aplicación del método de exergía y de los beneficios que se pueden obtener con el consecuente ahorro de energía.

La aplicación de análisis exérgicos complementados con consideraciones de mercado y de toxicidad, tenderá entonces hacia la optimización integral de procesos industriales

En este trabajo el objetivo primordial es mostrar que se puede aumentar la eficiencia energética de la sección de carga y reacción de una planta Hidrodesulfuradora de Diesel pesado mediante la aplicación del método de exergía, en comparación con un balance convencional de entalpía.

De los resultados obtenidos en este trabajo podemos concluir que sólo a partir del método de exergía se pueden determinar las pérdidas por irreversibilidades inherentes de los procesos involucrados, localizando así qué equipos son susceptibles de mejoras en su eficiencia energética y que dichas irreversibilidades no son contempladas en un análisis convencional de primera ley.

INTRODUCCION

Durante los últimos años se han venido gestando importantes cambios en los patrones de consumo de energía en los países industrializados, lo cual ha provocado una modificación en la relación existente entre el consumo de energía y el crecimiento económico. El origen de este fenómeno indudablemente se encuentra en las crisis petroleras que tuvieron lugar durante la década de los setentas. La fuerte dependencia en el consumo de petróleo (y sus derivados) de sus aparatos productivos y la necesidad de importar la mayoría de sus requerimientos se reflejaron en una sustancial erogación de recursos financieros que implican una importante restricción a sus crecimientos económicos.

El interés en la conservación de la energía y la necesidad de reducir los costos de la energía, implica el diseño de sistemas energéticos mejores. Para maximizar el uso de las fuentes de energía de alta calidad, los sistemas deberán ser más integrados, tendiendo hacia los sistemas combinados para aumentar la eficiencia. Las pérdidas de energía por irreversibilidad en estos sistemas serán determinadas de forma más precisa representando los criterios de diseño y operación.

El análisis de exergía es una aplicación sistemática de la leyes fundamentales de la termodinámica (en particular de la segunda) para el análisis y optimización energética de procesos y sistemas industriales. Constituye una herramienta valiosa que permite considerar la calidad de la energía y determinar los puntos críticos en un sistema en los que puede obtenerse una mejora energética.

La exergía es una función de estado termodinámica que proporciona una medida del trabajo disponible en un fluido o masa, como resultado de su condición de no equilibrio relativa a una condición de referencia.

En este trabajo la aplicación de esta metodología esta dirigida a la sección de carga y reacción de una planta Hidrodesulfuradora de diesel. La razón por la cual se eligió esta sección es porque las mayores pérdidas de exergía, ocurren en dicha sección, debiéndose primordialmente a la gran cantidad de energía que involucra el proceso de combustión en el calentador de carga.

En el capítulo uno, denominado Generalidades se presenta un panorama general del uso y ahorro de la energía en la industria, con el fin de tener una idea más clara de la importancia del ahorro de la energía.

En el capítulo dos, se incluyen algunos conceptos termodinámicos básicos para la comprensión y desarrollo de las ecuaciones fundamentales que conducen al concepto de exergía.

En el capítulo tres, se presenta el concepto de exergía, y es aquí donde recae nuestra mayor atención para el subsecuente análisis exérgico de la sección mencionada. Se presenta primeramente una clasificación de las formas de energía; en seguida se define el concepto de exergía, antecedido por un breve análisis del origen de esta propiedad termodinámica a través del tiempo. Después se presentan los componentes de la exergía poniendo especial atención al físico y químico, ya que son estos los que representan las cantidades más importantes de exergía en este análisis. Finalmente en este capítulo se incluye El Método de Exergía, soporte de este trabajo.

En el capítulo cuatro, básicamente se describe el proceso de hidrodesulfuración y se presenta el diagrama de flujo de proceso para la sección en la cual se concentrará el análisis.

En el capítulo cinco se encuentra la parte más representativa del presente trabajo, ya que es aquí donde se pueden observar los resultados que se obtuvieron al aplicar el análisis de exergía a una sección del proceso de hidrodesulfuración. También es donde en base a los resultados de Efectividad Exérgica y Potencial de Mejoramiento se localizan los equipos susceptibles de aumentar su eficiencia, consiguiendo con esto el aumento de la eficiencia global de la sección.

Cabe mencionar que durante el análisis exérgico se encuentran numerosos balances de entalpia y entropía los cuales han sido desarrollados con ayuda de un Simulador de Procesos, (SIMPROC desarrollado en el ISEP*).

Posteriormente, se presentan las conclusiones más importantes de dichos resultados.

Finalmente se presentan cinco apéndices, que sirven como apoyo, consulta y alternativa a distintos cálculos exérgicos. Entre los cuales se encuentra un resumen del trabajo de Rodríguez¹⁸ para el cálculo de la exergía química de mezclas.

NOTACION

| | |
|-------------|--|
| a | Coficiente Estequiométrico de A . |
| A | Constante para la Ec. 5.5, Area. |
| API | Grados API . |
| b | Coficiente Estequiométrico de B . |
| B | Constante para la Ec. 5.5. |
| C | Constante para la Ec. 5.5. |
| C_p | Capacidad Calorífica a $P = cte$. |
| \bar{C}_p | Capacidad Calorífica Promedio a $P = cte$. |
| D | Constante para la Ec. 5.5. |
| E_c | Energía Cinética. |
| E_d | Energía Desechada. |
| E_{fect} | Efectividad Exérgica. |
| E_{fl} | Perdidas por Efluentes. |
| E_p | Energía Primaria. |
| E_P | Energía Potencial. |
| Ex, e | Exérgia, Exérgia Específica. |
| Ex_C, e_C | Exérgia Cinética, Exérgia Cinética Específica. |
| Ex_D, e_D | Exérgia Concentracional, Exérgia Concentracional Específica. |
| Ex_F, e_F | Exérgia Física, Exérgia Física Específica. |
| Ex_G | Definida por la Ec. C.5. |
| Ex_I, e_I | Exérgia Inercial, Exérgia Inercial Específica. |
| Ex_M, e_M | Exérgia Mecánica, Exérgia Mecánica Específica. |
| Ex_P, e_P | Exérgia Potencial, Exérgia Potencial Específica. |
| Ex_Q, e_Q | Exérgia Química, Exérgia Química Específica. |
| Ex^Q | Exérgia del Calor. |

| | |
|-------------|--|
| Ex_T, e_T | Exergia térmica, Exergia Térmica Específica. |
| E_u | Energía útil. |
| F | Flujo de Combustible. |
| G, g | Energía de Gibbs, Energía Específica de Gibbs. |
| g | Aceleración de la Gravedad. |
| g_c | Factor de Conversión Gravitacional. |
| Gr | Gravedad Específica. |
| H, h | Entalpia, Entalpia Específica. |
| I, i | Irreversibilidad debido a Perdida de Calor. |
| I_{rr} | Perdidas por Irreversibilidades. |
| K | Constante de Watson. |
| K_p | Constante de Equilibrio. |
| l | Coefficiente Estequiométrico de L . |
| m | Masa, Coeficiente Estequiométrico de M . |
| $MLDT$ | Media Logarítmica Diferencial de Temperatura. |
| n | Número de Moles. |
| N | Masa Molar. |
| N_v | Masa Molar Combinada. |
| P | Presión. |
| P_{00} | Presión Parcial de un Gas con referencia a la Presión Atmosférica. |
| PCI | Poder Calorífico Inferior. |
| PCI_d | Poder Calorífico Inferior del Combustible Seco. |
| PCI_w | Poder Calorífico Inferior del Combustible Humedo. |
| PM | Peso Molecular. |
| PTM | Potencial Termodinámico de Mejoramiento. |
| Q, q | Calor, Calor Específico. |
| Q_0 | Calor Transferido al Ambiente. |
| R | Constante Universal de los Gases. |
| S, s | Entropía, Entropía Específica. |
| T | Temperatura. |
| T_B | Temperatura de Ebullición. |
| U, u | Energía Interna, Energía Interna Específica. |
| V, v | Volumen, Volumen Específico. |
| v | Velocidad. |
| W | Trabajo. |
| W_c | Trabajo de Descarga fuera del Volumen de Control. |
| W_f, w_f | Trabajo de Flecha, Trabajo de Flecha Específico. |
| X | Fracción Molar. |
| x_w | Fracción Molar del Vapor de Agua. |
| z | Altura sobre un nivel de referencia. |

SUBINDICES

| | |
|--------------|--|
| <i>0</i> | Estado Muerto. |
| <i>a</i> | Aire Seco. |
| <i>A, B</i> | Reactivos. |
| <i>comb.</i> | Combustión. |
| <i>C.V.</i> | Cruza el Volumen de Control. |
| <i>e</i> | Entrando. |
| <i>G</i> | Gases descargados a la Atmósfera. |
| <i>i</i> | <i>i</i> -ésimo Componente. |
| <i>id</i> | Ideal. |
| <i>j</i> | <i>j</i> -ésimo Componente. |
| <i>K</i> | Productos de Combustión. |
| <i>liq</i> | Líquido. |
| <i>L, M</i> | Productos. |
| <i>m</i> | Principal. |
| <i>MAX</i> | Máximo. |
| <i>MEZ</i> | Mezcla. |
| <i>NET</i> | Neto. |
| <i>RC</i> | Región de Control. |
| <i>REV</i> | Reversible. |
| <i>P</i> | Productos. |
| <i>r</i> | <i>r</i> -ésimo Depósito de Energía Térmica. |
| <i>R</i> | Reactivos. |
| <i>S.H.</i> | Salida. |
| <i>S.H.</i> | Saturación. |
| <i>SC</i> | Superficie de Control. |
| <i>SG</i> | Salida de Gases. |
| <i>s</i> | Entropía. |
| <i>T</i> | Total. |
| <i>w</i> | Proporción de Humedad. |
| <i>ZC</i> | Zona de Convección. |

SUPERINDICES

| | |
|----------|----------------------------|
| <i>0</i> | Estado Ambiental Estándar. |
|----------|----------------------------|

LETRAS GRIEGAS

| | |
|----------|---|
| β | Función Exergía Específica ($h - T_0s$) |
| γ | Coefficiente de Actividad |
| η | Eficiencia |
| Π | Producción Entropica |
| θ | Eficiencia o Factor de Carnot. Temperatura de Carnot. |

| | |
|----------|------------------------------------|
| μ | Potencial Químico. |
| δ | Densidad Relativa. |
| ρ | Densidad. |
| ω | Definido por las Ecs. B.25 y B.26. |

ABREVIATURAS

| | |
|----------------|--|
| <i>ASPEN</i> | Advanced System For Process Engineering. |
| <i>CAFD</i> | Calor A Fuego Directo. |
| <i>DME</i> | Depósito de Materia Entrante. |
| <i>DMS</i> | Depósito de Materia Saliente. |
| <i>DET</i> | Depósito de Energía Térmica. |
| <i>DEM</i> | Depósito de Energía Mecánica. |
| <i>DFP</i> | Diagrama de Flujo de Proceso. |
| <i>HDD</i> | Hidrosulfuración de Diesel Pesado. |
| <i>IMP</i> | Instituto Mexicano del Petróleo. |
| <i>L.B.</i> | Límite de Baterías. |
| <i>NC</i> | Normalmente Cerrada. |
| <i>NBP</i> | Punto Normal de Ebullición. |
| <i>S</i> | Entropía Constante. |
| <i>SIPA</i> | Sistema Precalentamiento de Aire. |
| <i>SIMPROC</i> | Simulador General de Procesos del Instituto Mexicano del Petróleo. |
| <i>T</i> | Temperatura Constante. |
| <i>TB</i> | Temperatura de Ebullición. |
| <i>V</i> | Volumen Constante. |

OTROS

| | |
|----------|--|
| d | Cambio Infinitesimal en una Propiedad. |
| δ | Cantidad Infinitesimal de Transferencia por algún mecanismo. |
| \sim | Cantidad Molar. |
| Σ | Suma |
| Δ | Diferencia de alguna Propiedad o Variable. |
| $-$ | Promedio. |
| \int | Integral. |

GENERALIDADES

1.1 REFLEXIÓN SOBRE LA NECESIDAD DEL AHORRO DE ENERGÍA.¹

*A veces se puede preguntar ¿Cuánta energía se consumirá en el mundo dentro de 10 años? ¿y dentro de 100? Las predicciones que se han hecho varían bastante, pero todas ellas indican que el consumo de energía será cada vez mayor, y que está llegando a niveles muy considerables. La combinación del aumento del consumo per capita y del crecimiento de la población conduce a consumos de energía que empujamos nuestras capacidades para producirla. Si estas predicciones resultan ciertas, el desarrollo económico de fuentes de energía y el diseño de nuevos tipos de instalaciones para la generación de energía harán que los ingenieros sigan teniendo un papel preponderante en nuestra tecnología.

Otro de los aspectos importantes de la producción de energía es su relación con el medio ambiente. La generación de energía por combustión o mediante fisión nuclear va siempre acompañada de alguna forma de contaminación ambiental. Las plantas de energía que utilizan combustibles fósiles o nucleares tienen un cierto impacto sobre la tierra, el agua y el aire durante la producción, procesamiento, uso y eliminación de los productos de la obtención de energía.

Para lograr la transformación de los recursos naturales en una forma de energía que sea efectiva y económica para satisfacer las necesidades del ser humano, así como para aprovechar dicha energía en forma apropiada, es necesario comprender los principios básicos de la generación, usos y transformación de la energía en sus diferentes formas.*

¹ Merritt B. D., 1982.

1.2 CAMINOS A EXPLORAR.²

*Como se aprecia en la Fig. 1.1, el conjunto de todas las industrias puede ser considerado como una "caja negra" con una entrada, la fuente de energía primaria, y dos salidas, una de energía útil a los seres humanos y otra de energía desechada al ambiente.

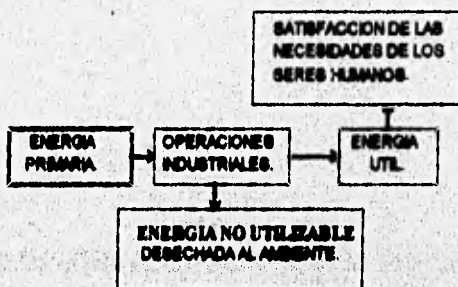


FIGURA 1.1. BALANCE DE ENERGÍA²

El principio global de conservación de la energía se expresa de la manera siguiente:

$$\text{ENERGÍA PRIMARIA} = \text{ENERGÍA ÚTIL} + \text{ENERGÍA DESECHADA}$$

$$E_p = E_u + E_d$$

$$2 = 1 + 1$$

Para disminuir el consumo de energía primaria fósil, existen por tanto tres caminos a explorar:

- 1.- Disminuir E_u : disminuir las "necesidades" energéticas de los seres humanos.
- 2.- Reemplazar E_p : sustituir la energía primaria por las fuentes alternativas, como la energía solar renovable, la energía geotérmica, la energía nuclear de fusión, etc.

² Shanon, B., 1966.

3.- Disminuir *lit.* para una *lit* dada disminuir la energía desechada mediante un incremento en el "rendimiento" de conversión de energía primaria en energía útil en las industrias. En relación a la primera opción es necesario convencer al ser humano de que puede obtener las mismas satisfacciones, el mismo bienestar, utilizando menos bienes materiales, o al menos utilizando bienes y servicios que consuman menos energía. Este es un problema psico-sociológico o aún socio-político, que vas más allá de consideraciones puramente técnicas o científicas. Debe tenerse presente que los ingenieros tienen como misión ayudar a los políticos a tomar decisiones aportándoles toda la información necesaria con respecto a las formas en que la sociedad utiliza la energía.

Consecuentemente sería ilógico pensar que todas aquellas actividades que consumen energía y que tienen que ver con el nivel de vida, como son la alimentación refinada, el vestido, el transporte de personas, las comunicaciones, el arte, las diversiones, etc., pudieran reducir su consumo de energía. A lo más es de esperarse que los requerimientos crezcan de manera menos rápida que en el pasado, pero la cantidad de energía que el ser humano considera necesaria para su bienestar material no disminuirá sino todo lo contrario.

Por lo tanto, el primer camino a explotar no permitirá ciertamente resolver la crisis petrolera.

La segunda opción consiste en utilizar fuentes alternas de energía primaria que sustituyan la energía solar fósil. En la Tabla 1.1 se presentan las grandes fuentes de energía y las formas primarias en que se manifiestan.

| TABLA 1.1 FUENTES Y FORMAS DE ENERGIA | |
|--|--|
| FUENTES DE ENERGIA | FORMAS PRIMARIAS |
| ENERGIA SOLAR FOSIL | PETROLIO, CARBON, GAS, ARENAS BITUMINOSAS |
| ENERGIA SOLAR RENOVABLE | ARENAS BITUMINOSAS |
| ENERGIA TERRESTRE | VIENTOS, MAREAS, MADERA, BIOMASA |
| ENERGIA NUCLEAR | FISION CON NEUTRONES LENTOS, FUSION, FISION CON NEUTRONES RAPIDOS |

Como se sabe, esta segunda opción podría resolver la crisis energética únicamente a largo plazo. El resolver a corto plazo siguiendo este camino esta lejos de ser técnicamente posible y aún más lejos de ser económicamente rentable.

La tercera y última opción para resolver la crisis energética es aumentar el rendimiento energético de las industrias. Este ha sido desde siempre uno de los objetivos técnico-científicos de los ingenieros y de los investigadores industriales. El asunto adquirió una mayor importancia a partir de 1973, pero los objetivos han seguido siendo los mismos. Se ha demostrado que es posible ahorrar de un 5 a un 10% de energía en las plantas industriales mediante una lucha seria e incesante contra el desperdicio. En la mayoría de los casos se trata de un simple cambio de actitud, de luchar contra la negligencia y el "ahí se va", sin que ello haya implicado una inversión económica suplementaria.

Sin embargo, para ir más allá, el esfuerzo es mucho mayor: generalmente es necesario instalar nuevos equipos, modificar los existentes o alterar los esquemas de procedimiento, lo cual implica una inversión adicional para el ahorro de energía que debe competir directamente con las inversiones productivas clásicas. Deben entonces realizarse optimizaciones técnico-económicas de la rentabilidad de todas las inversiones de la misma forma en que se optimizan todos los otros proyectos.

Es importante remarcar que de cualquier forma, estas medidas de ahorro de energía no podrán ir demasiado lejos. El rendimiento global de las industrias es del orden de 50% y puede esperarse un incremento hasta del 70 a 75%, pero es termodinámicamente imposible lograr un rendimiento de 100%.

Dicho de otra manera, por cada kWh de energía útil E_u , puede llegar a consumirse de 1.3 a 1.4 kWh de energía primaria E_p , en lugar de los 2 kWh que se consumen actualmente, es decir, lograr un ahorro del orden del 30 al 35% con respecto al consumo actual.

Algunos podrán pensar que este objetivo es muy modesto y a todas luces insuficiente para resolver la crisis petrolera. Por el contrario, es imprescindible estar bien conscientes del hecho de que este objetivo es ambicioso e indispensable, y de que no podrá lograrse sino mediante grandes esfuerzos."

1.3 INDUSTRIA Y ENERGÍA.²

"La industria es por definición el conjunto de las actividades humanas que parten de la explotación de los recursos naturales, pasan por sus transformaciones en diversos materiales, materias de consumo y objetos manufacturados, y concluyen con la satisfacción de las necesidades de la humanidad.

La explotación de los recursos naturales se realiza en las industrias mineras y en la agricultura. De ahí se obtienen las materias primas de base y las materias energéticas, ya sea minerales (metales, metaloides, uranio) u orgánicas (petróleo, carbón, madera, glúcidos, proteínas, lípidos, etc.).

Las industrias químicas y parquímicas (incluyendo a la agroindustria) tienen como finalidad la fabricación, a partir de esas materias de base, de toda una variedad de materias más elaboradas, que después se utilizan en las industrias mecánicas, eléctricas, electrónicas, textiles, alimenticias, etc., para fabricar objetos manufacturados.

Estos objetos son entonces retomados por las industrias de servicios que aseguran su transporte, distribución y almacenamiento hasta su utilización final por los seres humanos.

² Shure, E., 1986.

En la larga cadena de etapas de transformación de la materia, es siempre posible aislar mentalmente una "operación industrial", es decir, un sistema abierto, con flujos de entrada provenientes de operaciones anteriores y flujos de salida dirigidos a operaciones posteriores, como se muestra en la Fig. 1.2.

En esta cadena, cada operación industrial tiene como objetivo fabricar productos denominados "funcionales" en virtud de estar definidos por la función a la que están destinados.

De la operación industrial también se obtienen "subproductos", de los cuales una parte es desechada al ambiente (desechos materiales, energía degradada, etc.) y el resto es reutilizada ya sea en el sistema mismo o bien en algún otro sistema.

Los productos funcionales, llamados también "bienes y servicios" por los economistas, pueden ser de naturaleza material (medidos en kilogramos), de naturaleza energética (medidos en joules) o de naturaleza informacional (medidos en bits).

La transformación de materias primas en productos funcionales implica la aportación de energía y de información. La energía incluye tanto la suministrada por los vectores energéticos clásicos (electricidad, carbón, petróleo). La información incluye tanto los datos captados por los instrumentos de medición, variables fisicoquímicas, como la constituida por el conjunto de conocimientos científicos y tecnológicos, y el "saber-hacer" de los seres humanos (la materia gris de los "trabajadores intelectuales").

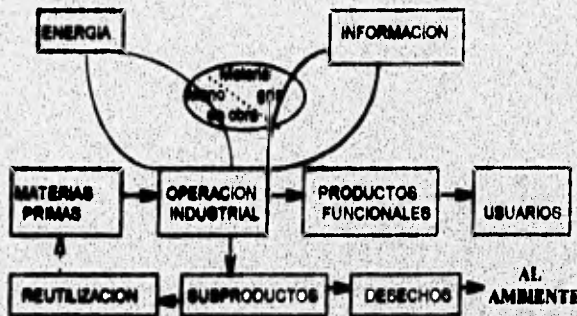


FIGURA 1.2. OPERACION INDUSTRIAL²

En realidad, cada producto funcional, y sobre todo cada producto manufacturado debe estar definido por su contenido material, su contenido energético y su contenido informacional (sin contar su contenido estético que también puede ser relevante).

Uno de los principales objetivos de la administración de energía es en la actualidad reducir los flujos de energía, de materias primas y de desperdicios en todo sistema, para lo cual es necesario aumentar los flujos de información al mismo."

² Shere, B., 1988.

FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS

2.1 LEY CERO DE LA TERMODINAMICA.⁵

"Esta ley, también conocida como el equilibrio térmico es la base de la medida de la temperatura. La importancia de esta ley para el concepto de temperatura no se logró establecer completamente hasta que otros aspectos de la termodinámica lograron un estado avanzado de desarrollo, de aquí su nombre peculiar, Ley Cero "Si dos sistemas A y B están en equilibrio con un sistema C cuando están en contacto térmico con C entonces estarán en equilibrio térmico entre sí". Esta Ley establece la base para la medición de la Temperatura."

2.2 PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA.⁵

"Se ha llegado al siguiente enunciado de la primera ley de la termodinámica, "La cantidad de energía es constante aunque adopte diferentes presentaciones"; cuando desaparece una forma de energía, surge otra simultáneamente con otra apariencia."

Al aplicar la primera ley a un proceso dado, la esfera de influencia del proceso se divide en dos partes: el Sistema y sus Alrededores.

El primero de refiere a la parte en la que ocurre el proceso; todo lo demás, que no está incluido en el sistema, constituye los alrededores.

⁵ Kestin, T. 4, 1965.

El sistema puede tener cualquier tamaño, según las condiciones particulares; sus fronteras pueden ser reales o imaginarias, rígidas o flexibles. Con frecuencia, un sistema está constituido por una sustancia simple; en otros casos puede ser muy complejo. En todo caso, las ecuaciones termodinámicas se escriben con referencia de un sistema bien definido, lo que permite enfocar la atención en el proceso particular de interés, así como en el equipo y en el material directamente relacionados con este proceso. Sin embargo, la primera ley se aplica al sistema y los alrededores, y no únicamente al sistema. En su forma básica la primera ley se expresa como:

$$\Delta(\text{energía del sistema}) + \Delta(\text{energía de los alrededores}) = 0 \quad (2.1)$$

En el sistema pueden ocurrir cambios en la energía interna, en la energía cinética y potenciales globales, o en las energías cinética y potencial de partes finitas de dicho sistema. Asimismo, el cambio de energía de los alrededores puede consistir en el aumento o disminución de varias formas de energía. En sentido termodinámico el calor y el trabajo se refieren a energías en tránsito a través de la frontera entre el sistema y los alrededores. Estas formas de energía jamás serán almacenadas, y es erróneo hablar de calor o trabajo contenidos en un cuerpo o sistema. La energía se almacena en sus formas cinética, potencial e interna, las cuales residen en objetos materiales y existen por la posición, configuración y movimiento de la materia. Las transformaciones de la energía de una forma a otra y su transferencia de un lugar a otro ocurren por los mecanismos de calor y trabajo.

Si la frontera del sistema no permite la transferencia de materia entre el sistema y los alrededores, se dice que el sistema es cerrado y su masa es necesariamente constante. Para estos sistemas, toda la energía que intercambian el sistema y los alrededores a través de las fronteras se transfiere como calor y trabajo. Por tanto, el camino total de energía de los alrededores iguala a la transferencia neta de energía de ellos o hacia ellos como calor y trabajo; entonces, el segundo término de la Ec. 2.1 se reemplaza por:

$$\Delta(\text{energía de los alrededores}) = Q - W \quad (2.2)$$

El primer término de la Ec. 2.1 puede ampliarse para mostrar los cambios de energía en diferentes formas. Si la masa del sistema es constante y sólo intervienen cambios en la energía interna cinética y potencial,

$$\Delta(\text{energía del sistema}) = \Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P \quad (2.3)$$

Con esas sustituciones, la Ec. 2.3 se transforma en:

$$\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P = Q - W \quad (2.4)$$

En palabras, la Ec. 2.4 establece que la energía total del sistema es igual al calor agregado al sistema menos el trabajo realizado por éste. Esta ecuación se aplica a los cambios que ocurren durante un cierto tiempo en sistemas cerrados. Con frecuencia, en estos sistemas los procesos no presentan cambios en la energía cinética y potencial externas sino solamente variaciones en la energía interna.

En este caso, la Ec. 2.4 se reduce a:

$$\Delta U = Q - W \quad (2.5)$$

2.3 SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA.⁵

"Postulado de Entropía: "Existe una propiedad extensiva de un sistema, llamada entropía, S. La entropía de un sistema aislado nunca puede decrecer"

$$(\Delta S)_{\text{AISL.}} \geq 0 \quad (2.6)$$

Donde la igualdad corresponde al caso ideal de un proceso reversible. Si el sistema bajo estudio no es un sistema aislado, es necesario considerar todos los sistemas participantes en el proceso tal que el nuevo sistema extendido, pueda denominarse como un sistema aislado. Considerando un sistema combinado, consistente en el sistema y sus alrededores, la Ec. 2.6 puede escribirse como:

$$(\Delta S)_{\text{SISTEMA}} + (\Delta S)_{\text{ALREDEDORES}} \geq 0 \quad (2.7)$$

Las implicaciones de la segunda ley son múltiples. La condición del incremento de entropía puede usarse para predecir qué procesos, reacciones químicas, transformaciones entre varios tipos de energía o direcciones de transferencia de calor y trabajo pueden o no ocurrir. Partiendo de la condición de que a un sistema de dos partes, en un estado de equilibrio, corresponde un máximo de entropía del sistema, puede demostrarse que la condición de equilibrio térmico, mecánico y químico corresponde respectivamente a una equivalencia de temperatura, presión y potencial químico. Además la segunda ley gobierna los límites de conversión de las diferentes formas de la energía, llevándonos al concepto de la Calidad de la Energía. A partir de una consideración de la naturaleza microscópica de la materia, a través de la aproximación estadística, la entropía puede mostrarse como una medida del azar microscópico y de la incertidumbre resultante acerca del estado microscópico.

⁵ Reiss, T. J: 1968.

Los procesos reales tienden a que la distribución de la energía cinética de las moléculas del sistema sea más aleatoria, haciendo que haya una menor proporción disponible de esta energía para convertirla en trabajo útil organizado. Por lo tanto, se puede decir que la entropía es una medida de la "no disponibilidad" de la energía interna.

La aplicación del postulado de entropía en un análisis de sistemas macroscópicos, requiere la evaluación cuantitativa de los cambios de entropía del sistema bajo consideración. Cuando el sistema consiste de una sustancia simple compresible, en un estado de equilibrio, pueden usarse dos propiedades independientes cualesquiera, para determinar una tercera propiedad, por tanto:

$$U = U(S, V) \quad (2.8)$$

U = Energía Interna

Expresando U en una forma de diferencial total:

$$dU = (\partial U / \partial S)_V dS + (\partial U / \partial V)_S dV \quad (2.9)$$

Definiendo la presión y temperatura termodinámicas:

$$T = (\partial U / \partial S)_V; \quad P = (\partial U / \partial V)_S \quad (2.10)$$

Sustituyendo la Ec. 2.10 en la Ec. 2.9, tenemos:

$$dU = T dS - P dV \quad (2.11)$$

De aquí obtenemos:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (2.12)$$

La ecuación anterior se conoce como la ecuación de Gibbs. Esta ecuación puede usarse para calcular los cambios de entropía de una sustancia simple compresible de composición invariable. Aunque las definiciones de la temperatura y presión termodinámicas dadas por las Ec. 2.10 pueden aparecer en un sistema que inicialmente no está en equilibrio, la igualdad de una propiedad dada por $(\partial U / \partial S)$ es esencial para el equilibrio térmico del sistema. Similarmente $(\partial U / \partial V)$ gobierna el equilibrio mecánico. Estas consideraciones solas no son suficientes para dar la definición de la temperatura y la presión termodinámicas en la forma descrita anteriormente.

Los procesos reales tienden a que la distribución de la energía cinética de las moléculas del sistema sea más aleatoria, haciendo que haya una menor proporción disponible de esta energía para convertirla en trabajo útil organizado. Por lo tanto, se puede decir que la entropía es una medida de la "no disponibilidad" de la energía interna.

La aplicación del postulado de entropía en un análisis de sistemas macroscópicos, requiere la evaluación cuantitativa de los cambios de entropía del sistema bajo consideración. Cuando el sistema consiste de una sustancia simple compresible, en un estado de equilibrio, pueden usarse dos propiedades independientes cualesquiera, para determinar una tercera propiedad, por tanto:

$$U = U(S, V) \quad (2.8)$$

$U =$ Energía Interna

Expresando U en una forma de diferencial total:

$$dU = (\partial U / \partial S)_V dS + (\partial U / \partial V)_S dV \quad (2.9)$$

Definiendo la presión y temperatura termodinámica:

$$T = (\partial U / \partial S)_V; \quad P = -(\partial U / \partial V)_S \quad (2.10)$$

Sustituyendo la Ec. 2.10 en la Ec. 2.9, tenemos:

$$dU = T dS - P dV \quad (2.11)$$

De aquí obtenemos:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (2.12)$$

La ecuación anterior se conoce como la ecuación de Gibbs. Esta ecuación puede usarse para calcular los cambios de entropía de una sustancia simple compresible de composición invariable. Aunque las definiciones de la temperatura y presión termodinámicas dadas por las Ec. 2.10 pueden aplicarse en un sistema que inicialmente no esté en equilibrio, la igualdad de una propiedad dada por $(\partial U / \partial S)$ es esencial para el equilibrio térmico del sistema. Similarmente $(\partial U / \partial V)$ gobierna el equilibrio mecánico. Estas consideraciones solo no son suficientes para dar la definición de la temperatura y la presión termodinámicas en la forma descrita anteriormente.

La forma precisa está basada en la correspondiente necesidad de que la presión y temperatura termodinámicas estén de acuerdo con sus conceptos empíricos correspondientes. Refiriéndonos hasta la forma diferencial de la ecuación de energía, puede demostrarse que para un proceso infinitesimal cuasi-estático, el trabajo está dado por:

$$dW = PdV \quad (2.13)$$

a partir de la Ec. 2.5 en forma diferencial y de la Ec. 2.13, tenemos que:

$$dQ_{REV} - PdV = dU \quad (2.14)$$

comparando la Ec. 2.11 y la Ec. 2.14, obtenemos:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.15)$$

La ecuación anterior se conoce como la Ecuación de Clausius.

El subíndice "REV" indica que esta relación sólo es aplicable a procesos internos de transferencia de calor reversible. La Ec. 2.15 es una definición alternativa de la entropía. Para un gas perfecto, integrando la Ec. 2.13 con ayuda de la ecuación de gas ideal, nos lleva a una expresión para un cambio de entropía específico:

$$s_2 - s_1 = C_p \ln(T_2 - T_1) - R \ln(P_2 - P_1) \quad (2.16)$$

Se pueden obtener expresiones similares en términos de otros pares de propiedades.⁵

⁵ Keenan, T. A. 1986.

2.4 REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD.^{4,5}

Los conceptos de reversibilidad e irreversibilidad son importantes en la termodinámica y cruciales en el Método de Exergía. La comprensión de la naturaleza de las irreversibilidades y saber cómo minimizarlas en la práctica es esencial para una ingeniería termodinámica. Un proceso reversible es una idealización que nunca puede alcanzarse totalmente en la realidad, pero es muy útil conceptualmente, porque es más fácil de describir en términos matemáticos que un proceso irreversible. El proceso reversible puede usarse convenientemente como un estándar de perfección con el cual un proceso puede ser juzgado. Un proceso irreversible está inevitablemente acompañado por un incremento de entropía en el sistema combinado (universo). A partir de los puntos de vista microscópico y estadístico, esto indica que ha ocurrido un cambio de una forma más organizada de la energía a uno caracterizado por un mayor grado de desorden.

En los procesos irreversibles se encuentran dos tipos de fenómenos. Uno involucra la disipación directa de trabajo hacia la energía interna del sistema, es decir, el trabajo microscópico organizado se convierte a la energía microscópica asociada con el movimiento aleatorio de las moléculas. Esta disipación está causada por la fricción de sólidos o fluidos, histéresis mecánica o eléctrica, resistencia química, etc. El otro grupo de fenómenos está asociado con los procesos espontáneos de no equilibrio, en el que un sistema tiende de una manera libre, de un estado de no equilibrio a uno en equilibrio.

Fenómenos típicos de este grupo son las reacciones químicas espontáneas, la difusión libre, la expansión libre de un gas y la igualación de la temperatura. Los procesos irreversibles presentan una mezcla de los fenómenos de ambos grupos. Por ejemplo, en la combustión habrá irreversibilidades debidas al mezclado de los reactivos, reacción química espontánea, fricción de fluidos y conducción de calor sobre una diferencia finita de temperaturas. Además, una forma de irreversibilidad puede originar otra, por ejemplo en un sistema de frenado, cuando el trabajo se disipa a través de la fricción entre la zapata del freno y el tambor, las capas adyacentes de material comenzarán a ponerse calientes. Esto lleva a la igualación de la distribución de temperaturas, el cual es un fenómeno de no equilibrio.

Por tanto la condición para la reversibilidad de un proceso es que:

- 1) El sistema pase por una serie de estados de equilibrio, es decir, que el proceso se comporte cuasi-estáticamente, y
- 2) Los fenómenos disipativos estén ausentes del sistema.⁶

⁴ Van Wylen, G. J., Sonntag, R. E., 1985.
⁵ Katz, T. J., 1988.

2.5 POTENCIAL QUÍMICO.⁵

"El concepto de potencial químico de una sustancia es muy importante en la termodinámica química. Aquí lo aplicaremos a los conceptos de equilibrio químico y como se verá más adelante para el cálculo de la exergía química.

Para comprender estos conceptos, consideremos un proceso en el que un sistema abierto contiene una mezcla de gases que simultáneamente recibe y libera reversiblemente las sustancias que lo componen. La Fig. 2.1 muestra un sistema abierto que se comunica por membranas semipermeables adecuadas, con dos depósitos de materia que contiene los componentes de la mezcla a las presiones parciales P_1 y P_2 , y que existen en la mezcla a una temperatura T , de la mezcla. Bajo estas condiciones, los componentes puros fuera del sistema están en un "equilibrio de membrana" con la mezcla.

Ahora consideremos que el sistema experimenta un proceso infinitesimal reversible, involucrando transferencia de calor dQ , trabajo debido a un cambio de volumen dV_{cv} y la transferencia de cantidades dm_1 y dm_2 de los dos componentes a través de las membranas semipermeables en las direcciones indicadas en la Fig. 2.1.

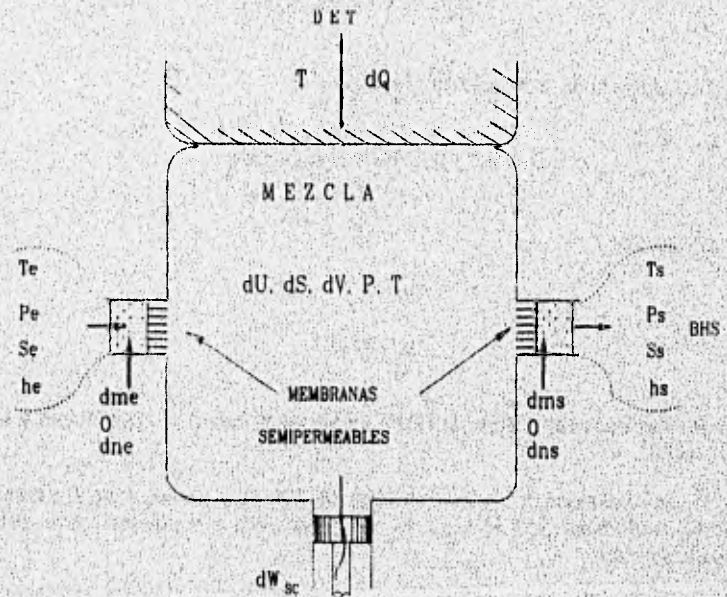


FIGURA 2.1.- SISTEMA ABIERTO EXPERIMENTANDO UN PROCESO INFINITESIMAL REVERSIBLE.⁵

⁵ Molten, T. A. 1988.

Usando la ecuación de energía para una región de control:

$$\delta Q - \delta W_f - \delta W_{sc} = dE_{RC} + [(u_1 + P_1 v_1) + \frac{1}{2}v_1^2 + g z_1] dm_1 + [(u_2 + P_2 v_2) + \frac{1}{2}v_2^2 + g z_2] dm_2 \quad (2.17)$$

con la ecuación de entalpia específica:

$$h = u + Pv \quad (2.18)$$

y considerando los cambios de energía cinética y potencial despreciables, y con $\delta W_f = 0$, $\delta W_{sc} = PdV$ y $dE_{RC} = dU$ obtenemos la siguiente ecuación:

$$\delta Q - PdV = dU + h_1 dm_1 - h_2 dm_2 \quad (2.19)$$

La transferencia de calor, bajo condiciones reversibles puede expresarse como:

$$\delta Q = T(dS + s_1 dm_1 - s_2 dm_2) \quad (2.20)$$

sustituyendo δQ de la Ec. 2.20 en 2.19 y reorganizando:

$$dU = TdS - PdV + g_1 dm_1 - g_2 dm_2 \quad (2.21)$$

donde, con $T = T_1 = T_2$,

$$g_1 = h_1 - T_1 s_1$$

$$g_2 = h_2 - T_2 s_2$$

que son las funciones específicas de Gibbs de las sustancias puras que entran y salen del sistema abierto.

Usando una convención de signos en la que dm es positiva cuando entra al sistema, la Ec. 2.22 puede reescribirse para el caso de un proceso con n sustancias puras entrando y saliendo de la mezcla:

$$dU = TdS - PdV + \sum g_i dm_i \quad (2.22)$$

Que es la ecuación de Gibbs aplicable a sistemas con composición variable y correspondiente con la Ec. 2.11 para sistemas con composición fija. Usando cantidades molares, podemos escribir el último término de la Ec. 2.22. como:

$$g_j dn_j = \mu_j dn_j \quad (2.23)$$

donde n representa el número de moles y μ es la función molar de Gibbs para el j -ésimo componente que entra o sale del sistema. Esta función también se conoce como "potencial químico".

sustituyendo la Ec. 2.23 en la Ec. 2.22:

$$dU = TdS - PdV + \sum_j \mu_j dn_j \quad (2.24)$$

Esta es una relación fundamental entre las propiedades termodinámicas para un sistema con composición variable. Si introducimos en la Ec. 2.6 el efecto de cambio en la composición en la energía interna para un sistema multicomponente:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_n) \quad (2.25)$$

de la Ec. 2.24:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_j} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} dV + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S, V, n_{k \neq j}} dn_j \quad (2.26)$$

Tal como la Ec. 2.26, los coeficientes de dS y dV se definen como temperatura y presión termodinámicas, el coeficiente de dn_j se define como potencial químico, es decir:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S, V, n_{k \neq j}} \quad (2.27)$$

De este modo, una expresión idéntica a la dada por la Ec. 2.23 puede derivarse sin hacer referencia a algún tipo particular de proceso.

Los términos en la Ec. 2.24 muestran el efecto de varios tipos de interacciones reversibles en la energía interna del sistema:

- 1) TdS - El efecto de la transferencia de calor.
- 2) PdV - El efecto del trabajo debido al cambio de volumen.

3) $\sum_j \mu_j dn_j$. - El efecto de la transferencia reversible de masa o cambios de composición.

La naturaleza del último tipo de interacción puede entenderse, refiriéndonos a la Ec. 2.24, como una ecuación de energía para un proceso infinitesimal reversible en un sistema cerrado, cuando los términos $PdV - \sum_j \mu_j dn_j$, representan el trabajo total hecho. El segundo de los dos términos es una forma de trabajo que el sistema puede hacer en virtud de su cambio de composición, conocido como "trabajo químico".

De este modo, debe estar claro que el potencial químico, μ , es una propiedad intensiva, y que juega una parte, en los fenómenos de transferencia de energía, similar al juzgado por otras propiedades intensivas en estas expresiones, como T y P . Diferencias en P , T o μ dentro de un sistema se conocen generalmente como "fuerzas motrices", ya que una diferencia en presión tenderá a producir un cambio de volumen, una diferencia de temperatura dará una transferencia de calor y una diferencia en potencial químico originará una difusión de una región de alto potencial químico a una de menor potencial. Estas fuerzas motrices, cuando no son infinitesimales, conducen a procesos irreversibles llamados "procesos espontáneos de no equilibrio". Mientras mayores sean las fuerzas motrices, mayor será la velocidad del proceso causado por ellas; cuando las fuerzas motrices son cero, la velocidad del proceso también será cero. Esto claramente corresponde a una condición de equilibrio termodinámico.

Si añadimos la cantidad $d(PV - TS)$ a cada miembro de la Ec. 2.24, podemos transformarla para que nos del cambio de la función de Gibbs de un sistema:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dn_j \quad (2.28)$$

donde una definición alternativa del potencial químico es:

$$\mu_j = (\partial G / \partial n_j)_{T, P, n_i} \quad (2.29)$$

De esta expresión, el potencial químico del j -ésimo componente puede definirse como una medida del efecto de la función de Gibbs del sistema cuando el contenido de los componentes de la mezcla aumenta.³

³ Mats, T. J., 1988.

EL CONCEPTO DE EXERGIA

3.1 CLASIFICACION DE LAS FORMAS DE ENERGIA.⁵

"La energía se manifiesta en muchas formas, cada una con sus propias características y calidad. La calidad en la energía es sinónimo de su capacidad de originar un cambio. Por ejemplo, la capacidad para efectuar un cambio deseado (calentar un cuarto, comprimir un gas, etc.) de 100 joules de energía eléctrica es mucho mayor que 100 joules de energía térmica disponible a 1000 K, cuando la temperatura del medio ambiente es 300 K y aun mucho mayor que la misma cantidad de energía térmica a 400 K, cuando la temperatura del medio ambiente es 300 K. A menos que estas diferencias de calidad se tomen en cuenta en el análisis del funcionamiento de procesos térmicos, los resultados pueden ser muy engañosos. Por consiguiente, puede ser útil examinar las características de las diferentes formas de la energía y clasificarlas en vista de establecer un estándar adecuado a la calidad de la energía.

La calidad de una determinada forma de energía depende de su modo de almacenamiento. Este puede ser ordenado o desordenado, en el que hay varios tipos. La entropía es una medida del azar microscópico y la resultante incertidumbre sobre el estado microscópico de un sistema. Es también una medida de la "no disponibilidad" de una forma dada de energía desordenada, para convertirlo a una forma ordenada."

⁵ Refs., V. 2, 1985.

3.1.1. ENERGIA ORDENADA.⁵

Las formas de energía en esta categoría son de dos tipos:

A). ENERGIA POTENCIAL.

Puede almacenarse en un campo de fuerza gravitacional, eléctrico o magnético. La energía de tensión almacenada en un resorte perfectamente elástico también pertenece a esta categoría.

B). ENERGIA CINETICA ORGANIZADA.

Por ejemplo, en una rueda girando, o una corriente a chorro de un fluido ideal. Aquí las trayectorias de las partículas del sistema en movimiento en las que se encuentra almacenada la energía son paralelas unas a otras. Bajo condiciones ideales, la energía cinética ordenada, diferente de la asociada con el movimiento turbulento, puede ser totalmente convertida a trabajo de flecha.

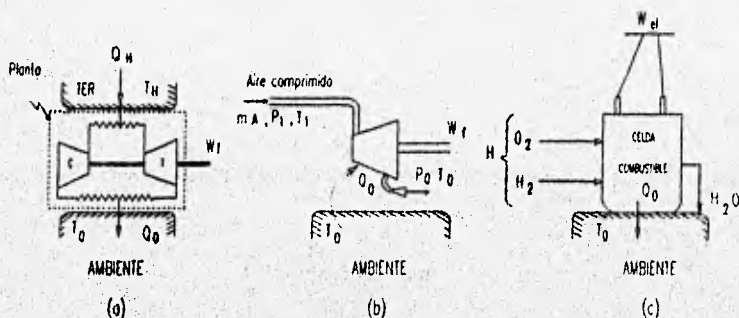
La energía ordenada presenta las siguientes características:

- i) La conversión de una forma de energía ordenada a otro tipo, si se lleva a cabo reversiblemente, será total.
- ii) La transferencia de energía ordenada entre dos sistemas, se manifiesta como una interacción de trabajo (no calor) en los límites que los separan, es decir, el trabajo es energía ordenada.
- iii) La transferencia reversible de energía ordenada ocurre sin cambios en las entropías de los sistemas que interactúan y puede analizarse con ayuda de la primera ley exclusivamente, es decir, sin el uso de la segunda ley.
- iv) Los parámetros del ambiente no se requieren para calcular la transferencia de alto grado entre dos sistemas.

3.1.2. ENERGIA DESORDENADA.⁵

La energía interna de la materia, la radiación térmica y la energía química son diferentes formas de energía desordenada. La energía asociada con el movimiento turbulento de un fluido es también de este tipo, aunque difiere de los otros miembros de este grupo en el importante hecho, de que es una forma transitoria de energía por la cual la energía ordenada se convierte al final a la energía asociada con el movimiento aleatorio molecular (energía desordenada).

⁵ Katz, T. A.; 1986.

FIGURA 3.1 EJEMPLOS DE TRANSFORMACION DE ENERGIA ORDENADA Y DESORDENADA⁵.

En la Fig. 3.1(a) la energía térmica liberada como flujo de calor Q_H por un DET a una temperatura T_H , se transforma a trabajo de flecha con una máquina térmica, usando el ambiente a temperatura T_0 como un pozo térmico. El límite superior de convertibilidad está dado por la eficiencia de Carnot:

$$W_{I(REV)} = Q_H \theta_{CARNOT} \quad (3.1)$$

$$\theta_{CARNOT} = (T_H - T_0)/T_H \quad (3.2)$$

De este modo, la calidad de Q_H expresada como W_I depende, para un valor particular de T_0 , de la temperatura T_H a la que está disponible. Mientras que la transformación toma lugar, los dos DET a temperatura T_H y T_0 , que interactúan con la máquina térmica, experimentaron cambios de entropía, si la máquina es reversible.

$$\Pi = \left(\frac{Q_H}{T_H} \right) - \left(\frac{Q_0}{T_0} \right) = 0 \quad (3.3)$$

La Fig. 3.1(b) muestra un sistema abierto en el que una corriente de aire comprimido a una presión P_1 y temperatura T_1 se expande a las condiciones ambientales P_0 y T_0 . El cambio en la entalpía de la corriente que pasa por el expansor, no tiene relación con la calidad de la corriente. De hecho, en el caso especial cuando $T_1 = T_0$, el cambio de entalpía, asumiendo comportamiento de gas ideal, es cero y aun así, la calidad de la energía asociada con la corriente de aire no es cero.

⁵ Kotas, T. A., 1985.

Como se expande reversible e isotérmicamente, la corriente libera una cantidad de fuerza, despreciando las energías potencial y cinética, dada por:

$$W_f = m_A R T_0 \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (3.4)$$

Durante la expansión isotérmica reversible, la corriente sufrirá un cambio de entropía:

$$\Delta S_A = m_A R \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (3.5)$$

que es igual al decremento de entropía sufrida por el ambiente.

La Fig. 3.1(c) muestra una celda de combustible en la que la energía de los reactantes se transforma a energía eléctrica. El trabajo máximo de una reacción química está dado por la reducción en la función de Gibbs de los reactantes a los productos.

En el caso especial cuando los reactantes y los productos se encuentran a la temperatura ambiental T_0 :

$$(W_e)_{T_0} = -\Delta H_0 + T_0 \Delta S_0 \quad (3.6)$$

La variación de entropía esta dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta S_0 = S_P - S_R \quad (3.7)$$

donde S_P es la entropía de los productos y S_R es la entropía de los reactantes. La entropía correspondiente para el ambiente, Q_0/T_0 es la misma numéricamente pero de signo contrario. El signo de ΔS puede ser positivo o negativo, así que la salida de energía puede ser mayor o menor que $[\Delta H_0]$.

Estas discusiones nos conducen a los siguientes postulados sobre procesos en los que se pretende obtener la máxima conversión de energía desordenada:

- i) El proceso usado debe ser totalmente reversible.
- ii) El límite superior de conversión depende de los parámetros termodinámicos del sistema (en el que la energía está almacenada) y del ambiente.
- iii) El análisis de los procesos debe involucrar el uso de la segunda ley.
- iv) La conversión es en general acompañada por cambios en las entropías de los sistemas que interactúan.

3.2 ANTECEDENTES DE LA EXERGIA.^{6,7}

"El concepto de exergia fue desarrollado en la Unión Soviética y Europa Oriental, especialmente en Alemania y Polonia. En la actualidad su uso se ha extendido notablemente a otros países, entre ellos Estados Unidos y Japón.

Habiéndose definido los procesos reversibles y considerado algunos factores que los vuelven irreversibles, teniendo en cuenta que el rendimiento de todas las máquinas es inferior al 100%. ¿Cuál es el ciclo más eficiente que se puede tener?. Como ejemplo podemos analizar una máquina térmica que recibe calor de una fuente a temperatura alta y expide calor a un depósito a temperatura baja. Debido a que se trata de depósitos, se puede admitir que las dos temperaturas, alta y baja, permanecen constantes, sin importar la cantidad de calor transmitido.

Si suponemos que esta máquina térmica funcionando entre los dos depósitos de temperaturas, alta y baja, opera en un ciclo en el cual cada proceso es reversible. El ciclo completo también es reversible, y si se invierte el ciclo, la máquina térmica se convierte en una bomba de calor. Este es el ciclo más eficiente que puede operar entre dos depósitos de temperatura constante. Se llama ciclo de Carnot en memoria del Ingeniero francés Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796-1832), quien, en 1824, estableció la Segunda Ley de la Termodinámica.

Los fundamentos teóricos del concepto de exergia fueron también expuestos por Gibbs en 1875 en el trabajo titulado "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", en donde le llama "Available Energy of the Body and Medium" (energía disponible del cuerpo y del medio).

En 1889 el francés Gouy propuso, con el nombre de "Energie Utilisable" (energía utilizable), el empleo de una nueva función termodinámica para generalizar el hecho conocido de que solamente una fracción de la energía térmica puede ser convertida en energía mecánica.

En 1935, en Alemania, se publicó un trabajo sobre termodinámica del croata F. Bosenjakovic, donde propone la aplicación práctica del concepto de exergia y en el que maneja a ésta como la "Technische Arbeitsfähigkeit" (capacidad de trabajo técnico).

En 1951 el norteamericano Joseph H. Keenan publicó un artículo cuyo propósito era el de desarrollar el concepto de Gibbs en forma más general de lo que se había hecho hasta esa fecha. Propone entonces una nueva función de estado equivalente a la exergia, a la que llamó "Availability" (disponibilidad).

Posteriormente, en 1953, el alemán E. Schmidt se refiere a la exergia como "Technische Maximale Arbeit (trabajo técnico máximo).

⁶ Bivora, E., Anaya, A., 1984, pp. 67-73.

⁷ Bivora, E., Montano, G., Pullán, E., pp. 7-11.

En 1955, el francés Gibert nombra a la exergía como "Énergie non Degradiée en Chaleur" (energía no degradada en calor) y propone su empleo para el estudio del ahorro de energía en procesos industriales.

Es hasta mediados de la década de los cincuenta en que los especialistas en el tema empiezan a proponer un término de aceptación mundial; es así que en 1954 el alemán U. Grigull propone la palabra "Ekthalpie" (Ecthalpie = rendimiento calorífico).

Sin embargo, la primera referencia del uso del término "Exergía" se atribuye al esloveno Z. Rant en 1956, que considera que la capacidad de trabajo no es "Thalpie" (calor) ni "Ekthalpie", sino a obtención auténtica de trabajo. Rant establece la palabra "Exergie" (Exergía = trabajo que puede ser extraído) de un fluido o sistema como resultado de su condición de no equilibrio relativa a alguna condición de referencia, como el término que debe emplearse, fundamentando su estructuración con base en su significado etimológico. Desde entonces la exergía se conoce como "Capacidad de Trabajo" o "Trabajo Disponible", y el término ha sido aceptado mundialmente.

En este trabajo se utiliza el término creado por Rant, Exergía.

A principios de la década de los sesenta fueron establecidos los fundamentos del Método de Exergía, entendiéndolo como un desarrollo integrado de los principios de la termodinámica aplicado a sistemas industriales reales. Los pioneros de este desarrollo (aunque utilizando diferentes términos para la exergía) fueron: Bošnjakovic, Trepp, Baehr, Brodyanski y Tribus.

En 1960, Bošnjakovic presentó el análisis de exergía de una planta de potencia en su libro sobre termodinámica técnica, usando el diagrama entalpía-entropía para reportar sus resultados; y haciendo referencia al beneficio de utilizar el análisis de exergía en otros sistemas energéticos.

En 1961, Trepp examinó las pérdidas de exergía en máquinas de refrigeración a baja temperatura en un documento presentado en una conferencia de Ingeniería Criogénica en Michigan. Trepp utilizó las pérdidas de exergía para desarrollar el diseño óptimo de un ciclo de refrigeración.

En 1962, Baehr presentó sus resultados analíticos comparando diagramas de flujo de exergía con diagramas de energía calculados por medio de un balance entálpico convencional y demostró claramente la diferencia significativa que existe entre los dos métodos de análisis.

En 1963, Brodyanski escribió dos trabajos sobre sistemas de licuefacción de aire en los que analizó el sistema Linde, mostrando la localización, el tipo y la magnitud de las pérdidas de energía del sistema.

En 1964, Tribus y sus colaboradores en el Dartmouth College usaron el método de exergía para el diseño termoeconómico de sistemas de agua salina.

Los trabajos más recientes en este campo han sido desarrollados por ingenieros soviéticos, norteamericanos, japoneses, franceses y canadienses."

3.3 EXERGIA.⁵

"Se ha establecido que la calidad (capacidad para causar un cambio) de la energía desordenada, caracterizada por la entropía, es variable y depende de la forma de la energía (química, térmica, etc.), y de los parámetros de su medio de transporte y del medio ambiente, por otro lado, las formas ordenadas de energía, que no están caracterizadas por la entropía, tienen una calidad invariable y son totalmente convertibles, a través de interacciones de trabajo, a otras formas de energía.

Para contabilizar la calidad variable de diferentes formas de energía, en el análisis de plantas térmicas y químicas, es necesario un estándar universal de calidad. El estándar natural más conveniente es el trabajo máximo que puede obtenerse de una determinada forma de energía dependiendo de los parámetros ambientales, como un estado de referencia. Este estándar de calidad de la energía se llama EXERGIA.

Uno de los principales usos de este concepto es un balance de exergia en el análisis de sistemas térmicos. El balance de exergia es similar a un balance de energía convencional, pero tiene la diferencia fundamental de que, mientras que el balance de energía es un postulado de la ley de la conservación de la energía, la degradación de la energía es equivalente a las inevitables pérdidas de exergia debidas a las irreversibilidades de todos los procesos."

3.4 CONCEPTOS DE EXERGIA PARA EL ANALISIS DE UNA REGION DE CONTROL.⁵

"En el análisis de una región de control, se tiene que considerar tres tipos de transferencia de energía a través de la superficie de control para realizar un balance general de energía:

- 1.- Transferencia de trabajo.
- 2.- Transferencia de calor.
- 3.- Transferencia de energía asociada con la transferencia de masa.

En el método de Exergia, en el análisis de una región de control debemos usar una forma apropiada de un balance de exergia con términos de transferencia de exergia que correspondan a las formas de transferencia de energía listadas. Antes de considerar la forma en exergia de estos términos, es conveniente discutir dos conceptos básicos usados en la definición de los términos de exergia."

⁵ Moran, T. J., 1989.

3.4.1. EL AMBIENTE.⁵

"El ambiente, como un concepto característico del Método de Exergia, es un gran cuerpo o medio, en un estado de perfecto equilibrio termodinámico. Debido a esto, este ambiente conceptual no tiene gradientes de presión, temperatura, potencial químico, energía potencial o energía cinética, y por tanto, no es posible producir trabajo por cualquier tipo de interacción entre alguna parte del ambiente. Cualquier sistema fuera del ambiente, que tenga uno o más parámetros, tal como presión, temperatura, etc., que difieran de los correspondientes al ambiente, tiene un trabajo potencial con respecto al ambiente. El ambiente, es por tanto, un medio de referencia natural para evaluar el trabajo potencial de diferentes tipos de sistemas.

Para propósitos prácticos, el ambiente consiste de la atmósfera, los mares y océanos, y la corteza terrestre.

El ambiente puede interactuar con los sistemas en tres diferentes formas:

A) A través de interacción térmica como un depósito (fuente o pozo) de energía térmica a temperatura T_0 ; a causa de la enorme capacidad calorífica del ambiente, es capaz de intercambiar calor con cualquier sistema sin sufrir un cambio significativo en su temperatura.

B) A través de interacción mecánica como un depósito de trabajo inutilizable, esta forma de interacción sólo ocurre en sistemas que experimentan un cambio de volumen durante el proceso bajo consideración, por ejemplo, un sistema cerrado sufriendo un proceso de expansión, y no tiene relevancia en el caso de procesos a régimen permanente. Como los sistemas terrestres están usualmente inmersos en la atmósfera a presión P_0 , cualquier incremento de volumen, ΔV , de un sistema, asumiendo que el proceso de expansión es cuasi-estático, el trabajo $P_0 \Delta V$ se hace sobre la atmósfera. Esta parte del trabajo hecho por el sistema es, por supuesto, inutilizable para aprovecharse en la aplicación técnica para lo que el trabajo del sistema es planeado, pero puede recuperarse cuando el volumen del sistema regresa reversiblemente a su valor original.

C) A través de interacción química como un depósito de una sustancia de bajo potencial químico en equilibrio estable, este tipo de interacción ocurre cada vez que un sistema abierto libera materia al ambiente o retira las sustancias de bajo potencial químico. Se asume que el ambiente está compuesto de tales sustancias que están en equilibrio unas con otras.

Por medio de estas interacciones el ambiente determina, para el propósito de la evaluación exérgica, los niveles de referencia cero para la presión, temperatura y potencial químico.

⁵ Kotas, T. J.: 1985.

3.4.2. EQUILIBRIO.

A). EL ESTADO AMBIENTAL.

Esta sección esta referida a dos tipos de equilibrio, restringido y no restringido. El equilibrio restringido es donde las condiciones de equilibrio mecánico y térmico entre el sistema y el ambiente se satisfacen, y requiere que la temperatura y presión del sistema y el ambiente sean iguales. El adjetivo restringido indica que bajo estas condiciones las sustancias del sistema están limitadas por una frontera física que evita el intercambio de materia entre el sistema y el ambiente, es decir, no hay un equilibrio químico entre ellos. El estado de equilibrio restringido con el ambiente será referido como el estado ambiental.

B). EL ESTADO MUERTO.

En el equilibrio no restringido, las condiciones de equilibrio mecánico, térmico y químico entre el sistema y el ambiente se satisfacen. Así que además de la temperatura y presión, el potencial químico de las sustancias del sistema y del ambiente deben ser iguales. Bajo estas condiciones de total equilibrio termodinámico en el sistema, éste no puede experimentar ningún cambio de estado por medio de cualquier tipo de interacción con el ambiente, puesto que no existen gradientes de fuerza motriz para efectuarlo. A este estado particular lo llamaremos estado muerto.

3.4.3. EXERGIA ASOCIADA CON UNA TRANSFERENCIA DE TRABAJO.

Ya que tenemos definido el trabajo equivalente de una determinada forma de energía como una medida de su energía, evidentemente el trabajo es equivalente a la exergia en todos sus aspectos. Por tanto, la transferencia de energía puede especificarse tanto en magnitud como en dirección por la transferencia de trabajo a la que está relacionada.

3.4.4. EXERGIA ASOCIADA CON UNA TRANSFERENCIA DE CALOR.

La exergia de una transferencia de calor en una superficie de control está determinada por el trabajo máximo que puede obtenerse de ella usando el ambiente como un DET de grado cero. Para un flujo de una transferencia de calor Q , y a una temperatura igual T_r , la conversión máxima de energía térmica a trabajo es:

$$W_{MAX} = ExQ = Q, \theta$$

(3.8)

$$\text{donde } \theta = 1 - \frac{T_c}{T_f}$$

A θ se le llama temperatura de Carnot o temperatura exérgica y es igual a la eficiencia de Carnot para el caso especial cuando el ambiente a temperatura T_0 , se usa como un DET. La exergia asociada con una transferencia de calor se denomina flujo de exergia del calor y se denota en el análisis de un sistema abierto como Ex^Q .

3.4.5. EXERGIA ASOCIADA CON UNA CORRIENTE DE MATERIA A RÉGIMEN PERMANENTE

"La exergia de una corriente de materia a régimen permanente es igual a la cantidad máxima de trabajo disponible de ella, cuando se lleva de su estado inicial al estado muerto por un proceso durante el cual la corriente sólo puede interactuar con el ambiente." Por tanto, la exergia es una propiedad de dos estados, el estado de la corriente y el estado del ambiente.

3.5. COMPONENTES DE LA EXERGIA.⁸

"Tal como la energía, la exergia de una corriente de materia, Ex , puede dividirse en sus distintos componentes. En ausencia de efectos nucleares, magnetismo, electricidad y tensión superficial.

La exergia de la materia tiene dos contribuciones: La primera, llamada exergia inercial Ex_I , es asociada con la cantidad de materia independientemente del tipo de materia y se compone de la exergia cinética Ex_C , resultante de la velocidad, y la exergia potencial Ex_P , resultante de la posición de la materia respecto al campo gravitacional de la tierra. La segunda contribución a la exergia de la materia se denomina exergia sustancial Ex_S , y depende del tipo de materia (de su composición y de sus condiciones de presión y temperatura); esta exergia puede dividirse en dos componentes: la exergia física Ex_F , debida al alejamiento en temperatura y presión con respecto a la referencia, y la exergia química Ex_Q , debida al alejamiento en composición con respecto a la referencia.

Los componentes de la exergia sustancial también pueden subdividirse en varios términos: La exergia física se compone de la exergia térmica, Ex_T , debida a la temperatura, y a la exergia mecánica Ex_M , debida a la presión.

⁸ Shivers, E., 7 Sep., 1984.

La exergia química se compone de dos partes: la exergia reaccional Ex_R que resulta de las reacciones químicas necesarias para producir a partir de la composición de la materia, sustancias que existen como estables en estado muerto, tales como los componentes de la atmósfera, del océano y de la corteza terrestre; y la exergia concentracional Ex_D que resulta de los procesos necesarios para igualar la concentración de componentes obtenidos del estado muerto con su concentración real en el estado muerto.

La exergia por lo tanto es la suma de todas estas contribuciones:

$$Ex = Ex_C + Ex_P + Ex_F + Ex_M + Ex_R + Ex_D \quad (3.9)$$

donde Ex_C es la exergia cinética, Ex_P , es la exergia potencial, Ex_F , es la exergia física y Ex_Q es la exergia química. Ex_C y Ex_P están asociadas con la energía de alto grado y Ex_F y Ex_Q con la energía de bajo grado.

Introduciendo la exergia específica, $e = Ex/m$, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$e = e_C + e_P + e_F + e_M + e_R + e_D \quad (3.10)$$

3.6.1. LOS COMPONENTES CINÉTICOS Y POTENCIALES DE LA EXERGIA

Las energías cinéticas y potencial de una corriente de materia, son formas ordenadas de energía y por tanto, totalmente convertibles a trabajo (ver Ec. A.24). De aquí, cuando se evalúan en relación a los datos de referencia del ambiente, son iguales a la energía cinética y potencial respectivamente:

$$Ex_C = \frac{mv_0^2}{2} \quad (3.11)$$

$$Ex_P = mgz_0 \quad (3.12)$$

donde m es el flujo másico de la corriente, v_0 es la velocidad media del fluido, z_0 es la elevación de la corriente sobre el nivel de referencia, y g es la aceleración de la gravedad considerada como constante.

El uso de estados de referencia ambientales para v y z sólo es importante cuando hay interacción directa de la corriente con el ambiente, por ejemplo, cuando se evalúa la exergia cinética de los gases de combustión de una corriente a chorro de un jet. En la mayoría de los casos sólo se consideran cambios en la exergia cinética y potencial y por tanto, cualquier marco de referencia inercial puede usarse.

3.5.2. COMPONENTES FÍSICOS Y QUÍMICOS DE LA EXERGIA.

Los componentes de la exergia correspondientes sólo pueden determinarse considerando un sistema compuesto de dos partes, la corriente bajo consideración y el ambiente.

En principio se podría determinar la exergia total derivada de una forma de energía desordenada en un dispositivo idealizado donde la corriente pudiera experimentar procesos físicos y químicos mientras interactúa con el ambiente. Sin embargo, es conveniente separar la exergia física de la química, permitiendo calcular los valores de la exergia usando tablas de exergia química estándar.⁵

3.6. EXERGIA FÍSICA.⁵

"En los procesos químicos, la exergia sustancial reviste particular importancia (sobre todo en lo que a estudios exergoconómicos se refiere) y es muchas veces conveniente evaluar separadamente los componentes físico y químico de la misma.

El primer componente en el que dividiremos la exergia de una forma ordenada de energía es la exergia física, y se define como:

"La exergia física es igual a la cantidad máxima de trabajo obtenible cuando una corriente de cualquier sustancia se lleva de su estado inicial al estado ambiental (definido por T_0 y P_0), por procesos físicos que sólo involucren interacción térmica con el ambiente".

⁵ Moran, T. J.; 1989.

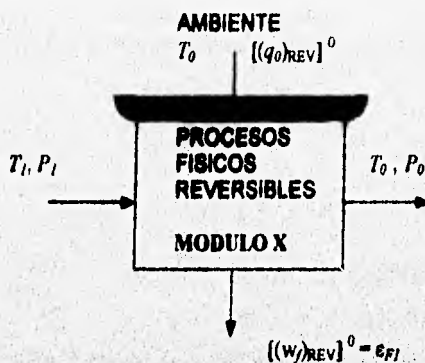


FIGURA 3.2 MODULO REVERSIBLE PARA DETERMINAR LA EXERGIA FISICA A REGIMEN PERMANENTE³.

Una expresión para la exergía física puede derivarse usándose esta definición con ayuda de la Fig. 3.2, donde el módulo X, representa un dispositivo ideal en el que la corriente experimenta algunos procesos reversibles.

Asumiendo que la corriente tiene una energía potencial y cinética despreciables, el estado de esta corriente está definida por T_1 y P_1 . El estado de salida corresponderá al estado ambiental, es decir, T_0 y P_0 . La única interacción asociada con los procesos en el módulo es la transferencia reversible de calor con el ambiente, que por unidad de masa es:

$$[(q_0)_{REV}]_1^0 = T_0(s_0 - s_1) \quad (3.13)$$

La ecuación de energía para un régimen permanente para el módulo, por unidad de masa es:

$$[(q_0)_{REV}]_1^0 - [(w_f)_{REV}]_1^0 = (h_0 - h_1) \quad (3.14)$$

Partiendo de la definición anterior, el trabajo reversible liberado por el módulo es igual a la exergía física específica de la corriente. Así que partiendo de las Ecs. 3.13 y 3.14 tenemos:

$$\epsilon_{FI} = (h_1 - T_0 s_1) - (h_0 - T_0 s_0) \quad (3.15)$$

³ Moran, V. A.; 1984.

es decir, que e_{p1} es igual a la diferencia en el valor de $(h - T_0 s)$ entre el estado inicial 1 y el ambiental. $(h - T_0 s)$ es una función de la exergía específica denotada por β , es decir:

$$\beta = (h - T_0 s) \quad (3.16)$$

3.7 EXERGIA QUIMICA.⁵

"En la determinación de la exergía física, el estado final de la corriente es el estado ambiental definido por P_0 y T_0 , el cual se caracteriza por una exergía cinética y potencial igual a 0. Este estado será ahora el estado inicial en los procesos reversibles con los que se determinará la exergía química de la corriente de una sustancia. El estado final al que la sustancia se reducirá de acuerdo a la definición de exergía será el equilibrio no restringido con el ambiente, es decir, un estado muerto.

La exergía química puede definirse por tanto de la siguiente manera:

"La Exergía Química es igual a la cantidad máxima de trabajo que puede obtenerse cuando la sustancia bajo consideración se lleva del estado ambiental al estado muerto por medio de procesos que involucren transferencia de calor e intercambio de sustancias solamente con el ambiente".

El concepto de reversibilidad, donde todas las direcciones del flujo e interacciones son reversibles, dan una definición alternativa:

"La Exergía Química es igual a la cantidad mínima de trabajo necesario para sintetizar y liberar en el estado ambiental la sustancia bajo consideración, a partir de sustancias presentes en el ambiente por medio de procesos que involucren transferencia de calor y sustancias únicamente con el ambiente".

⁵ Moran, T. J., 1986.

3.7.1 SUSTANCIAS DE REFERENCIA.

Para evaluar la exergia de una corriente en virtud de la diferencia entre su potencial químico y el del ambiente, las propiedades de los elementos químicos que comprenden la corriente deben ser referidos a las propiedades de algunas sustancias correspondientes y adecuadas presentes en el ambiente. Una característica esencial de estas sustancias de referencia, es que deben estar en equilibrio con el resto del ambiente. De este modo, el CO_2 es una sustancia de referencia adecuada para el C, pero no el carbón que existe en depósitos de combustible fósil, o el CO que se encuentra muy rara vez en la atmósfera. Claramente se puede inferir que si se tienen varias sustancias que contengan un elemento químico en particular, la más conveniente como sustancia de referencia será la de menor potencial químico para dicho elemento químico en cuestión. Además, la concentración de una sustancia de referencia propuesta en el ambiente, debe conocerse con una adecuada precisión.

Cuando el sistema bajo consideración consiste de sustancias de referencia en algún estado arbitrario, sus sustancias de referencia son las sustancias correspondientes en sus estado muerto. Por ejemplo, si la sustancia en el sistema es N_2 , sus sustancia de referencia debe de ser el N_2 atmosférico en el estado definido por la temperatura ambiental y la presión parcial del N_2 que existe en la atmósfera.

Cuando el sistema considerado no consiste de una sustancia de referencia, entonces sus sustancias de referencia deben contener los elementos constituyentes de la sustancia. Por ejemplo las sustancias de referencia para el CH_4 son, CO_2 para el carbón, y el H_2O para el hidrógeno, en sus estados muertos.

3.7.2 EXERGIA QUIMICA DE SUSTANCIAS DE REFERENCIA (EXERGIA QUIMICA ESTANDAR).

El CO_2 y el O_2 son componentes comunes de la atmósfera y se encuentran en un estado de equilibrio termodinámico con otros componentes de la atmósfera, por lo tanto, estas sustancias se han adoptado como sustancias de referencia para el carbón y el oxígeno respectivamente.

La primer definición dada para la exergia química indica que, para obtener la máxima cantidad de trabajo, el proceso usado debe ser totalmente reversible. El estado inicial en este proceso es el estado ambiental definido por T_0 y P_0 , y el estado final es el estado muerto definido por T_0 y la presión parcial P_{00} de la sustancia gaseosa de referencia en la atmósfera. Ya que tanto el estado inicial como el final están a T_0 , podemos usar un proceso isotérmico reversible para reducir la sustancia de T_0, P_0 a T_0, P_{00} . Tal proceso cumple la condición de "transferencia de calor reversible sólo con el ambiente", estipulada en la definición de la exergia química, Ex_0 . Al final del proceso de expansión, el gas puede descargarse reversiblemente (mediante una membrana semipermeable) a la atmósfera. Este proceso corresponde "al intercambio de sustancias sólo con el ambiente" referido en la definición.

El trabajo obtenido de tal proceso, por el mol de sustancia será igual a la exergia química molar, ϵ_Q . Para un gas ideal tenemos:

$$\epsilon_Q = RT_0 \ln \frac{P_0}{P_{00}} \quad (3.17)$$

3.7.3. EXERGIA QUIMICA DE UNA MEZCLA.

En muchas aplicaciones importantes el medio que realiza el trabajo es una mezcla de gases ideales, por ejemplo: el gas combustible, los productos de combustión, etc.. La mezcla se suministra a un flujo constante a P_0 y T_0 . Cada uno de los n componentes se separa en turnos por una membrana semipermeable, y luego se comprimen reversible e isotérmicamente a su presión parcial en la mezcla de P_i a P_0 . El trabajo total de compresión por mol de gas es:

$$\sum_I [w_{fI}]_{REV} = RT_0 \sum_I x_i \ln x_i \quad (3.18)$$

donde:

x_i = La fracción molar del i -ésimo componente en la mezcla.

Cada componente separado es descargado de su compresor a P_0 , T_0 teniendo en este punto una exergia molar ϵ_{Q_i} , mientras que su flujo por mol de mezcla es x_i .

Como todo proceso que ocurre en un dispositivo reversible, la exergia de la mezcla del gas es la suma de las exergias de sus componentes más el trabajo de compresión:

$$\epsilon_{Q_{MEZ}} = \sum_I x_i \epsilon_{Q_i} + RT_0 \sum_I x_i \ln x_i \quad (3.19a)$$

Puesto que el segundo término del lado derecho de la Ec. 3.19a siempre es negativo, la exergia química de la mezcla siempre es menor que la suma de las exergias de sus componentes a la presión y temperatura de la mezcla. Las Ecs. 3.18 y 3.19a también se aplican a soluciones ideales de líquidos, es decir, aquellas que se producen sin cambios en su volumen o entalpía.

En el caso de soluciones reales, la exergía de una mezcla puede obtenerse si se conocen los coeficientes de actividad, γ_i , para cada uno de los componentes. En este caso se obtiene una forma más general de la Ec. 3.19a:

$$E_{QMEZ} = \sum_i x_i E_{Q_i} + RT_0 \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i \quad (3.19b)$$

Los coeficientes de actividad pueden ser mayores o menores que la unidad y son la unidad, para soluciones ideales. La exergía química de soluciones reales también puede obtenerse a partir de diagramas de exergía contra concentración.

El trabajo de compresión, el segundo término del lado derecho de las Ecs. 3.19a y 3.19b, puede interpretarse como el trabajo mínimo necesario para separar los componentes de la mezcla y liberarlos a la presión y temperaturas ambientales. Esta interpretación es muy útil cuando se analizan procesos de destilación.

3.7.4. LA EXERGÍA QUÍMICA EN EL MÉTODO DE EXERGÍA.

Claramente, la exergía química es un componente integral de la exergía y éste se evalúa en relación a su estado natural de referencia dado por el ambiente. Este tipo de estado de referencia es esencial en cualquier cálculo que involucre una reacción química. Sin embargo, si el proceso analizado no involucra reacciones químicas y por tanto no hay cambios en la composición química de las corrientes que cruzan las superficies de control y tampoco hay intercambio de sustancias con el ambiente, el componente químico de la exergía se cancela en el balance de exergía. Bajo estas condiciones, los valores de exergía pueden obtenerse de tablas o gráficas como valores relativos. Estos valores están calculados en relación a cualquier estado de referencia conveniente, definido por h_a y s_a .

lo cual nos da lo siguiente:

$$e_Q = h - T_0 s - \beta_a \quad (3.20)$$

donde:

$$\beta_a = h_a - T_0 s_a$$

Una posible elección para el estado de referencia es el estado ambiental a P_0, T_0 cuando el valor relativo de exergía es el componente físico de la misma. Generalmente es conveniente seleccionar un estado de referencia tal que todos los valores de exergía en el rango útil sean todos positivos. Para lograr esto, se puede tomar $T_a = T_0$ y el valor de P_0 correspondiente a la menor presión parcial en el rango útil de valores.⁵

⁵ Nelson, T. A. 1968.

3.8. METODO DE EXERGIA.^{9,10,11}

"El método de exergia es indispensable para determinar la calidad de la energía, así como para medir su degradación en un proceso real, debido a que es la segunda ley la que gobierna los límites e la convertibilidad entre las diferentes formas en que se manifiesta la energía. La aplicación del método de exergia puede hacerse utilizando diagramas temperatura-entropía que indican claramente las pérdidas de exergia de manera cualitativa y cuantitativa. Sin embargo, la mejor manera de aplicar el método a sistemas complejos es mediante el sistema de bloques, en el que las ecuaciones para el cálculo del cambio de exergia y las pérdidas, se presentan en bloques. Las entradas y las salidas de cada bloque involucran los parámetros de proceso pertinentes del sistema, incluyendo los valores de exergia al inicio y al final del proceso considerado en cada bloque. Para plantear el método es necesario establecer un diagrama de flujo y efectuar los cálculos para cada bloque del sistema.

3.8.1 METODOLOGIA.

A continuación se presenta una posible metodología para efectuar una evaluación energética de cualquier proceso o instalación industrial, factible de aplicar en cualquier etapa, ya sea en fase de diseño, o como auditoría energética a una instalación existente.

A) DIAGRAMA DE BLOQUES.

El diagrama de bloques constituye el primer paso de la aplicación del Método de Exergia. Su elaboración permite descomponer a la instalación a ser analizada en tantos componentes como sea necesario para obtener resultados precisos y relevantes. De esta forma pueden agruparse en un solo bloque diferentes equipos que por sus características no merezcan ser analizados individualmente, o bien un solo equipo puede ser dividido en diferentes bloques para conocer de manera más detallada, su influencia en el proceso. El diagrama de bloques se construye a partir del diagrama de flujo de proceso, de acuerdo a la precisión que se desea en los resultados. A diferencia del diagrama de flujo, en el diagrama de bloques se muestran de manera explícita todas y cada una de las corrientes que representan un flujo de exergia, ya sea que esté o no acompañado de materia; entre dichas corrientes se incluyen electricidad, vapor motriz, condensado, gases de combustión, combustibles, aire, agua de enfriamiento y de retorno, etc. Todo el procedimiento analítico se realiza entonces en base a la numeración de bloques utilizada en el diagrama, considerando todas las corrientes de exergia que como tal se incluirán y que quedarán integradas al balance de materia y exergia del proceso a analizar.

⁹ Ilvoro, R., 1989, pp. 23-32.

¹⁰ Anaya, A., Ilvoro, R., Septiembre-Diciembre 1989, pp. 11-18.

¹¹ Ilvoro, R., González, G. V., García, V. M., Pardo, R., Escarcoga, C., 1989, pp. 286-311.

También podemos expresar la utilidad del diagrama de bloques de la siguiente forma:

"Para aplicar un análisis de exergia en un sistema complejo es necesario traducir el diagrama convencional de flujo de proceso en un diagrama de bloques que determinará el procedimiento de cálculo. Este diagrama provee una técnica para ordenar los cálculos analíticos para alcanzar cualquier grado de precisión que se desee en los resultados.

Las entradas y salidas de cada bloque representan los parámetros de proceso pertinentes incluyendo los valores de exergia total para cada corriente considerando tanto las corrientes de proceso como las corrientes de servicios y efluentes.

La sección de carga y reacción de la planta Hidrodesulfuradora de Diesel está dividida en 16 bloques que producen requieren, o están interconectados por 34 corrientes de exergia. El diagrama de bloques de dicha sección se muestra en la Fig. 5.6, donde también se enlistan los bloques y las corrientes en el mismo.

B). BALANCE DE MATERIA Y EXERGIA.

Una vez identificadas todas las corrientes y bloques que integran la instalación es necesario obtener el balance de materia y exergia, que consiste fundamentalmente en obtener los valores de exergia de cada una de las corrientes que intervienen en el proceso. Para poder calcular dicho balance es necesario realizar primeramente un balance de materia y entalpía, de acuerdo con las características específicas de las corrientes, aplicando el método de cálculo de propiedades más adecuado. La obtención del balance de materia y exergia es una de las partes fundamentales de la aplicación del Método de Exergia y en general la que representa la mayor proporción del tiempo. De la consistencia de los valores obtenidos en el balance depende la certidumbre de todo el análisis efectuado.

C). PERDIDAS DE EXERGIA.

A partir de los valores de exergia de todas y cada una de las corrientes que integran el diagrama de bloques, se procede a evaluar las pérdidas de exergia para cada bloque, para cada grupo de equipos, para diferentes secciones importantes y para todo el proceso global. Las pérdidas de exergia se componen de dos conceptos principales. El primero, y quizás el más importante, se refiere a las pérdidas de exergia que se producen debido a la irreversibilidad de los procesos que genera la producción entrópica en los mismos y se conocen como Pérdidas Irreversibles. Este tipo de pérdidas se deben en general a la utilización del potencial disponible para que un proceso ocurra, como sería el caso de los procesos de combustión, de transferencia de calor, de pérdidas por fricción, de reacciones químicas, etc. El segundo se refiere a las pérdidas que se producen al desalciar corrientes al ambiente, y se conocen como Exergia Lanzada al Ambiente o simplemente Pérdidas Efluentes.

Las pérdidas irreversibles se obtienen de la diferencia entre la suma de las exergias de las corrientes de entrada a un bloque, equipo, sección o proceso, menos la suma de las exergias de las corrientes de salida.

De acuerdo con la Termodinámica, las pérdidas irreversibles son siempre positivas, esto es, en todo proceso real la energía se degrada, o dicho de otra manera, la exergía disminuye, salvo que se trate de un proceso ideal. Las pérdidas efuentes se obtienen directamente del valor de la exergía que es lanzada al ambiente, como ocurre por ejemplo con las corrientes de gases de combustión y aire de aerorefrigeradores; en el caso de agua de enfriamiento, estas pérdidas están dadas por la diferencia entre las exergías del agua de enfriamiento y de retorno. Este tipo de pérdidas representan un potencial directo de recuperación. Con objeto de obtener una visión completa de las pérdidas de exergía en la instalación analizada, se realizan cálculos de las mismas para los bloques, los grupos de equipos representativos, las secciones importantes de la unidad, y totales.

Se pueden expresar las pérdidas exérgicas (*PEX*) con las siguientes expresiones:

$$PEX = Irr + Efl \quad (3.21)$$

$$Irr = \sum Ex_{entrada} - \sum Ex_{salida} \quad (3.22)$$

y

$$Efl = \sum Ex_{corr. desalojadas al ambiente} \quad (3.23)$$

donde:

PEX = Pérdidas de Exergía.

Irr = Pérdidas Irreversibles.

Efl = Pérdidas Efuentes.

D). EFECTIVIDAD EXÉRGICA.

Para definir el comportamiento de un sistema, las pérdidas de energía proporcionan información muy valiosa, sin embargo, para comparar diferentes sistemas entre sí es necesario utilizar un segundo parámetro denominado Efectividad. La efectividad se define como la relación entre la ganancia de la exergía obtenida en el proceso con respecto a la exergía suministrada para tal efecto, y proporciona una medida del aprovechamiento de la exergía y de qué tan bien efectúa el sistema su función.

La eficiencia energética convencional llamada "eficiencia térmica", basada en la primera ley, ha sido usada comúnmente para comparar sistemas. Sin embargo, es claro que la eficiencia térmica, aunque a veces útil, no es un parámetro completamente racional para lograr ese objetivo, debido a que los diferentes tipos de energía tienen diferentes capacidades, ya sea para transferencia de calor o trabajo. La efectividad exérgica en cambio sí es un parámetro racional, puesto que las exergías de gases calientes, vapor, electricidad, combustible, etc., son todas equivalentes unas con otras como medidas de alejamiento del equilibrio y de la capacidad para producir un cambio.

Algunos investigadores han usado también otro parámetro conocido como eficiencia exérgica, que se define como la relación de la exergía que sale a la exergía que entra. Sin embargo, esta eficiencia está restringida a procesos a régimen permanente, mientras que la efectividad es aplicable tanto a sistemas en régimen permanente como intermitente, abiertos o cerrados. La eficiencia exérgica puede ser intensiva para algunos procesos, y mide únicamente el funcionamiento termodinámico del proceso, independientemente de si su función se logra o no.

La efectividad exérgica se calcula mediante la relación del incremento de exergía que obtiene(n) determinada(s) corriente(s) dentro de un equipo, bloque o sección, entre la disminución en exergía que experimenta(n) la(s) corriente(s) que suministra(n) la energía necesaria para que el equipo o sección opere, esto es, la ganancia obtenida de la exergía entre la exergía suministrada para el efecto. De acuerdo con su definición la efectividad mide el funcionamiento de un equipo o bloque, independientemente de si la ganancia de exergía se obtiene en una corriente de proceso o de servicio; de manera que para el caso de aquellos equipos en los que la o las corrientes de proceso pierden exergía, la ganancia estará dada por la o las corrientes de servicio. Tal es el caso de equipos como los aerocentrífugos, los condensadores, los desaserradores, los atemperadores, etc. Existen también equipos en los que definitivamente no existe una ganancia de exergía, ni siquiera para una corriente de servicio. En este caso la efectividad es nula. Por ejemplo, en las válvulas.

En el caso de sistemas de transferencia de masa, mezcladores, torres de destilación, y otros, el definir una ganancia de exergía suministrada en términos de corrientes que entran y salen del sistema, resulta particularmente difícil por lo que es necesario tomar consideraciones especiales en el cálculo de la efectividad. El concepto de la efectividad adquiere singular importancia cuando se está evaluando una unidad como un todo en la cual el término de "efectividad exérgica total" es un parámetro indicativo del funcionamiento global de la unidad.

La relación de corrientes que adquieren exergía a aquellas que suministran exergía prevalece pero ahora la consideración es en límites de batería, de manera que el término correspondiente al numerador está integrado únicamente por la diferencia en la exergía (ganada) de la corrientes de proceso (productos menos materias primas) y el denominador contiene únicamente los suministros netos de exergía primaria (combustible, electricidad, vapor menos condensado, suministros externos, etc.).

Las expresiones para la efectividad exérgica (*Efect*) en el caso de los intercambiadores y las bombas son las siguientes:

Sin pérdidas efuentes:

$$Efect = \frac{\sum Ex_{\text{neto ganada}}}{\sum Ex_{\text{neto suministrada}}} = \frac{\sum Ex_{\text{neto suministrada}} - I_{rr}}{\sum Ex_{\text{neto suministrada}}} = 1 - \frac{I_{rr}}{\sum Ex_{\text{neto suministrada}}} \quad (3.24)$$

En caso de haber pérdidas efuentes;

$$Efect = \frac{\sum Ex_{neta\ ganada}}{\sum Ex_{neta\ suministrada}} = \frac{\sum Ex_{neta\ suministrada} - PEX}{\sum Ex_{neta\ suministrada}} = 1 - \frac{PEX}{\sum Ex_{neta\ suministrada}} \quad (3.25)$$

En el caso del reactor, los tanques separadores, el filtro, los mezclados y las separaciones se utiliza un parámetro alternativo a la efectividad, denominado eficiencia (η) y definido de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{\sum Ex_{salida}}{\sum Ex_{entrada}} = \frac{\sum Ex_{entrada} - I_{rr}}{\sum Ex_{entrada}} = 1 - \frac{I_{rr}}{\sum Ex_{entrada}} \quad (3.26)$$

E). POTENCIAL DE MEJORAMIENTO.²³

"Para describir un bloque o unidad resulta sumamente provechoso la definición de un tercer parámetro. Este parámetro denominado potencial de mejoramiento considera tanto las pérdidas irreversibles y efuentes como la efectividad energética y es una medida de qué tanto y qué tan fácilmente un sistema puede ser mejorado. El potencial de mejoramiento para un bloque o equipo se obtiene a partir de las pérdidas irreversibles multiplicadas por uno menos la efectividad del bloque (expresada en tanto por uno) más las pérdidas efuentes presentes en el bloque. Este potencial está constituido por tres contribuciones:

- 1.- El potencial relativo (uno menos la efectividad) es una medida de qué tan fácilmente puede mejorarse un sistema; si, la efectividad es muy baja el potencial relativo se aproxima a su valor máximo de manera que en el principio, el sistema podrá ser mejorado fácilmente.
- 2.- El potencial absoluto (pérdidas irreversibles) es una medida de que tanto puede mejorarse un sistema.
- 3.- El potencial ambiental es una medida de qué tanto podría mejorarse el sistema si se utilizaran los efuentes, por ejemplo, debido a su alta temperatura, en lugar de desalzar se exergía al ambiente.

²³ Shivers, R., 1988.

Es claro entonces la consideración del potencial de mejoramiento dentro del análisis exérgico, ya que indica los puntos del proceso que son susceptibles de ser mejorados de los equipos o áreas de proceso en los cuales se tiene la "capacidad" de recuperar, que es precisamente el objeto primordial de presente trabajo. Por lo tanto, el potencial de mejoramiento es un elemento objetivo y racional que marca las directrices básicas para la propuesta de modificación en los procesos y de cualquier planta industrial.

La expresión para el Potencial de Mejoramiento (*PTM*) es la siguiente:

$$PTM = I_{rr} (1 - E_{fect}) + E_{fl} \quad (3.27)^*$$

TOPOLOGIA DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACION DE DIESEL PESADO

4.1. DESCRIPCION DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACION DE DIESEL.^{12,13,22}

Con el propósito de tener una idea más clara del origen del diesel, a continuación se enlistan las unidades típicas dentro de una refinería y posteriormente se presenta la descripción general del proceso de hidrodesulfuración.

El proceso de refinación tiene la finalidad de separar los componentes que forman el crudo para la elaboración de combustibles (gas licuado, gasolina, turbosina, diesel, kerosina, gasóleos, etc.), así como materias primas para otros procesos (propileno, isobutano, butileno, isopentano, etc.).

Las unidades típicas de proceso dentro de una Refinería son las siguientes:

- Destilación Primaria.
- Destilación al vacío.
- Desintegración Catalítica (FCC).
- Hidrodesulfuradora de Naftas.
- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (HDI).
- Reformadora de Naftas.
- Tratadora y Fraccionadora de Hidrocarburos.

¹² Coulson, J. M., Richards, J. F., 1964.

¹³ Felder, R. M., Rousseau, R. W., 1961.

²² Nelson, W.L., 1967.

- Reductora de Viscosidad.
- Recuperadora de Azufre.
- Tratamiento de Aguas Amargas.

De estas unidades es de nuestro interés definir la Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios, correspondiente al Diesel (HDD), ya que en una sección de ésta se aplicará el análisis exérgico.

La unidad hidrodesulfuradora de diesel se compone de la siguientes secciones:

- Reacción.
- Compresión.
- Estabilización y Fraccionamiento

Cabe mencionar que en la sección de reacción siendo la primera en el proceso es donde está involucrada la preparación de la carga. En este trabajo por la importancia que representa la carga (energéticamente hablando), a la primera sección se le denomina Carga y Reacción.

4.1.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO.

La hidrodesulfuración es un proceso de refinación catalítica que utiliza un catalizador selectivo, en combinación con una corriente de gas rica en hidrógeno, para descomponer los compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, cloruros y compuestos metálicos, así como para saturar las olefinas presentes en las gasolinas. Los metales se eliminan por fijación de los mismos sobre la superficie del catalizador. También se elimina agua obteniéndose un producto seco y libre de impurezas.

Para llevar a cabo lo anterior, la carga se mezcla con una corriente rica en hidrógeno, vaporizándose en el tren de precalentamiento y en el calentador a fuego directo antes de entrar al reactor.

La hidrogenación se lleva a cabo a través de un lecho fijo de catalizador cuyos principios activos son Co-Mo.

Las reacciones que se efectúan son las siguientes:

- a) Saturación de olefinas con producción de parafinas y naftenos.
- b) Hidrogenación de los compuestos de azufre con la producción de parafinas y H_2S .
- c) Hidrogenación de los compuestos de nitrógeno con la producción de parafinas y amoníaco.
- d) Eliminación de oxígeno con producción de hidrocarburos y agua.

Las tres primeras reacciones son altamente exotérmicas.

El efluente del reactor se enfría y condensa.

La separación de fases se efectúa en el separador de productos del reactor del cual el gas rico en hidrógeno se envía como gas amargo a la planta de tratamiento con DEA. El líquido se envía a la sección de estabilización y fraccionamiento. De esta sección se obtendrá:

- 1.- Gas amargo.
- 2.- Diesel hidrotratado.

El Diesel hidrotratado es el producto principal de esta unidad.

4.1.2 QUIMICA DEL PROCESO.

A). REACCIONES TIPICAS DE HIDRODESULFURACION.

Las cargas de diesel contienen cantidades variables de compuestos contaminantes (estos contaminantes no son ambientales), que de no ser eliminados no se podrá lograr el grado de mejoramiento deseado en la carga a esta unidad.

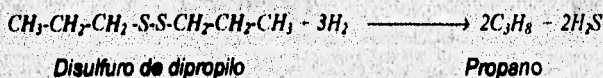
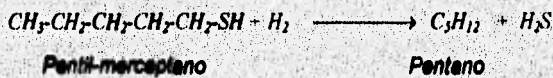
Los compuestos contaminantes de la carga se descomponen para formar hidrocarburos puros y compuestos que pueden ser fácilmente eliminables del producto.

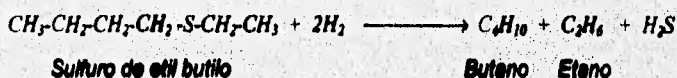
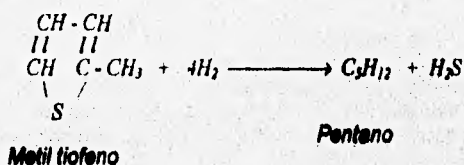
Las siguientes son algunas de las reacciones por medio de las cuales se efectúa la descomposición de los compuestos contaminantes y la saturación de olefinas.

B). REACCIONES DE HIDRODESULFURACION.

El azufre se encuentra en la alimentación especialmente como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, polisulfuros y tiofenos.

Los primeros componentes son predominantes de las gasolinas directas. Son fácilmente convertidos a sulfuro de hidrógeno por reacciones tales como:



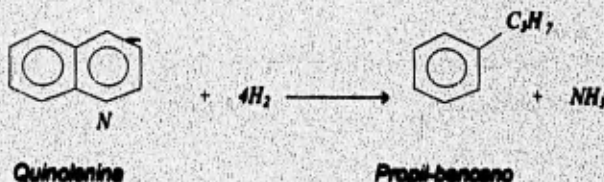
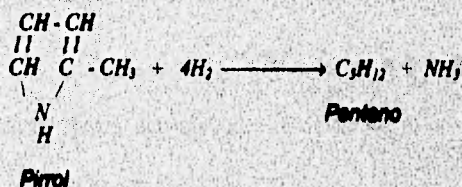


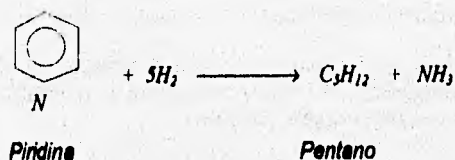
Generalmente se ha estimado que un contenido residual de azufre de 1 ppm. como máximo. Los tiofenos son los compuestos más difíciles de eliminar.

C). REACCIONES DE HIDRODESNITRIFICACIÓN.

En productos del petróleo, el nitrógeno se encuentra junto con el azufre. Esencialmente se encuentra en compuestos heterocíclicos siendo por ello más difícil la hidrodesnitrificación que la hidrodesulfuración.

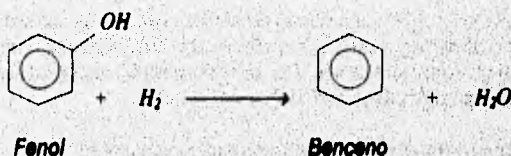
Las reacciones típicas para la eliminación de Nitrógeno son las siguientes:





D). REACCIONES DE DESCOMPOSICION DE COMPUESTOS OXIGENADOS.

El oxígeno se encuentra disuelto o contenido en compuestos heterocíclicos de azufre o nitrógeno o en forma de peróxidos o compuestos fenólicos. Esos compuestos se transforman en agua e hidrocarburos.



E). ELIMINACION DE ARSENICO Y COMPUESTOS METALICOS.

El platino tiene una fuerte afinidad por los metales, por lo tanto es imprescindible eliminarlos en el proceso de hidrodesulfuración.

Durante la desulfuración los compuestos metálicos (arsénico, plomo, cobre, o níquel) se descomponen, con formación de hidrocarburos puros.

La diferencia aquí consiste en que el metal contaminante se deposita sobre el catalizador y se une con los compuestos metálicos.

El máximo contenido de arsénico y otros compuestos metálicos no debe ser mayor de una *ppb*. (una parte por billón).

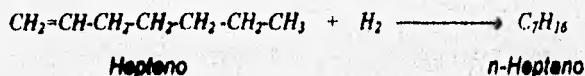
F). SATURACION DE OLEFINAS.

Los compuestos olefínicos, son compuestos no saturados, es decir, deficientes en átomos, lo que los hace relativamente reactivos.

Bajo las condiciones de operación del proceso las olefinas pueden producir depósitos importantes de carbón en los tubos del horno.

Las olefinas se convierten a parafinas en el reactor de hidrodesulfuración.

Las reacciones que se efectúan en el proceso de hidrodesulfuración son generalmente exotérmicas. Sin embargo, únicamente la saturación de olefinas y la descomposición de compuestos nitrogenados liberan una gran cantidad de calor.



G) OTRAS REACCIONES.

Todas las reacciones que ocurren en el proceso de hidrodesulfuración consumen hidrógeno. En cortes procedentes de desintegración, las olefinas son los mayores consumidores de hidrógeno debido a sus altas concentraciones. Por la misma razón los compuestos de azufre también consumen cantidades apreciables de hidrógeno.

Los compuestos de silicio (componentes de aditivos antiespumantes).

Los cloruros son muy dañinos, cuando su contenido es considerable, es importante su eliminación. Estos compuestos reaccionan con el hidrógeno formando ácido clorhídrico y el hidrocarburo correspondiente, por ejemplo:



4.1.3 VARIABLES DEL PROCESO.

En todos los procesos se presenta la necesidad de mantener dentro de ciertos límites flujos, presiones, temperaturas, composiciones, etc., por razones de seguridad o bien por estar especificados con las variables del proceso. Lo más frecuente es que este tipo de control se realice midiendo la variable que se necesita controlar (*variable controlada*), se compara esta medida con el valor al que se desea mantener la variable controlada (*valor deseado, de consigna o posición*) y se ajusta alguna variable adicional (*variable manipulada*), que tiene un efecto directo sobre la variable controlada, hasta que se obtiene el valor deseado.

Las principales variables de operación que afectan a las reacciones de hidrotreamiento son:

- Temperatura
- Presión
- Relación espacio-velocidad
- Relación molecular-hidrógeno/hidrocarburos

A). TEMPERATURA.

La temperatura de una sustancia en un estado particular de agregación (sólido, líquido o gas) es una medida de la energía cinética media que poseen las moléculas de la sustancia.

Incrementando la temperatura se aumentan las velocidades de reacción con hidrógeno. Sin embargo, se incrementa el depósito de carbón sobre el catalizador. Por lo tanto, es necesario, encontrar un balance entre la vida de servicio del catalizador y el efectuar una hidrogenación completa. De hecho debe fijarse la temperatura mínima que permita un adecuado hidrotreamiento de la carga. Esta temperatura se encuentra en el rango de 360 a 370 °C para catalizador nuevo y deberá aumentarse hasta 390°C para compensar la pérdida de actividad por envejecimiento.

B). PRESION.

Una presión es el cociente entre una fuerza y la superficie sobre la cual actúa. En consecuencia, las unidades de presión son unidades de fuerza divididas por unidades de superficie.

La presión se mantiene normalmente al máximo nivel permisible, de acuerdo con la presión de diseño de equipo. Esta presión elevada tiene un efecto favorable al limitar el depósito de carbón (por incremento en la presión parcial del hidrógeno) y favorece la hidrogenación de los compuestos de azufre y nitrógeno.

C). RELACION MOLECULAR-HIDROGENO/HIDROCARBUROS.

Esta relación se define por el número de moles de hidrógeno dividido entre el número de moles de hidrocarburos. Mientras mayor sea esta relación, menor será el depósito de carbón; de aquí que una alta relación de hidrógeno/hidrocarburos mejora las reacciones de hidrogenación.

De la cantidad total de hidrógeno introducida a la sección de reacción se consume una pequeña parte que es la requerida para las reacciones de hidrogenación; la mayor cantidad pasa a través del reactor sin cambio y permite una presión parcial de hidrógeno alta. Cuando la alimentación proviene directamente de destilación no hay problema, pero cuando proviene de almacenamiento deberá contarse con tanques de techo flotante o bien con tanques de techo fijo pero con atmósfera de gas inerte o gas combustible.

4.2 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO.

En la Fig. 4.1 se presenta el diagrama de flujo de proceso (DFP) para la sección de carga y reacción de la planta Hidrodesulfuradora de Diesel Pesado. A continuación se describe este diagrama.

La alimentación de diesel proveniente de la unidad de Destilación Primaria a razón de 144985 kg/h y a las condiciones de 87.7 °C y 1.77 kg/cm² man. aumenta su presión en la bomba BO-102 A/B, para pasar posteriormente por el filtro FI-101 donde se eliminan los sólidos.

Después la corriente se precalienta en el intercambiador IN-101, utilizando como medio de calentamiento una corriente diesel producto proveniente de la sección de estabilización y fraccionamiento, el aumento de temperatura es de 87.7 °C a 115.5 °C. De aquí pasa al tanque de carga TA-101, donde debido al tiempo de residencia en éste, es posible eliminarle agua a través de una pierna para dicho propósito.

Es importante mencionar que el flujo de agua (agua emarga) es intermitente y por lo tanto la válvula que controla este flujo está normalmente cerrada (NC).

De este acumulador, TA-101, la carga es enviada a la bomba de alta presión BO-101 A/B, la cual aumenta su presión hasta 72.14 kg/cm² man. (suficiente para pasar por un tren de intercambiadores de calor carga/efluente y el horno, y llegar al reactor a 65.25 kg/cm² man que es la presión óptima para la reacción).

La primera y más considerable carga térmica que recibe esta corriente, del efluente del reactor, es en el intercambiador IN-102 A/B, donde aumenta su temperatura de 115.5 °C a 309.8 °C, debido a este aumento de temperatura, la corriente (8) se vaporiza y en seguida se divide en dos, una (corriente 10) corresponde aproximadamente a la tercera parte de la corriente total y la otra (corriente 11) el resto.

En esta parte del proceso aparece una corriente de hidrógeno (26) proveniente de la sección de compresión, dicha corriente se precalienta en el intercambiador de calor IN-103 y posteriormente se divide en dos (13 y 14), la proporción de esta división es la misma, que la división de la corriente 8, es decir, aproximadamente la tercera parte del flujo de la corriente 27 corresponde a la corriente 14 y resto a la corriente 13, de esta manera más adelante se inyecta la corriente 14 en la corriente 10 y la corriente 13 en la corriente 11 sin perder la composición promedio de ambas corrientes.

La corriente 15 (10 + 14) será llevada a la temperatura de entrada al reactor (386.4 °C) por medio del intercambiador del efluente de reactor IN-104 y la corriente 17 (11 + 13) será calentada a esa misma temperatura por medio del calentador a fuego directo HO-101. Más adelante se mezclan estas corrientes y entran al reactor.

En el reactor se alimenta además de la corriente de diesel/hidrógeno otra corriente de hidrógeno de reposición (27) a razón de 6720 kg/h.

En el reactor, RE-101, se llevan a cabo las reacciones de hidrodesulfuración descritas anteriormente en la química del proceso y también como se menciono muchas de las reacciones son altamente exotérmicas provocando una temperatura de salida del reactor de 413.23°C .

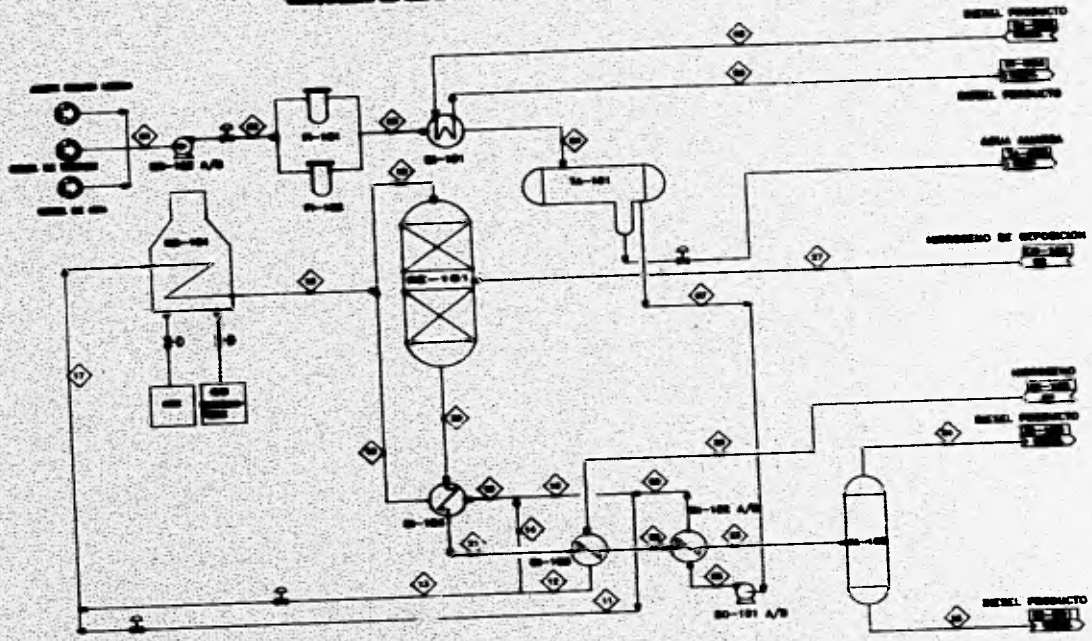
El efuente del reactor RE-101, a 413.23°C y $61.03\text{ kg/cm}^2\text{ man.}$, pasa por el lado de los tubos de los intercambiadores mencionados anteriormente hasta obtener una temperatura de 253.8°C a la salida de IN-102 A/B la cual es representada por la corriente 23.

La corriente 23, es enviada a tanque separador de productos del reactor, TA-106, donde se lleva a cabo una separación de fases. La fase líquida (corriente 25) se envía a la sección de estabilización y fraccionamiento y la fase gaseosa (corriente 24) rica en hidrógeno se envía a la sección de compresión para más tarde ser recirculado. La fase líquida constituye el producto principal de esta sección.

LEYENDA DE SIMBOLOS

- 1-100
- 1-101
- 1-102
- 1-103
- 1-104
- 1-105
- 1-106
- 1-107
- 1-108
- 1-109
- 1-110
- 1-111
- 1-112
- 1-113
- 1-114
- 1-115
- 1-116
- 1-117
- 1-118
- 1-119
- 1-120

- 1-100
- 1-101
- 1-102
- 1-103
- 1-104
- 1-105
- 1-106
- 1-107
- 1-108
- 1-109
- 1-110
- 1-111
- 1-112
- 1-113
- 1-114
- 1-115
- 1-116
- 1-117
- 1-118
- 1-119
- 1-120



U. N. A. M.

FIGURA 4.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

HIDRODESULFURADORA DE DIESEL
SECCION DE CIRCA

F.E.S.
ZARAGOZA



ANALISIS EXERGICO DE LA SECCION DE CARGA DE UNA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL PESADO.

5.1 INTRODUCCION.

El análisis está enfocado a la sección de carga de la planta Hidrodesulfuradora de Diesel que forma parte de la Refinería Miguel Hidalgo ubicada en Tula, Hgo.

El análisis contempla la sección en global así como los diferentes componentes de la misma (poniendo especial atención al calentador de carga), con el objeto de definir en primera instancia la situación energética real de la sección para posteriormente generar propuestas de modificación tendientes a mejorar equipos y/o proceso.

Dichas modificaciones se proponen directamente a los equipos principales de intercambio y generación de calor, como lo son los intercambiadores de calor y el calentador a fuego directo.

La evaluación está basada en las condiciones de operación teórica de la planta sustentadas por la simulación.

Para efectos prácticos en este trabajo las válvulas no se consideran en el análisis exergico debido a las cantidades tan pequeñas de pérdidas de exergía que involucran, causadas por la caída de presión en estos dispositivos.

El equipo de relevo no se considera en la totalización del suministro de energía, de las pérdidas de exergía y de los potenciales de mejoramiento, debido a su funcionamiento intermitente.

A continuación se presenta el desarrollo del análisis en la secuencia en que fueron evaluadas las diferentes etapas del mismo.

5.2 ALGUNAS EVALUACIONES PRELIMINARES AL ANÁLISIS EXERGICO.

En este punto se mencionan con cierto detalle algunas evaluaciones preliminares al análisis exérgico. En principio se explica de qué forma, en base a la información disponible, se obtuvieron las propiedades mínimas necesarias para identificar a un corte de diesel (NBP) en el simulador (SIMPROC) que sirvió como soporte para los cálculos en dicho análisis.

Así mismo, se presenta el desarrollo de los cálculos del balance de materia y entalpía en el calentador a fuego directo con la finalidad de llevar un seguimiento más detallado de este equipo, cuyo consumo energético es el más importante de la sección.

Además se presentan los grupos funcionales de los que consta cada corte de diesel, con la finalidad de presentar las bases para el cálculo de la exergía química, sin embargo, ésta no será considerada en el balance global de exergía (con excepción de la exergía química del gas combustible), debido a que el presente trabajo se limita al análisis de la sección de carga y no contempla al reactor como tal, si no como un equipo de transferencia de calor, sin considerar las reacciones químicas que en él se desarrollan.

5.2.1 OBTENCION DE LAS PROPIEDADES DEL DIESEL.

El petróleo está formado por una gran variedad de compuestos que no pueden ser identificados individualmente y que, por su número, presentan requerimientos de memoria excesivos para su manejo como componentes identificables. El procedimiento que sigue el SIMPROC para procesar fracciones de petróleo consiste en dividir el crudo, o fracción considerada, en este caso diesel, en una serie de cortes definidos sobre la curva de destilación correspondiente y asignar a cada corte las propiedades de un componente hipotético (pseudo-componente), que represente el comportamiento global de todos los compuestos comprendidos en el rango de destilación de dicho corte. La información mínima necesaria para definir completamente un pseudo-componente es cualquiera de las siguientes combinaciones:

- Temperatura Normal de Ebullición (NBP) y Peso Molecular (PM)
- Temperatura Normal de Ebullición y Densidad API ($^{\circ}$ API)
- Peso Molecular y Densidad API

En el inicio del desarrollo de este análisis se conocía sólo de que cortes de Diesel consistía la carga pero no cuales eran sus propiedades (tales como la TB, el PM, los grados API, etc.), sin embargo, se contaba con otra serie de cortes de Diesel en el mismo rango de temperaturas de ebullición con dichas propiedades conocidas, es decir, se conocían las propiedades de los cortes al inicio y final de la serie.

Para determinar las propiedades de los cortes intermedios fue necesario obtener las ecuaciones que describieran el comportamiento de los cortes de diesel, el peso molecular y los grados API en función de la temperatura normal de ebullición.

En la Tabla 5.1 se presentan la serie de cortes de diesel con propiedades conocidas, a partir de los cuales se obtienen las relaciones antes mencionadas.

TABLA 5.1
PROPIEDADES CONOCIDAS DE ALGUNOS CORTES DE DIESEL

| NBP | TB (°F) | PM | API | NBP | TB (°F) | PM | API |
|-----|---------|-------|--------|-----|---------|---------|--------|
| 195 | 244.418 | 108.8 | 47.423 | 295 | 512.876 | 211.072 | 35.801 |
| 203 | 265.682 | 111.8 | 45.837 | 304 | 536.802 | 222.785 | 34.371 |
| 213 | 282.857 | 120.6 | 45.008 | 314 | 562.618 | 235.784 | 32.773 |
| 222 | 317.642 | 129.2 | 44.501 | 323 | 586.995 | 249.008 | 31.596 |
| 229 | 336.894 | 138.1 | 44.112 | 333 | 612.628 | 262.687 | 30.101 |
| 238 | 383.831 | 145.9 | 42.689 | 342 | 637.341 | 276.407 | 28.825 |
| 249 | 387.924 | 155.0 | 41.374 | 351 | 662.013 | 287.314 | 28.511 |
| 258 | 414.292 | 166.4 | 41.071 | 361 | 687.894 | 301.592 | 25.277 |
| 268 | 439.018 | 176.5 | 39.441 | 368 | 707.774 | 320.683 | 26.935 |
| 277 | 464.388 | 188.0 | 38.304 | 377 | 731.901 | 358.393 | 33.444 |
| 286 | 488.521 | 199.9 | 37.563 | 386 | 765.007 | 402.526 | 42.369 |

En la Fig. 5.1 se representa el comportamiento de los cortes de diesel (NBP), en función la temperatura de normal de ebullición (TB), como se puede apreciar esta relación tiene una tendencia lineal con un buen grado de confiabilidad ($R^2=0.9998$). A partir de la ecuación de tendencia se obtiene la temperatura de normal de ebullición para los cortes de diesel que componen la carga de esta planta.

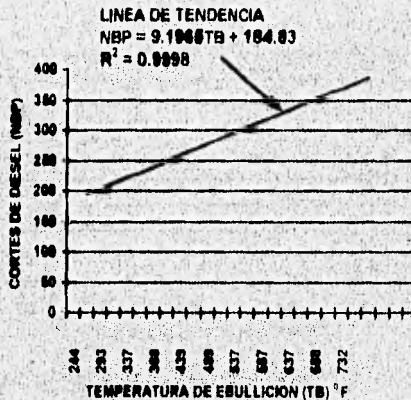


FIGURA 5.1 RELACION ENTRE LOS CORTES DE DIESEL Y LA TEMPERATURA DE EBULLICION

En la Fig. 5.2 se representa el comportamiento del PM en función de la TB , de aquí tenemos que $PM = 55.75(1.00262)^{TB}$, con una correlación de 0.9974.

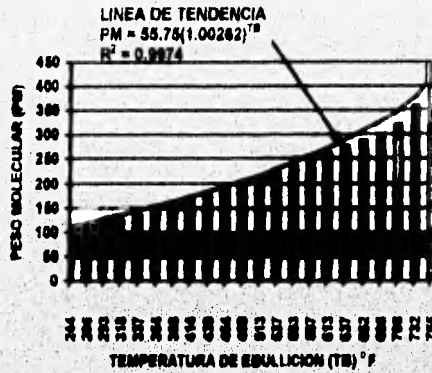


FIGURA 5.2 RELACION ENTRE LA TEMPERATURA DE EBULLICION Y EL PESO MOLECULAR PARA LOS CORTES DE DIESEL.

La Fig. 5.3 representa el comportamiento de los grados API en función de TB , como puede notarse la relación entre estas variables no tiene una tendencia que se pueda definir de una manera confiable.

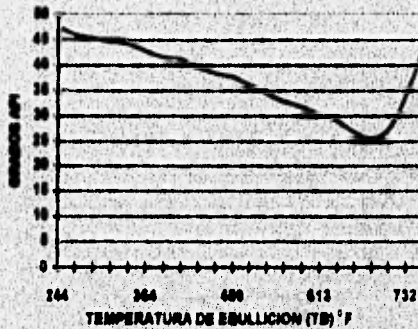


FIGURA 5.3 RELACION ENTRE LOS GRADOS API Y LA TEMPERATURA DE EBULLICION.

5.2.2 DETERMINACION DE LOS FLUJOS DE COMBUSTIBLE Y AIRE PARA LA COMBUSTION, ASI COMO DE LOS PRODUCTOS DE LA MISMA.

El cálculo del poder calorífico del gas combustible se obtuvo a partir de la suma del calor de combustión de cada uno de sus componentes multiplicada por su fracción molar. En la Tabla 5.2 se presenta la composición y calor de combustión¹⁴ de los componentes del gas combustible.

| | NOMBRE | % mol | CALOR DE COMBUSTION, ¹⁴ Hc kJ/m ³ |
|--------------------------------|---------------------------|----------|---|
| | | | INFERIOR SUPERIOR |
| CO ₂ | México de Carbono | 1.00 | ----- |
| H ₂ S | Sulfuro de H ₂ | 3.20 | 22202.46 21102.46 |
| H ₂ | Hidrógeno | 21.00 | 10244.42 12107.05 |
| C ₂ H ₄ | Etileno | 45.02 | 34011.49 37736.74 |
| C ₂ H ₆ | Etano | 20.91 | 61131.27 66756.5 |
| C ₃ H ₈ | Propano | 7.69 | 88847.10 96483.85 |
| C ₄ H ₁₀ | Butano | 1.18 | 115966.88 125540.77 |

Los valores reportados en la Tabla 5.2 están referidos a 60 °F (288.71 K), 30 plg. de Hg, 1.002632 atm), por lo tanto su densidad molar es $4.232 \times 10^{-5} \text{ gmol/cm}^3$. Sin embargo, el Gas Combustible es alimentado en L.B. a 5.5 kg/cm² y 25 °C, pero la presión máxima del Gas Combustible en los quemadores es de 30 psig (41.3 psia). Si se considera que la presión máxima es 25% mayor a la normal, se tienen las condiciones de P' y T' para el Gas combustible el Horno, por lo tanto, su densidad molar: $\rho = 8.6125 \times 10^{-5} \text{ gmol/cm}^3$.

El Poder Calorífico Inferior del Gas Combustible se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Poder Calorífico (PCI)} = \sum x_i H_{c,i} \tag{5.1}$$

dividido por su densidad molar, se obtiene el Poder Calorífico Inferior por gmol, dicho valor es independiente de las condiciones de presión y temperatura, sólo depende de su composición química.

$$PCI = 925.26 \text{ KJ/gmol}$$

* NOTA: En la referencia estos datos están expresados en BTU/jr³, el factor de conversión es: 1 BTU/jr³ = 37.2525 KJ/m³.

¹⁴ Perry, R. M., Green D. W. 1992 Toms 08, Tabla 9-39.

En la Fig. 5.4 se representan los datos disponibles para el balance de materia y energía en el calentador a fuego directo, HO-101.

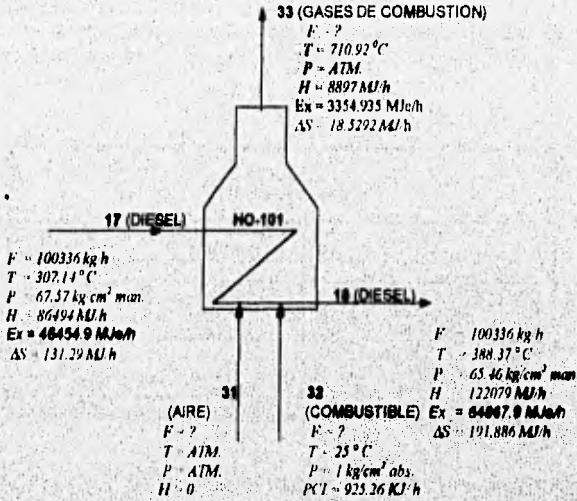


FIGURA 5.4 BALANCE DE MATERIA Y ENTALPIA EN EL CALENTADOR HO-101.

El calor absorbido por el fluido de proceso (DIESEL), podemos obtenerlo a partir de:

$$\Delta H_{\text{DIESEL}} = H_{18} - H_{17} = 33073.781 \text{ MJ/h}$$

La eficiencia del horno habiendo considerado gas para el calentamiento y la ausencia de un equipo de precalentamiento de aire se supone de un 80%, es decir:

$$\eta = 0.80$$

Entonces el flujo de gas combustible para el horno, lo obtenemos despejando la siguiente ecuación:

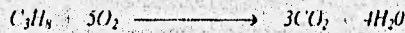
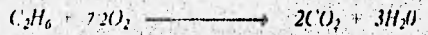
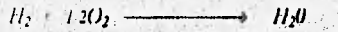
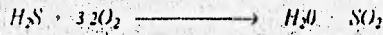
$$\frac{\text{Calor absorbido por el fluido}}{(\text{Poder calorífico}) (\text{Flujo de combustible})} = \text{Eficiencia} \quad (5.2)$$

$$\text{Flujo de Combustible (F)} = 48074.96 \text{ g/mol h}$$

Una vez que se conoce la cantidad de combustible que se utilizará en el proceso, es posible calcular la cantidad de aire y productos de combustión.

La combustión se lleva a cabo de acuerdo a las siguientes reacciones

A) REACCIONES DE COMBUSTION.



En la Tabla 5.3 se presenta el balance de materia para la combustión de cada uno de los componentes del gas combustible. Se calcula así, el oxígeno estequiométricamente necesario para dicha combustión.

| TABLA 5.3 GAS COMBUSTIBLE | | | | | | |
|--------------------------------|-------|------------|------------------|--------------------|---------------|--------------------|
| | % mol | n mol/b | Oxígeno mol/b | Bal. de C mol/b | Agua mol/b | Bal. de H mol/b |
| CO ₂ | 1.00 | 480.75 | — | 480.75 | — | — |
| H ₂ S | 1.20 | 1538.1 | 2307.60 | — | 1538.10 | 1538.10 |
| H ₂ | 21.00 | 10095.74 | 5047.87 | — | 10095.74 | — |
| CH ₄ | 35.02 | 21643.25 | 43286.7 | 21643.15 | 43286.7 | — |
| C ₂ H ₆ | 20.91 | 10052.47 | 35183.66 | 20104.95 | 30157.43 | — |
| C ₃ H ₈ | 7.69 | 3696.96 | 18484.82 | 11096.80 | 14782.86 | — |
| C ₄ H ₁₀ | 1.18 | 1567.28 | 3687.35 | 2269.14 | 2836.42 | — |
| TOTAL | 100 | 48074.66 | 107998 | 53589.07 | 102702.4 | 1538.10 |

La cantidad de Oxígeno en exceso es de 20 %, la cual garantiza el 100% de la Combustión:

$$O_2(\text{EXCESO}) = 21599.6 \text{ gmol/h.}$$

$$O_2(\text{TOTAL}) = 129597.6 \text{ gmol/h.}$$

El nitrógeno presente en los productos de combustión es calculado a partir del oxígeno total, considerando que la composición de aire es 21% oxígeno y 79% nitrógeno.

$$N_2 = 487533.8 \text{ gmol/h}$$

En la tabla 5.4 se presentan los flujos molares de los productos de combustión.

| COMPUESTO | n_i gmol/h | X_i |
|------------------|-----------------|--------|
| CO ₂ | 55589.07 | 0.0831 |
| H ₂ O | 102702.5 | 0.1535 |
| SO ₂ | 1538.40 | 0.0023 |
| O ₂ | 21599.6 | 0.033 |
| N ₂ | 487533.8 | 0.7288 |
| TOTAL | 648493.4 | 1.00 |

5.2.3. CÁLCULO DEL PERFIL DE TEMPERATURAS EN EL HORNO.

Una vez habiendo calculado los flujos tanto de combustible y aire como de los productos de combustión el siguiente paso es determinar el perfil de temperaturas en el horno ya que este es de capital importancia para el posterior análisis exérgico. Dicho perfil incluye la temperatura de flama, la temperatura de la zona de convección y la temperatura a la que son arrojados los gases de combustión a la atmósfera. Para ello se calculará primero la temperatura de reacción (en la combustión también llamada temperatura de flama). Suponiendo que esta reacción es adiabática, es decir, que no hay intercambio de calor entre el horno donde se lleva a cabo la reacción y los alrededores y cuando no se presentan otros efectos (tales como de trabajo, de ionización, de formación de radicales libres, etc.) y suponiendo también que la temperatura de reacción corresponde a la combustión total. El principio en el cual se basa el cálculo de la temperatura de reacción adiabática consiste en suponer que toda la energía desprendida de la reacción a cierta temperatura de referencia (25 °C) más la energía que se introduce con la corriente de alimentación (relativa a la misma temperatura de referencia) se encuentra disponible para aumentar la entalpía de los productos.

Entonces para determinar la temperatura máxima que tenemos en el horno, sabemos que el calor generado por la combustión esta dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{comb} = PCI(F) = 44481.837 \text{ MJ/h} \quad (5.3)$$

Este calor también se puede obtener a partir de la integración de la siguiente ecuación aplicada a los productos de combustión.

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_2} \sum_i n_i C_{p_i} dT \quad (5.4)$$

donde:

- T_0 es la Temperatura de Referencia, 298.15 K.
- T_2 es la Temperatura de Flama en K.
- n_i es el flujo molar de los Gases de Combustión gmol/h.
- C_{p_i} es la Capacidad Calorífica a Presión Constante de los Gases de Combustión J/gmolK
- y ΔH es la Entalpia de los productos de combustión entre T_0 y T_2 , en J/h

En este trabajo la ecuación de la capacidad calorífica a presión constante en función de la temperatura¹⁵, $C_p(T)$, se expresa de la siguiente manera:

$$C_p(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (5.5)$$

donde: A, B, C, D, son constantes particulares para cada especie.

sustituyendo la Ec. 5.5 en la Ec. 5.4 e integrando se obtiene:

$$\Delta H = \sum_i n_i \left[A(T_2 - T_0) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_0^2) + \frac{C}{3}(T_2^3 - T_0^3) + \frac{D}{4}(T_2^4 - T_0^4) \right] \quad (5.6)$$

Debido al carácter de la información disponible, la determinación de la temperatura de flama se obtuvo por medio de una iteración con T_2 , hasta conseguir que $\Delta H = \Delta H_{comb}$ obtenido de la Ec. 5.3.

¹⁵ Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K.: 1967.

La temperatura obtenida mediante este procedimiento es:

$$T_2 = 2123.52 \text{ K o } 1850.41^\circ\text{C}$$

Con el fin de visualizar mejor los conceptos de temperatura de flama y calor de combustión en la Fig. 5.4 se presenta el comportamiento del C_p promedio de los productos de combustión en función de la temperatura; como se puede observar el área bajo la curva entre T_0 y T_2 representa el calor de combustión por $gmol$. Cabe hacer notar que la ecuación que da origen a esta curva es muy similar a la del nitrógeno, ya que éste representa el 72.88% de los productos de combustión (ver Tabla 5.4).

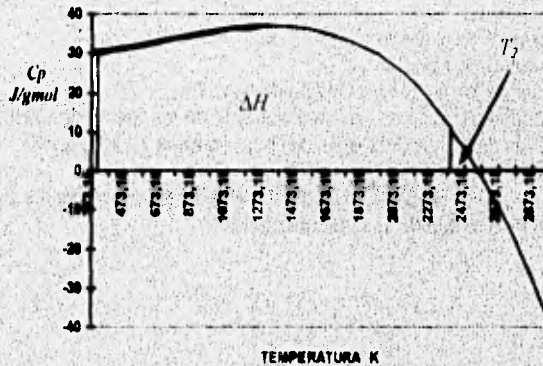


FIGURA 5.5 REPRESENTACION GRAFICA DE LA ENTALPIA PARA LOS PRODUCTOS DE COMBUSTION.

El cálculo de la temperatura de la zona de convección se obtiene de la misma manera que la temperatura de flama igualando la Ec. 5.6 a la entalpia de dicha zona que se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{ZC} = \Delta H_{comb} - 0.85(\Delta H_{DIESEL}) = 13229.57 \text{ MJ/h} \quad (5.7)$$

Este valor se obtiene suponiendo que el 15% de la entalpia total que adquiere el diesel en el horno es en la zona de convección en base a que aproximadamente el 25% del flujo de diesel en el horno, para un tiempo dado, está en esta zona.

La temperatura en la zona de convección es:

$$T_{ZC} = 939.78 \text{ K o } 666.63 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Así mismo para calcular la temperatura de salida de los gases de combustión se conoce su entalpia mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{SG} = \Delta H_{comb} - \Delta H_{DIESEL} = 8896.367 \text{ MJ/h} \quad (5.8)$$

donde:

ΔH_{SG} es la entalpia con la cual salen los productos de la combustión.

Siguiendo el mismo procedimiento que se utilizo para el cálculo de la temperatura de flama e igualando la Ec. 5.4 a ΔH_{SG} en lugar de ΔH_{comb} , obtenemos que la temperatura de salida de los gases de combustión (T_{SG}) es:

$$T_{SG} = 710.92 \text{ K o } 437.77 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Analizando. Los productos de combustión a la salida del horno tienen una temperatura de 710.92 K y a esta temperatura contienen 8896.367 MJ/h los que corresponden al 20% de la energía total liberada por la combustión. De estos 8896.367 MJ/h el 75% corresponde a la energía que adquieren los gases inertes (20% del oxígeno en exceso, nitrógeno presente en aire y bióxido de carbono presente en el gas combustible), es decir se requieren 6672 MJ/h para aumentar la temperatura de los inertes de 298.15 K a 710.4 K que es la temperatura a la que salen de acuerdo a las velocidades de transferencia de calor y masa. El 25% de la energía restante corresponde a los productos de la reacción (CO_2 , H_2O y SO_2).

Cabe aclarar que se consideró un comportamiento ideal para los productos de la combustión, por la siguientes razones:

- Las temperaturas son grandes,
- La presión es muy baja, 0.79 kg/cm^2 ,
- Más del 75% de los productos de la combustión son gases no polares.

A estas temperaturas se calcula la exergia física en dichas corrientes.

5.2.4. OBTENCION DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DE LOS CORTES DE DIESEL

La evaluación de la Exergía Química de una mezcla no representa ningún problema de cálculo si cada uno de sus componentes está totalmente definido, ya que el valor para cada uno se encuentra reportado en la literatura pertinente, y solamente es necesario aplicar una regla de mezclado. Sin embargo, cuando uno o varios de los componentes de la mezcla no se encuentran totalmente definidos, como sucede para el diesel, es necesario aplicar métodos más laboriosos.

En este trabajo la Exergía Química de las corrientes con cortes de diesel se obtuvo por medio de la Exergía Química de cada uno de los grupos funcionales que forman cada corte, dichos grupos funcionales se obtuvieron por medio del SIMPROC.

Para facilitar la obtención de grupos funcionales se agruparon las corrientes del proceso que tenían los mismos cortes de diesel, de esta manera se obtuvieron dos grupos de corrientes con iguales cortes de diesel. Como se puede observar en el DFP (Fig. 4.1), el primer grupo lo forman todas las corrientes que están antes del reactor 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18 y 19, y el segundo grupo lo forman las corrientes que ya han pasado por el reactor (5, 6, 20, 21, 22, 23, 24 y 25). En la Tabla 5.5 se presentan los grupos funcionales del primer grupo de corrientes.

| TABLA 5.5 GRUPOS FUNCIONALES DE LOS CORTES DE DIESEL DE LAS CORRIENTES 1 2 3 4 7 8 9 10 11 15 16 17 18 y 19 | | | |
|--|-----------------|-----------------|-------|
| GRUPO FUNCIONAL | | | |
| NOMBRE | CH ₁ | CH ₂ | CH |
| E _X (kJ/gmol) | 747.87 | 664.61 | 647.4 |
| NBP 188 | 2 | 5 | 2 |
| NBP 187 | 2 | 5 | 2 |
| NBP 214 | 2 | 5 | 2 |
| NBP 218 | 2 | 5 | 2 |
| NBP 230 | 3 | 6 | 3 |
| NBP 245 | 3 | 6 | 3 |
| NBP 267 | 3 | 7 | 3 |
| NBP 264 | 3 | 7 | 3 |
| NBP 267 | 4 | 8 | 4 |
| NBP 290 | 4 | 8 | 4 |
| NBP 311 | 4 | 10 | 4 |
| NBP 314 | 4 | 10 | 4 |
| NBP 336 | 5 | 11 | 5 |
| NBP 361 | 8 | 13 | 8 |
| NBP 362 | 6 | 13 | 8 |
| NBP 384 | 7 | 15 | 7 |
| NBP 386 | 7 | 15 | 7 |

El grupo restante con cortes de Diesel formados por las corrientes 5, 6, 20, 21, 22, 23, 24 y 25 se presenta en la Tabla 5.6.

| TABLA 5.6 GRUPOS FUNCIONALES DE LOS CORTES DE DIESEL DE LAS CORRIENTES 6 6 20 21 22 23 24 y 25 | | | |
|---|-----------------|-----------------|-------|
| GRUPO FUNCIONAL | | | |
| NOMBRE | CH ₁ | CH ₂ | CH |
| E _{ex} (kJ/kmol) | 747.97 | 654.51 | 557.4 |
| NBP 145 | 2 | 3 | 2 |
| NBP 186 | 2 | 5 | 2 |
| NBP 118 | 2 | 5 | 2 |
| NBP 210 | 3 | 6 | 3 |
| NBP 274 | 3 | 8 | 3 |
| NBP 289 | 3 | 8 | 3 |
| NBP 313 | 4 | 10 | 4 |
| NBP 336 | 5 | 11 | 5 |
| NBP 381 | 6 | 13 | 6 |
| NBP 311 | 7 | 15 | 7 |

5.3 CALCULO DE LA EXERGIA FISICA.

El cálculo de Exergia Física de cada una de las corrientes de proceso de la sección en estudio fue obtenido a través del SIMPROC. Este en función de la temperatura y presión de operación referidas a un estado de referencia $T_0 = 298.15 K$ y $P_0 = 0.79 kg/cm^2 abs.$ determina cada uno de los valores que se presentan en las respectivas tablas.

5.4 CALCULO DE LA EXERGIA QUIMICA.

La evaluación de Exergia Química de las corrientes con cortes de diesel puede aproximarse mediante el uso del Poder Calorífico Inferior (cuyo cálculo se menciona en el Apéndice C), y las expresiones para el Cálculo de Exergia Química de Hidrocarburos presentadas en el Apéndice B, sin embargo, debido a la dificultad para obtener las relaciones Carbono/Hidrógeno, Carbono/Azufre, etc. se optó por evaluarla mediante la Ec. 3.19 utilizando los valores parciales de exergia química estándar para los grupos funcionales que compone cada corriente.

La Exergia Química Estándar de los grupos funcionales, es reportada en la literatura¹⁶ de la misma forma que para compuestos puros.

En la Tabla 5.7 se reportan los términos requeridos por la Ec. 3.19 para el cálculo de la Exergia Química de las corrientes 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18 y 19 que tienen cortes de diesel afines, es decir antes de la reacción de hidrodesulfuración.

**TABLA 5.7
EXERGIA QUIMICA**

| NOMBRE | E _q (kJ/mol) | CORRIENTES 1 a 11 | | | CORRIENTES 15 y 16 | | | CORRIENTES 17 y 18 | | | CORRIENTE 19 | | |
|--------------------------------|----------------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------|--------------|------------------|-----------------|
| | | x | x _{mol} | x _{Ex} | x | x _{mol} | x _{Ex} | x | x _{mol} | x _{Ex} | x | x _{mol} | x _{Ex} |
| H ₂ | 236.7 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.0001 | -0.252 | 164 | 0.007 | -0.252 | 164 | 0.0004 | -0.252 | 164 |
| CH ₄ | 831.65 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.0767 | -0.2 | 66.45 | 0.079 | -0.2 | 66.45 | 0.0767 | -0.2 | 66.45 |
| C ₂ H ₆ | 1495.84 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.0226 | -0.066 | 33.8 | 0.023 | -0.066 | 33.82 | 0.0227 | -0.066 | 33.86 |
| H ₂ S | 812 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1E-05 | -1E-04 | 0.0001 | 1E-05 | -1E-04 | 0.0001 | 1E-04 | -0.0001 | 0.0001 |
| C ₂ H ₂ | 2154 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.0081 | -0.043 | 20 | 0.008 | -0.043 | 19.8 | 0.148 | -0.043 | 19.86 |
| C ₂ H ₄ | 2807.31 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.0015 | -0.01 | 4.2 | 0.002 | -0.008 | 4.2 | 0.0015 | -0.008 | 4.2 |
| C ₂ H ₁₀ | 2805.8 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.0013 | -0.009 | 3.65 | 0.001 | -0.008 | 3.65 | 0.0013 | -0.008 | 3.65 |
| C ₂ H ₁₂ | 3455.82 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.0005 | -0.004 | 1.73 | 9E-04 | -0.003 | 1.73 | 0.0005 | -0.003 | 1.73 |
| C ₂ H ₆ | 3483.3 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 4.5E-4 | -0.003 | 1.58 | 5E-04 | -0.003 | 1.58 | 0.0004 | -0.003 | 1.58 |
| H ₂ O | 0.5 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.0019 | -0.012 | 0.016 | 0.002 | -0.0132 | 0.0003 | 0.002 | -0.0124 | 0.016 |
| NOP 104 | 5883.29 | 0.007 | -0.033 | 38.24 | 0.0013 | -0.009 | 7.65 | 0.001 | -0.0061 | 7.68 | 0.0012 | -0.0061 | 7.68 |
| NOP 107 | 5883.29 | 0.011 | -0.048 | 61.77 | 0.0019 | -0.012 | 11.18 | 0.002 | -0.0119 | 11.19 | 0.0018 | -0.0119 | 11.18 |
| NOP 110 | 5883.29 | 0.041 | -0.131 | 240 | 0.0077 | -0.037 | 45.3 | 0.008 | -0.0371 | 44.71 | 0.0076 | -0.0371 | 44.71 |
| NOP 118 | 5883.29 | 0.015 | -0.062 | 45.9 | 0.0027 | -0.016 | 19.89 | 0.003 | -0.0165 | 19.3 | 0.0027 | -0.016 | 19.89 |
| NOP 126 | 7843.17 | 0.037 | -0.122 | 291 | 0.007 | -0.035 | 54.9 | 0.007 | -0.0361 | 54.99 | 0.007 | -0.0367 | 54.9 |
| NOP 140 | 7843.17 | 0.018 | -0.065 | 122 | 0.0026 | -0.017 | 22.75 | 0.003 | -0.0166 | 22.78 | 0.0026 | -0.0166 | 22.75 |
| NOP 161 | 8497.68 | 0.007 | -0.212 | 738 | 0.0164 | -0.087 | 139 | 0.016 | -0.086 | 138 | 0.0164 | -0.0874 | 139 |
| NOP 164 | 8497.68 | 0.008 | -0.138 | 380 | 0.0084 | -0.04 | 71.38 | 0.008 | -0.0401 | 71.38 | 0.0084 | -0.0401 | 71.38 |
| NOP 167 | 10457.56 | 0.032 | -0.11 | 333 | 0.0069 | -0.03 | 61.7 | 0.008 | -0.0303 | 61.7 | 0.0069 | -0.0303 | 61.7 |
| NOP 168 | 10457.56 | 0.003 | -0.221 | 970 | 0.0174 | -0.07 | 182 | 0.017 | -0.0705 | 182 | 0.0174 | -0.0706 | 182 |
| NOP 311 | 11786.58 | 0.338 | -0.386 | 3961 | 0.0631 | -0.174 | 742 | 0.063 | -0.174 | 740 | 0.0626 | -0.174 | 740 |
| NOP 316 | 11786.58 | 0.063 | -0.1549 | 619 | 0.0088 | -0.045 | 115 | 0.01 | -0.0483 | 115 | 0.0088 | -0.0483 | 115 |
| NOP 326 | 13726.46 | 0.115 | -0.248 | 1578 | 0.0216 | -0.083 | 286 | 0.022 | -0.0826 | 289 | 0.0216 | -0.0826 | 286 |
| NOP 361 | 16340.85 | 0.048 | -0.148 | 801 | 0.0082 | -0.043 | 150 | 0.008 | -0.0431 | 150 | 0.0082 | -0.0431 | 150 |
| NOP 362 | 78340.85 | 0.008 | -0.04 | 137 | 0.0018 | -0.01 | 28.15 | 0.002 | -0.0098 | 28.51 | 0.0015 | -0.0098 | 28.51 |
| NOP 364 | 18655.24 | 0.048 | -0.141 | 870 | 0.0088 | -0.041 | 163 | 0.008 | -0.0413 | 165 | 0.0088 | -0.0409 | 163 |
| NOP 365 | 18606.75 | 0.012 | -0.054 | 241 | 0.0023 | -0.014 | 45 | 0.002 | -0.014 | 45.1 | 0.0023 | -0.014 | 45.1 |
| TOTAL | | 1.000 | -2.295 | 1148 | 1.0000 | -1.363 | 2445.4 | 1.000 | -1.3616 | 2436.3 | 1.0000 | -1.3621 | 2440.5 |
| E _{total} | | | | 1145 | | | 2444 | | | 2438.9 | | | 2439.1 |

¹⁶ Searge, J., Morris, D. R., Steward, F. R.; 1999.

TABLA 5.9
ENERGIA QUIMICA

| NOMBRE | E _q (kJ/gmol) | CORRIENTES 6 y 6 | | | CORRIENTES 20 21 22 23 | | | CORRIENTE 24 | | | CORRIENTE 25 | | |
|---------------------------------|-----------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------------------------|-------------------------------|
| | | x _i | x _i ln x _i | x _i E _A | x _i | x _i ln x _i | x _i E _A | x _i | x _i ln x _i | x _i E _A | x _i | x _i ln x _i | x _i E _A |
| H ₂ | 238.10 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0645 | -0.27 | 156.89 | 0.7640 | -0.21 | 180.39 | 0.0630 | -0.21 | 19.79 |
| CH ₄ | 837.65 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.1031 | -0.23 | 85.74 | 0.1176 | -0.25 | 97.81 | 0.0184 | -0.07 | 15.33 |
| C ₂ H ₆ | 1495.84 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0303 | -0.11 | 45.32 | 0.0333 | -0.11 | 49.87 | 0.0125 | -0.05 | 18.73 |
| H ₂ S | 812.00 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0247 | -0.09 | 20.06 | 0.0276 | -0.10 | 22.37 | 0.0080 | -0.04 | 6.51 |
| C ₃ H ₈ | 2154.00 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0118 | -0.05 | 25.42 | 0.0128 | -0.06 | 27.16 | 0.0071 | -0.04 | 15.29 |
| IC ₄ H ₁₀ | 2801.31 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0018 | -0.01 | 5.04 | 0.0019 | -0.01 | 5.8 | 0.0015 | -0.01 | 4.23 |
| nC ₄ H ₁₀ | 2805.80 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0018 | -0.01 | 4.49 | 0.0016 | -0.01 | 4.57 | 0.0014 | -0.01 | 4.01 |
| IC ₅ H ₁₂ | 3455.62 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0008 | 0.00 | 2.07 | 0.0008 | 0.00 | 2.00 | 0.0007 | -0.01 | 2.52 |
| nC ₅ H ₁₂ | 3463.30 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0005 | 0.00 | 1.73 | 0.0005 | 0.00 | 1.66 | 0.0006 | 0.00 | 2.18 |
| H ₂ O | 9.5 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0026 | -0.02 | 0.02 | 0.0030 | -0.02 | 0.03 | 0.0001 | 0.00 | 0.00 |
| NH ₃ | 337.90 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0013 | -0.01 | 0.44 | 0.0015 | -0.01 | 0.50 | 0.0003 | 0.00 | 0.09 |
| NBP 145 | 4574.27 | 0.0884 | -0.21 | 404.37 | 0.0139 | -0.06 | 63.58 | 0.0130 | -0.06 | 59.37 | 0.0193 | -0.08 | 88.05 |
| NBP 198 | 5883.29 | 0.0263 | -0.10 | 154.73 | 0.0041 | -0.02 | 24.12 | 0.0031 | -0.02 | 18.18 | 0.0100 | -0.05 | 58.77 |
| NBP 218 | 5883.29 | 0.0242 | -0.09 | 142.38 | 0.0038 | -0.02 | 22.38 | 0.0023 | -0.01 | 13.71 | 0.0124 | -0.05 | 72.95 |
| NBP 249 | 7843.17 | 0.0283 | -0.10 | 221.98 | 0.0044 | -0.02 | 34.51 | 0.0020 | -0.01 | 18.53 | 0.0165 | -0.07 | 145.33 |
| NBP 274 | 9182.19 | 0.2898 | -0.35 | 2377.74 | 0.0408 | -0.13 | 374.32 | 0.0090 | -0.04 | 81.91 | 0.2273 | -0.34 | 2080.57 |
| NBP 288 | 9152.19 | 0.1922 | -0.29 | 1382.88 | 0.0239 | -0.09 | 218.74 | 0.0038 | -0.02 | 34.78 | 0.1412 | -0.28 | 1291.82 |
| NBP 313 | 11766.58 | 0.1488 | -0.28 | 1780.28 | 0.0238 | -0.09 | 276.51 | 0.0017 | -0.01 | 19.53 | 0.1608 | -0.29 | 1775.81 |
| NBP 338 | 13726.46 | 0.1707 | -0.30 | 2343.11 | 0.0268 | -0.10 | 367.87 | 0.0009 | -0.01 | 11.94 | 0.1781 | -0.31 | 2444.58 |
| NBP 361 | 16340.85 | 0.0884 | -0.18 | 1088.03 | 0.0105 | -0.06 | 171.58 | 0.0001 | 0.00 | 2.12 | 0.0710 | -0.18 | 1180.04 |
| NBP 383 | 18955.24 | 0.0341 | -0.12 | 848.37 | 0.0054 | -0.03 | 102.38 | 0.0000 | 0.00 | 0.57 | 0.0368 | -0.12 | 688.78 |
| TOTAL | | 1.00 | -2.02 | 10528.93 | 1.00 | -1.42 | 2003.18 | 1.00 | -0.96 | 648.26 | 1.00 | -2.21 | 9903.49 |
| E _{ex7} | | | | | | | | | | | | | |
| kJ/gmol | | | | 10828.81 | | | 2001.77 | | | 648.24 | | | 9901.25 |

La Exergia Quimica de las demás corrientes de la sección también se evaluaron por medio de la Ec. 3.19, estas corresponden a las corrientes de hidrógeno (corr. 26), hidrógeno de reposición (corr. 27), gas combustible (corr. 32) y productos de combustión (corr. 33), debido a que estas corrientes tienen componentes ampliamente conocidos, su Exergia Quimica Estándar se obtiene directamente de la literatura¹⁶.

¹⁶ Nurgul, J., Morris, D. R., Steward, F. R.: 1994.

La Tabla 5.9 reporta la Exergia Química de las corrientes 12, 13, 14, 26 y 27, que corresponden al hidrógeno utilizado para la reacción de Hidrodesulfuración.

| ELEMENTO | E _{ex} (kJ/kmol) | CORRIENTES 12, 13, 14 y 26 | | | CORRIENTE 27 | | |
|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------|------------------|--------------|------------------|------------------|
| | | n | nE _{ex} | nE _{ex} | n | nE _{ex} | nE _{ex} |
| H ₂ | | 0.857 | -0.132 | 262.34 | 0.186 | -0.186 | 189.37 |
| CH ₄ | 937.65 | 0.0068 | -0.228 | 60.504 | 0.126 | -0.26 | 104.37 |
| C ₂ H ₆ | 1465.84 | 0.0274 | -0.1 | 41.684 | 0.036 | -0.118 | 52.684 |
| H ₂ S | 812 | 18.08 | -18.08 | 0.0001 | 18.08 | -18.08 | 0.0001 |
| C ₂ H ₄ | | 0.0112 | -0.04 | 0.124 | 0.013 | -0.008 | 27.871 |
| C ₂ H ₂ | 2807.31 | 0.0018 | -0.011 | 0.0004 | 0.002 | -0.011 | 0.0426 |
| C ₃ H ₈ | 2808.8 | 0.0017 | -0.011 | 0.0004 | 0.002 | -0.01 | 0.0007 |
| C ₃ H ₆ | 3466.82 | 0.0007 | -0.006 | 2.4117 | 0.004 | -0.004 | 1.7776 |
| C ₃ H ₄ | 3463.3 | 0.0008 | -0.004 | 2.0333 | 0.004 | -0.004 | 1.3007 |
| H ₂ O | 0.6 | 0.0024 | -0.014 | 0.0008 | 0.003 | -0.018 | 0.0023 |
| TOTAL | | 1.0000 | -0.064 | 367.35 | 1.000 | -0.004 | 367.18 |
| E _{ex} | | | | 367.342 | | | 367.14 |

La Tabla 5.10 corresponde a la Exergia Química del Gas Combustible (corr. 32) que se alimenta al horno HO-101. Como se puede observar el valor de la Exergia Química (960.32 KJ/H) es inferior al valor del Poder Calorífico Superior (1010.36 KJ/H) y a su vez mayor que el Poder Calorífico Inferior, (920.26 KJ/H) para el mismo gas.

| COMP. | PESO MOLECULAR | E _{ex} (kJ/kmol) | n | | nE _{ex} | |
|-------------------------------|-------------------|------------------------------|--------|------------------|------------------|------------------|
| | | | n | nE _{ex} | nE _{ex} | nE _{ex} |
| CH ₄ | 44.096 | 18.91 | 0.01 | 0.0001 | 0.2 | |
| H ₂ | 34.06 | 812 | 0.002 | -0.118 | 16.052 | |
| H ₂ | 2.01594 | 236.1 | 0.21 | -0.0777 | 49.581 | |
| CH ₄ | 18.44 | 931.66 | 0.0002 | -0.0003 | 0.1808 | |
| C ₂ H ₆ | 30.068 | 1465.84 | 0.0001 | -0.0001 | 0.146584 | |
| C ₂ H ₄ | 44.096 | 241.17 | 0.0001 | -0.0001 | 0.024117 | |
| C ₂ H ₂ | 26.04 | 2807.31 | 0.0018 | -0.0018 | 5.053158 | |
| TOTAL E _{ex} | 920.26 | | 1.0000 | -1.0201 | 960.32 | |

La exergia química del aire es cero, la cual corresponde a la corriente 31.

Por último en la Tabla 5.11 se presenta la Exergia Química de los Gases productos de la combustión (corr. 33).

| TABLA 5.11 EXERGIA QUIMICA DE LOS GASES DE COMBUSTION (CORRIENTE 33) | | | | | |
|--|-------------------|-------------------------|--------|------------|------------|
| COMP | PESO MOLECULAR | E_{ch} (Btu/lbmol) | n_i | $n_{f,33}$ | $n_{f,33}$ |
| C_2H_6 | 44.0995 | 19.81 | 0.0831 | -0.2087 | 1.6482 |
| H_2O | 18.01534 | 9.5 | 0.1535 | -0.2877 | 1.4583 |
| SO_2 | 64.0628 | 313.4 | 0.0023 | -0.14 | 0.7208 |
| O_2 | 31.9988 | 3.97 | 0.0323 | -0.1109 | 0.1292 |
| N_2 | 28.1541 | 0.69 | 0.7268 | -0.2368 | 0.5029 |
| TOTAL E_{ch} | | | 1.0000 | -0.8408 | 4.4584 |

5.6. APLICACION DEL METODO DE EXERGIA.

5.6.1 DIAGRAMA DE BLOQUES.

La mejor manera de aplicar el método a sistemas complejos es mediante el sistema de bloques, en el que el cálculo del cambio de exergia y las pérdidas, se representan en bloques. Las entradas y salidas en cada bloque involucran los parámetros de proceso pertinentes del sistema, incluyendo los valores de exergia al inicio y al final del proceso considerado en cada bloque. De esta manera es posible analizar con el grado de detalle que se requiere, una sección del proceso, un equipo o inclusive una sección de un equipo⁶.

El diagrama de Bloques de la Sección de Carga y Reacción de la Planta Hidrodesulfuradora de Diesel está integrado por 16 bloques, entre los cuales podemos destacar a los bloques correspondientes al Calentador de Carga HC-101 (bloque 7), el del Reactor RE-101 (bloque 8), los de los Cambiadores de Calor IN-101, IN-102 A/B, IN-103, IN-104 (bloques 3, 6, 10 y 9), el del Filtro Rotatorio FI-101, (bloque 2), los de los Tanque Separadores de Agua Amarga TA-101 (bloque 4) y el de Efluentes TA-105 (bloque 11), así como de los bloques de las Bombas de Alimentación de Baja Presión BO-103 A/B (bloque 1) y de Alta Presión BO-101 A/B (bloque 5), los bloques restantes corresponden a Divisores de Corrientes (bloques 12 y 13) y por último están los de Mezclados de Corrientes (bloques 14 a 16).

⁶ Ibbeto, R., Anaya, A., 1996, pp. 57-72.

El diagrama además de incluir a todas las corrientes involucradas en el Diagrama de Flujo de Proceso (Fig. 4.1), incluye también las corrientes que representan un flujo de exergia en el proceso y que no son mostradas explícitamente en el Diagrama de Flujo de Proceso, por ejemplo: las corrientes de Electricidad, Gases de Combustión, etc.

En la Fig. 5.6 se presenta el diagrama de Bloques. Con la finalidad de apreciar mejor el análisis se incluyen las Divisiones y Mezclado de corrientes como bloques independientes. Cabe señalar que para efectos de análisis, el calentador de carga, HO-101, se considera como un sólo bloque; más adelante en función de la importancia de sus pérdidas, se hará un análisis más detallado y se propondrán opciones que ayuden a mejorar su efectividad.

5.5.2 BALANCE DE MATERIA Y EXERGIA.

En la Tabla 5.12 se presenta el Balance de Materia y Exergia de la Sección en estudio, dicho balance representa cuantitativamente cada una de las corrientes señaladas en el diagrama de Bloques. En esta tabla se reportan los parámetros más importantes para el análisis exergico, expresando sus unidades en base al sistema internacional, es decir, la energía en *Joules*, la masa en *gramos*, el tiempo *horas* y la exergia en *Joules exergicos*,¹¹ propuesto por Rivero⁷.

¹¹Para obtener mejor las unidades en las que se expresa la Exergia a continuación se da una breve explicación al respecto.

Cuando la Entropía y la Entropía se expresan en unidades de calor, la energía resultante queda expresada también en unidades de calor, pero esta es fuertemente inconsistente, ya que la Energía no es una función de calor, sino de trabajo. Al expresar a la Energía en términos de unidades de calor de la Primera Ley de la Termodinámica, el hecho de que se este tomando en cuenta a la Segunda Ley no se encuentra afectado de una manera explícita, lo cual nos lleva a confundirnos.

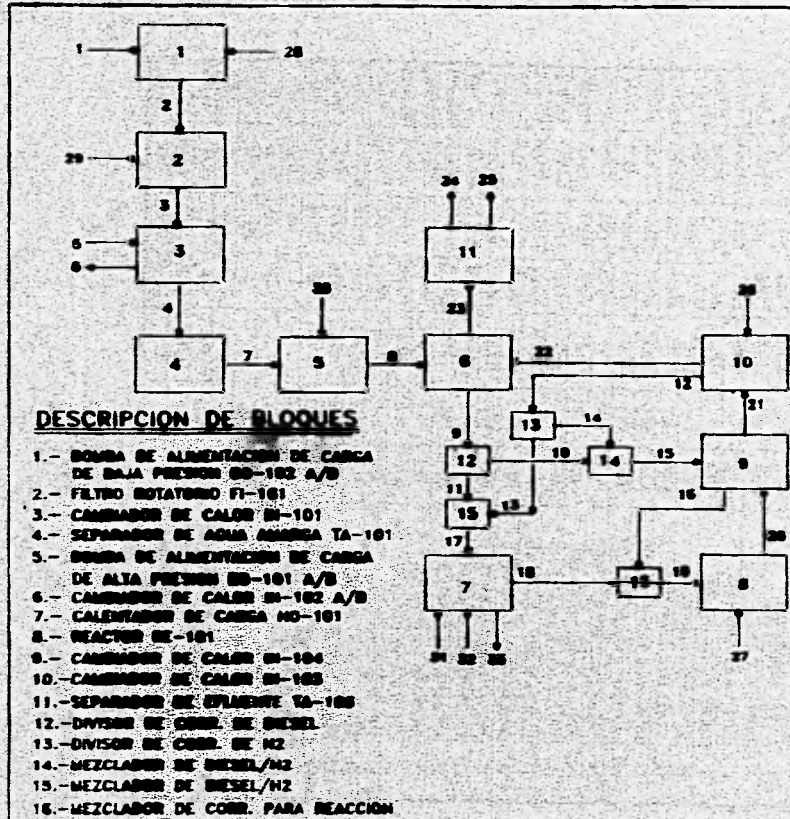
La Primera Ley de la Termodinámica calibra una unidad energética, la cual tendrá el mismo valor a cualquier temperatura, por su parte, la Segunda Ley proporciona una unidad en función de su constante energética, el cual varía con la temperatura.

Las unidades energéticas no se destruyen; de hecho a contrario, las unidades energéticas pueden crearse o destruirse en un proceso. El valor termodinámico se conserva exclusivamente por el hecho de que una unidad energética se siempre hará todo lo que una unidad energética realice, sin embargo, una unidad energética si es capaz de hacer todo lo que una unidad energética sea capaz de realizar.

Debemos resolver los problemas antes mencionados con un sistema de unidades. La forma más sencilla de resolverlos es simplemente agregar una letra "e" minúscula a las unidades de las unidades energéticas existentes desde hace mucho tiempo para que se conviertan en unidades energéticas, que se maneje como las unidades energéticas MJ/e para a ser entonces MJ/e/h. Ver referencia 7.

¹¹ Rivero, R., González, G. V., García, V. M., Pulido, R., Escarcega, C., 1989, pp. 500-511.

⁷ Rivero, R., Montero, G., Pulido, R., pp. 7-11.



DESCRIPCION DE LAS CORRIENTES

- 1.- DIESEL
- 2.- DIESEL
- 3.- DIESEL
- 4.- DIESEL PRECALENTADO
- 5.- DIESEL PRODUCTO
- 6.- DIESEL PRODUCTO
- 7.- DIESEL TRATADO
- 8.- DIESEL A ALTA PRESION
- 9.- DIESEL PRECALENTADO
- 10.- DIESEL PRECALENTADO
- 11.- DIESEL PRECALENTADO
- 12.- HIDROGENO PRECALENTADO
- 13.- HIDROGENO PRECALENTADO
- 14.- HIDROGENO PRECALENTADO
- 15.- MEZCLA DIESEL/HIDROGENO
- 16.- MEZCLA DIESEL/HIDROGENO
- 17.- MEZCLA DIESEL/HIDROGENO
- 18.- MEZCLA DIESEL/HIDROGENO
- 19.- MEZCLA DIESEL/HIDROGENO A REACCION
- 20.- EFLENTE DEL REACTOR
- 21.- EFLENTE DEL REACTOR
- 22.- EFLENTE DEL REACTOR
- 23.- EFLENTE DEL REACTOR
- 24.- VAPOR DEL EFLENTE
- 25.- LIQUIDO DEL EFLENTE
- 26.- HIDROGENO A PRECALENTAMIENTO
- 27.- HIDROGENO DE REPOSICION
- 28.- ELECTRICIDAD
- 29.- ELECTRICIDAD
- 30.- ELECTRICIDAD
- 31.- AIRE CALIENTE
- 32.- GAS COMBUSTIBLE
- 33.- GASES DE COMBUSTION

La Tabla está integrada por 34 corrientes que se clasifican de la siguiente manera:

- 27 corresponden a corrientes de proceso,
- 3 a corrientes de Electricidad,
- 3 a las corrientes de Aire, Gas Combustible y Gases de Combustión.

La última corresponde al Calor generado por la reacciones exotérmicas en el reactor

TABLA 6.12
BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA

| No. CORR. | DESCRIPCION | TEMP. (°C) | PRES. (kg/cm ² ABS) | FLUJO (kg/h) | HAOR (MJ/kg) | E _{en} (MJ/h) | E _{sal} (MJ/h) | E _{total} (MJ/h) |
|-----------|---------------------------|------------|--------------------------------|--------------|--------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 1 | BIHEL | 67.76 | 1.8 | 144001 | 18763 | 1772 | 7163268 | 7182031 |
| 2 | BIHEL | 67.86 | 1.8 | 144001 | 18826 | 1888 | 7163268 | 7182156 |
| 3 | BIHEL | 67.86 | 1.8 | 144001 | 18888 | 1815 | 7163268 | 7182113 |
| 4 | BIHEL PRECALENTADO | 118.6 | 2.3 | 144001 | 27788 | 3627 | 7163268 | 7186895 |
| 6 | BIHEL PRODUCTO | 216.3 | 3.7 | 42346 | 18854 | 4717 | 2676764 | 2681481 |
| 8 | BIHEL PRODUCTO | 137.3 | 7.8 | 42346 | 18854 | 1888 | 2676764 | 2678652 |
| 7 | BIHEL TERMINO | 118.6 | 2.8 | 144001 | 27788 | 3626 | 7163268 | 7187974 |
| 9 | BIHEL A LA YA REFINADA | 118.1 | 72.1 | 144001 | 28871 | 6334 | 7163268 | 7186612 |
| 8 | BIHEL PRECALENTADO | 368.8 | 76.7 | 144001 | 188477 | 34636 | 7163268 | 7217874 |
| 10 | BIHEL PRECALENTADO | 368.8 | 76.7 | 43364 | 36887 | 72486 | 2681481 | 2688725 |
| 11 | BIHEL PRECALENTADO | 368.8 | 76.7 | 68167 | 67841 | 21688 | 4683343 | 4685511 |
| 12 | BIHEL PRECALENTADO | 368.2 | 66.4 | 12638 | 26767 | 36813 | 667688 | 6680501 |
| 13 | BIHEL PRECALENTADO | 368.2 | 66.4 | 6226 | 18854 | 26868 | 667688 | 633388 |
| 14 | BIHEL PRECALENTADO | 368.2 | 66.4 | 4797 | 18842 | 14386 | 36816 | 36816 |
| 16 | BIHEL BIHEL REFINADO | 367.6 | 66.6 | 67861 | 66868 | 36831 | 2681481 | 2684882 |
| 16 | BIHEL BIHEL REFINADO | 363.1 | 66.6 | 67861 | 66868 | 36843 | 2681481 | 2684716 |
| 17 | BIHEL BIHEL REFINADO | 367.1 | 67.6 | 18838 | 66466 | 46833 | 671288 | 6718178 |
| 16 | BIHEL BIHEL REFINADO | 368.0 | 66.6 | 18838 | 12636 | 66854 | 671288 | 668131 |
| 16 | BIHEL BIHEL REFINADO | 368.4 | 66.3 | 187867 | 188888 | 181178 | 671288 | 688888 |
| 20 | EFLUENTE DEL REACTOR | 413.2 | 61.8 | 188461 | 66888 | 12634 | 668461 | 668888 |
| 21 | EFLUENTE DEL REACTOR | 363.1 | 66.6 | 188461 | 66846 | 17867 | 668461 | 668888 |
| 22 | EFLUENTE DEL REACTOR | 364.4 | 66.6 | 188461 | 188888 | 187667 | 668461 | 667688 |
| 23 | EFLUENTE DEL REACTOR | 363.8 | 66.6 | 188461 | 111888 | 76888 | 668888 | 663616 |
| 24 | EFLUENTE DEL REACTOR | 368.8 | 66.6 | 66888 | 36836 | 46867 | 664614 | 236888 |
| 25 | EFLUENTE DEL REACTOR | 363.8 | 66.6 | 12638 | 72664 | 21138 | 612716 | 614666 |
| 26 | BIHEL A PREC. | 188.6 | 66.6 | 12638 | 14676 | 26863 | 667688 | 668166 |
| 27 | BIHEL A PREC. | 67.8 | 76.8 | 6716 | 2688 | 17816 | 668343 | 664763 |
| 28 | ELECTRICIDAD DE 60-120 AH | --- | --- | --- | --- | 143 | 6.66 | 143 |
| 29 | ELECTRICIDAD DE 12-24 AH | --- | --- | --- | --- | 66 | 6.66 | 66 |
| 30 | ELECTRICIDAD DE 24-36 AH | --- | --- | --- | --- | 268 | 6.66 | 268 |
| 31 | AIRE DE 12-24 | 26.8 | 6.6 | 17766 | 3.46 | 6.66 | 6.66 | 6.66 |
| 32 | GAS COMBUSTIBLE | 26.8 | 6.46 | 636 | 6.00 | 2 | 4616 | 4616 |
| 33 | GASES DE COMBUSTION | 437.6 | 6.6 | 6736 | 666 | 3364 | 4.666 | 3366 |
| 34 | CALOR POR REACCION | --- | --- | --- | --- | 26716 | 18844 | 6.66 |

Como se puede apreciar en la Tabla 5.12 las corrientes que tienen los valores más altos de Exergia Física son: la corrientes 19, 20, 21 y 22, con valores por encima de los 100 mil MJ/h , estos valores son comprensibles si notamos la condiciones y flujo que tienen dichas corrientes, ya que estas representan los valores más altos de presión, temperatura y flujo. Los valores de Entalpia y Exergia se encuentran expresados en Mega-Joules por hora, (MJ/h) y Mega-Joules exergicos por hora (MJ_e/h), respectivamente para evitar cifras con demasiados números.

5.5.3. EXERGIA SUMINISTRADA.

Los suministros de exergia primaria para esta sección son los siguientes:

- Electricidad para los equipos rotatorios,
- Combustible para el horno.

Para los intercambiadores de calor se obtiene de la diferencia entre la exergia que entra menos la que sale del fluido de calentamiento y para los tanques corresponde a la exergia de entrada.

Los valores de Exergia Suministrada a cada uno de los bloques no son aditivos puesto que la exergia que sale de un bloque puede ser utilizada en el siguiente.

Uno de los bloques que tiene una mayor cantidad de Exergia Suministrada es el que corresponde al Reactor RE-101 (bloque 8) debido a las reacciones químicas que se llevan a cabo en este, otro bloque con un valor alto corresponde al mezclado de las corrientes 16 y 18 en la corriente 19 (bloque 16), siendo esta última corriente la entrada al RE-101.

El Filtro Rotatorio FI-101 (bloque 2), y el Separador de Agua Amarga TA-101 (bloque 4) tienen un Suministro de Exergia es equivalente a la exergia de entrada. El suministro de los bloques divisores de corrientes que son el 12 (la corriente 9 da origen a las corrientes 10 y 11) y el bloque 13 (la corriente 12 se separa en la corriente 13 y 14), así como también el suministro de los bloques que corresponden a mezclados de corrientes que son, el bloque 14 (las corrientes 10 y 14 se mezclan dando la corriente 15) y el bloque 15 (la mezcla de las corrientes 11 y 13 da la corriente 17) es grande debido a las altas presiones y temperaturas que tiene el fluido.

También los bloques correspondientes a los Intercambiadores de Calor, (bloques 3, 6, 10 y 9), tienen un Suministro de Exergia considerable por las altas Presiones y Temperaturas que tienen. El suministro de exergia en el Horno HO-101 (bloque 7) corresponde al valor de la Exergia Química del Gas Combustible necesario para calentar el Diesel.

El Suministro de Exergia de la Bomba de Alimentación de Baja Presión, BO-102 AB (bloque 1) y el de la Bomba de Alimentación de Carga de Alta Presión, BO-101 AB (bloque 5) no es grande, debido a que el Suministro de Exergia de estos equipos corresponde a la Electricidad y esta es pequeña en comparación con las corrientes del proceso.

En la Fig. 5.7 se presenta la Exergía Suministrada de los 16 bloques considerados en estudio.

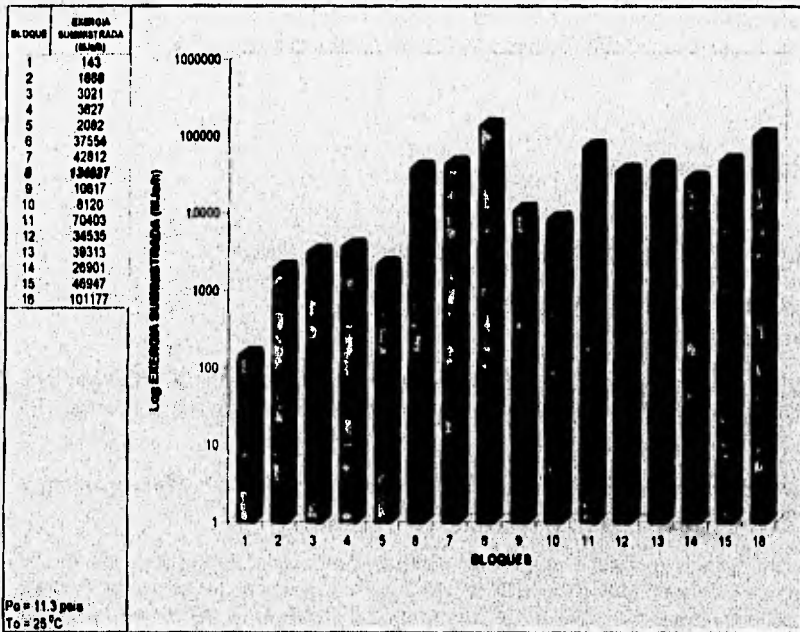


FIGURA 5.7 EXERGIA SUMINISTRADA POR BLOQUE.

5.5.4. PÉRDIDAS DE EXERGIA POR BLOQUE.

A partir de los valores de exergía de todas y cada una de las corrientes que integran el Diagrama de Bloques (Fig. 5.6), se procede a evaluar las pérdidas de exergía para cada bloque, en seguida para cada grupo de equipos y finalmente para toda la sección en global.

La evaluación de las Pérdidas de exergía se obtienen mediante la aplicación de la Ecs. 3.21-3.23 según sea el caso para cada bloque.

En la Fig. 5.8 se presentan las Pérdidas de Exergía tanto Irreversibles como las que son producidas al arrojarse al medio ambiente, de los 16 bloques considerados en el estudio. Las Pérdidas Exergicas tanto Irreversibles como Efuentes de la Sección son de 49186 MWh que corresponden al 47.54 % de la Exergía Total Suministrada.

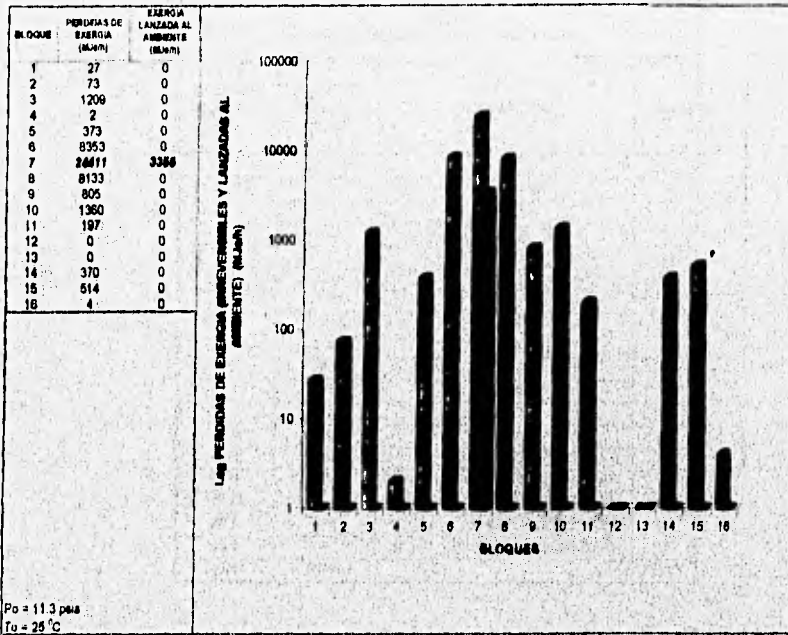


FIGURA 5.8 PERDIDAS IRREVERSIBLES Y POR EFLUENTES POR BLOQUE.

Puesto que las Pérdidas Irreversibles y Efluentes son aditivas, se pueden presentar en forma de porcentaje, de esta forma se aprecia mejor en que bloques de la sección se dan más pérdidas con respecto a otros bloques como se puede ver en la Table 5.13 y en la Fig. 5.8.

El bloque con mayores Pérdidas Irreversibles es el Horno HO-101 (bloque 7), el cual presenta 49.6% (24411 MWh) de las pérdidas, causadas por la combustión irreversible del Gas Combustible y por la transferencia de calor entre los gases de combustión y el fluido de proceso. En lo que se refiere a la Exergía lanzada al ambiente corresponde a la corriente 33 que son los Gases de Combustión del Horno, que se arrojan a la atmósfera y representa el 6.8%.

Puede notarse que uno de los bloques con mayores Pérdidas Irreversibles es el correspondiente al Reactor RE-101 (bloque 8) que produce 16.5% (8133 MWh) de las pérdidas de la Sección, estas pérdidas son producidas debido a las altas presiones y temperaturas que están involucradas en este bloque y también a las reacciones químicas que se llevan a cabo, principalmente exotérmicas, las cuales contribuyen a la irreversibilidad del proceso.

TABLA 6.13
PORCENTAJE DE PÉRDIDAS ENERGÉTICAS

| BLOQUE | DESCRIPCIÓN | PÉRDIDAS ENERGÉTICAS (MJ/h) | PÉRDIDAS ENERGÉTICAS (%) |
|--------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 1 | BO-102 A/B | 27 | 0.05 |
| 2 | FI-101 | 73 | 0.15 |
| 3 | IN-101 | 1209 | 2.45 |
| 4 | TA-101 | 2 | 0.00 |
| 5 | BO-101 A/B | 373 | 0.75 |
| 6 | IN-102 A/B | 8353 | 16.88 |
| 7 | NO-101 | 24411 | 48.83 |
| 7 | EFLUENTES | 3356 | 6.62 |
| 8 | RE-101 | 8133 | 16.34 |
| 9 | IN-104 | 805 | 1.64 |
| 10 | IN-103 | 1360 | 2.77 |
| 11 | TA-102 | 197 | 0.40 |
| 12 | SEPARACIÓN DE CORR 8 = 10 + 11 | 0 | 0.00 |
| 13 | SEPARACIÓN DE CORR 12 = 13 + 10 | 0 | 0.00 |
| 14 | MEZCLADO DE CORR 10 + 14 = 16 | 379 | 0.75 |
| 15 | MEZCLADO DE CORR 11 + 13 = 17 | 514 | 1.05 |
| 16 | MEZCLADO DE CORR 16 + 16 = 18 | 4 | 0.01 |
| TOTAL | | 49188 | 100.00 |

Las Pérdidas de Exergía Irreversibles restantes que son 23.84% que se distribuyen entre los Intercambiadores IN-101 (2.45% con 1209 MJ/h), IN-102 A/B (16.98% con 8353 MJ/h), IN-103 (2.77% con 1360 MJ/h) y el IN-104 (1.64% con 805 MJ/h) (bloques 3, 6, 10 y 9), sus pérdidas se deben a la Transferencia de Calor que en ellos se efectúa. El Tanque Separador de Agua Amarga, TA-101 (bloque 4) presenta pérdidas insignificantes a nivel práctico (2 MJ/h), debido a la caída de presión en este equipo, cabe señalar que el flujo de agua amarga que se obtiene de éste, es intermitente y no se considera en el análisis. El Tanque Separador líquido/vapor, TA-102 (bloque 11) presenta 0.40% (197 MJ/h) de las pérdidas totales, éstas están asociadas a una caída de presión debido al flasho y a los mecanismos de separación LV.

Las Bombas de Alimentación de Baja Presión BO-102 A/B (bloque 1) y la de Alta Presión BO-101 A/B (bloque 5) presentan pérdidas pequeñas de apenas del 0.05% (con 27 MJ/h) y del 0.75% (con 373 MJ/h) respectivamente. Los Divisores de Corrientes (bloques 12 y 13) no presentan pérdidas. Finalmente los bloques restantes corresponden a Mezclados de corrientes, sus pérdidas son pequeñas, aquí se puede observar que los bloques 14 y 15 presentan pérdidas irreversibles considerablemente más grandes que el bloque 16, esto es debido principalmente a que las corrientes que se mezclan son de distinta composición (hidrógeno/diesel) y por otra parte a la diferencia de temperaturas que existe entre estas (309.8/362.2).

A continuación en la Fig 5.9 se representan las pérdidas para cada bloque en forma porcentual.

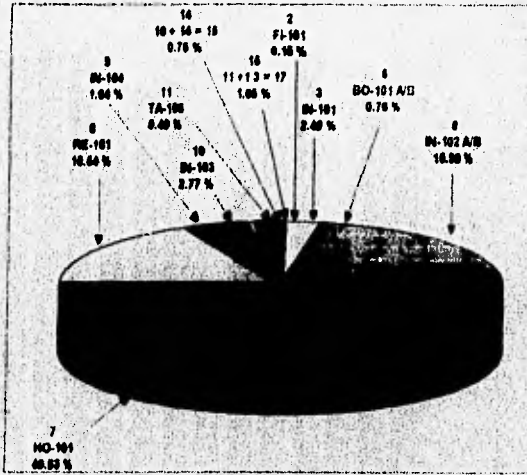


FIGURA 5.9 PORCENTAJE DE PERDIDAS EXERGICAS.

5.5.5. EFECTIVIDAD EXERGICA POR BLOQUES.

En la Fig. 5.10 se muestran los valores de la Efectividad Exérgica de cada uno de los 16 bloques de que consta este análisis. Definida la Efectividad como la relación de la exérgica neta producida o aprovechada en el bloque con respecto a la exérgica neta suministrada para tal efecto.

Los valores de Efectividad Exérgica a cada uno de los bloques no son aditivos.

Los bloques con mayor Efectividad Exérgica son los correspondientes al Filtro Rotatorio (bloque 2), los Tanques Separadores (bloques 4 y 11), puesto que las irreversibilidades en estos procesos son prácticamente despreciables en comparación a los demás bloques.

Por la misma razón los bloques correspondientes a Divisores de corrientes (bloques 12 y 13) también tienen una efectividad de casi el 100%. Otros procesos en los cuales la Efectividad Exérgica es alta son los de Mezclado de corrientes (bloques 14, 15 y 16) siendo su efectividad también cercana al 100 %, debido a que sus pérdidas son muy bajas con respecto a la mayoría de los bloques.

A pesar de las Pérdidas Irreversibles altas del Reactor (bloque 8), su efectividad es muy grande (94%), debido a su alta presión y temperatura.

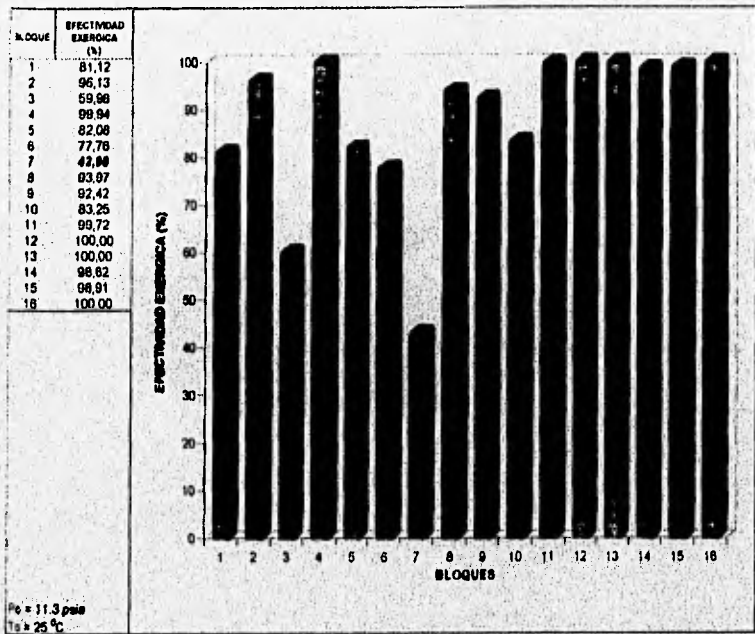


FIGURA 5.10 EFECTIVIDAD EXERGICA POR BLOQUE.

En el equipo de Intercambio de Calor la efectividad es función de sus temperaturas, es decir, el intercambiador IN-101 (bloque 3), con una efectividad del 60% es el que presenta la mayor diferencia de temperaturas entre fluido caliente/frío y por otra parte el que tiene la temperatura promedio más baja. En contraste el Intercambiador IN-104 (bloque 9) tiene una efectividad del 92%, debido a que tiene la menor diferencia entre temperaturas del fluido caliente/frío y a que su temperatura promedio es la más alta.

En el caso de las bombas la efectividad exergica es de 82% para la Bomba BO-101 A/B (bloque 5) y del 81% para la Bomba BO-102 A/B (bloque 1), debido a que la fuente de energía para estos bloques es la electricidad cuya calidad es la mayor (100%), es decir, la electricidad es igual a la exergía suministrada, de esta manera la efectividad está limitada sólo al proceso de compresión del fluido, con sus consecuentes irreversibilidades.

La baja efectividad del Horno (bloque 7) 43%, se debe a las irreversibilidades del proceso de combustión y en menor grado a la exergía perdida en los gases de combustión descargados a la atmósfera.

5.5.6. POTENCIAL TERMODINAMICO DE MEJORAMIENTO POR BLOQUE.

En la Fig. 5.11 se presentan el Potencial Termodinámico de Mejoramiento definido por Rivero¹¹ de los 16 bloques que integran la Sección.

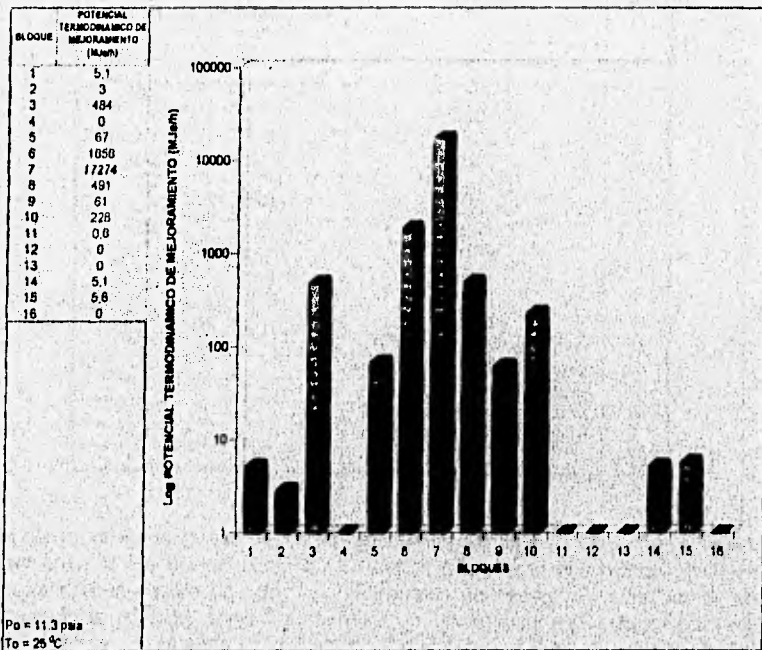


FIGURA 5.11 POTENCIAL TERMODINAMICO DE MEJORAMIENTO POR BLOQUE.

La suma de valores del Potencial de Mejoramiento para cada uno de los bloques representa el Potencial de Mejoramiento Global del sistema para el número de bloques considerado en el análisis. Este Potencial Termodinámico de Mejoramiento es el principal parámetro para las propuestas de modificación ya que considera las Pérdidas de exergía tanto por Irreversibilidades como por Efluentes y la Efectividad Exérgica.

El Potencial Termodinámico de Mejoramiento se presenta en forma de porcentaje, en la Tabla 5.14 y en la Fig. 5.12 para apreciar de una mejor forma en que bloques de la sección en estudio se pueden proponer modificaciones.

¹¹ Rivero, R., González, G. V., García, V. M., Pulido, R., Escarcega, C., 1999, pp. 506-511.

TABLA 8.14
PORCENTAJE DE POTENCIAL TERMODINAMICO DE MEJORAMIENTO

| BLOQUE | DESCRIPCION | POTENCIAL TERMODINAMICO DE MEJORAMIENTO (MJe/h) | POTENCIAL TERMODINAMICO DE MEJORAMIENTO (%) |
|--------|---------------------------------|---|---|
| 1 | BO-102 A/B | 5 | 0.02 |
| 2 | FI-101 | 3 | 0.01 |
| 3 | IN-101 | 484 | 2.36 |
| 4 | TA-101 | 0 | 0.00 |
| 5 | BO-101 A/B | 67 | 0.33 |
| 6 | IN-102 A/B | 1858 | 9.07 |
| 7 | HO-101 | 17274 | 84.34 |
| 8 | RE-101 | 491 | 2.40 |
| 9 | IN-104 | 61 | 0.30 |
| 10 | IN-103 | 228 | 1.11 |
| 11 | TA-100 | 1 | 0.00 |
| 12 | SEPARACION DE CORR 9 = 10 + 11 | 0 | 0.00 |
| 13 | SEPARACION DE CORR 12 = 13 + 14 | 0 | 0.00 |
| 14 | MEZCLADO DE CORR 10 + 10 = 10 | 5 | 0.02 |
| 15 | MEZCLADO DE CORR 11 + 10 = 17 | 6 | 0.03 |
| 16 | MEZCLADO DE CORR 10 + 10 = 10 | 0 | 0.00 |
| TOTAL | | 20401 | 100 |

El mayor Potencial Termodinámico de Mejoramiento se presenta en el Horno con el 84.34% (17274 MJe/h), puesto que presenta pérdidas de un modo directo por la corriente que es arrojada al ambiente (los gases de combustión), el valor de estas pérdidas habla de un potencial directo para la recuperación de Exergia, así como también se suministra una cantidad importante de Exergia, las Pérdidas Irreversibles, además de su baja Efectividad Exergica, hace que se considere a este equipo para intentar mejorar su eficiencia energética.

El Intercambiador IN-102 A/B (bloque 6) es el segundo bloque con un mayor Potencial de Mejoramiento del 9.07% (1858 MJe/h) y también ocupa ese lugar en Pérdidas Irreversibles, sin embargo, no son muchas sus posibilidades de mejora, ya que presenta una efectividad del 80%. Los demás Intercambiadores (IN-101, IN-103, IN-104) presentan una efectividad alta y sus Pérdidas y el Potencial de Mejoramiento no es muy alto siendo de 2.36% (con 484 MJe/h), 1.11% (con 228 MJe/h), y de 0.30% (con 61 MJe/h), por lo que no presentan muchas posibilidades de mejorarse.

El Reactor (bloque 8), es un equipo que no presenta un Potencial de Mejoramiento alto, es de 2.4% (con 491 MJe/h), no es conveniente enfocar la atención en este equipo para futuras mejoras, ya que la naturaleza de las Irreversibilidades hace que sea difícil su tratamiento para obtener una recuperación importante de Exergia. Además hay que considerar que a pesar de las Pérdidas Irreversibles grandes que tiene, su Efectividad Exergica es alta, ya que es de más del 90%.

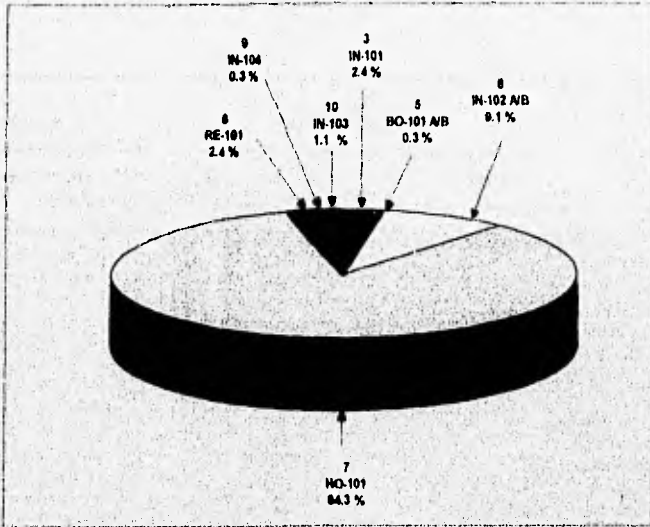


FIGURA 5.12 PORCENTAJE DE POTENCIAL TERMODINAMICO DE MEJORAMIENTO.

Las bombas **BO-101 A/B** y **BO-102 A/B** (bloques 1 y 5) tienen una alta Efectividad cercana al 80%, pero no es aconsejable considerarlas para mejoras, puesto que sus Pérdidas y su Potencial de Mejoramiento (0.33% y 0.02%), son despreciables. Los bloques restantes presentan pocas posibilidades de mejoramiento pues las Pérdidas Irreversibles y el Potencial de Mejoramiento que presentan son nulas o despreciables, y además tienen una Efectividad cercana al 100%.

El bloque crítico de la planta desde el punto de vista de Pérdidas de Exergía es el Horno, el análisis de los siguientes dos parámetros como son la Efectividad y el Potencial de Mejoramiento nos indica que efectivamente el bloque crítico es el Horno. Con un análisis basado en la Primera Ley de la Termodinámica, las únicas pérdidas que se pueden detectar son las correspondientes a los Gases de Combustión del Horno. Las Pérdidas de Exergía Irreversibles en el horno son más importantes que las Pérdidas Efuentes, de tal forma, que al tomarse medidas para reducir las pérdidas se deben considerar más a las Pérdidas Irreversibles que a las Efuentes.

El reporte global de los parámetros exérgicos (Exergía Suministrada, Pérdidas por Irreversibilidades y/o Efuentes lanzados al Ambiente, la Efectividad Exérgica y el Potencial Termodinámico de Mejoramiento) se presenta en la Tabla 5.15.

TABLA 6.16
ANÁLISIS ENERGÉTICO

| BLOQUE | DESCRIPCIÓN | CLAVE DEL EQUIPO | EX _{SUB} ⁽¹⁾ (MJ/h) | PEX ⁽²⁾ (MJ/h) | EFL ⁽³⁾ (MJ/h) | EFFECT ⁽⁴⁾ | PTM (MJ/h) |
|--------|--|------------------|--|------------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------|
| 1 | BOMBA DE ALIMENTACIÓN DE CARGA DE BAJA PRESIÓN | BO-102 A/B | 143 | 27 | 0 | 0.81 | 8 |
| 2 | FILTRO ROTATORIO | FI-101 | 1888 | 73 | 0 | 0.96 | 3 |
| 3 | CAMBIAADOR DE CALOR | IN-101 | 3021 | 1209 | 0 | 0.98 | 484 |
| 4 | SEPARADOR DE AGUA AMARGA | TA-101 | 3627 | 2 | 0 | 0.99 | 0 |
| 5 | BOMBA DE ALIMENTACIÓN DE CARGA DE ALTA PRESIÓN | BO-101 A/B | 2982 | 373 | 0 | 0.92 | 67 |
| 6 | CAMBIAADOR DE CALOR | IN-102 A/B | 37564 | 8363 | 0 | 0.78 | 1858 |
| 7 | CALENTADOR DE CARGA | NO-101 | 42812 | 26877 | 3358 | 0.43 | 17376 |
| 8 | REACTOR | RE-101 | 134837 | 8133 | 0 | 0.94 | 491 |
| 9 | CAMBIAADOR DE CALOR | IN-104 | 10817 | 805 | 0 | 0.92 | 61 |
| 10 | CAMBIAADOR DE CALOR | IN-103 | 8120 | 1380 | 0 | 0.83 | 228 |
| 11 | SEPARADOR DE EFLUENTE | TA-106 | 70403 | 187 | 0 | 0.98 | 1 |
| 12 | SEPARACION DE LA CORRIENTE 9 EN 10 Y 11 | 9=10=11 | 34935 | 0 | 0 | 1.00 | 0 |
| 13 | SEPARACION DE LA CORRIENTE 12 EN 14 Y 13 | 12=14=13 | 39313 | 0 | 0 | 1.00 | 0 |
| 14 | MEZCLADO DE CORRIENTES 10 Y 14 EN 15 | 10+14=15 | 20801 | 370 | 0 | 0.99 | 5 |
| 15 | MEZCLADO DE CORRIENTES 11 Y 13 EN 17 | 11+13=17 | 46847 | 514 | 0 | 0.99 | 8 |
| 16 | MEZCLADO DE CORRIENTES 10 Y 10 EN 18 | 10+10=18 | 101177 | 4 | 0 | 0.99 | 0 |

NOTAS:

- 1 - LOS VALORES DE ENERGÍA DEMONSTRADA NO SON ADITIVOS.
- 2 - EN EL HORNO EL VALOR REPORTADO EN LA COLUMNA DE PEX, EN REALIDAD CORRESPONDE A LAS IRREVERSIBILIDADES. LA ADICIÓN DE LAS PÉRDIDAS POR EFLUENTES A ESTE VALOR ES EL CORRESPONDIENTE A LAS PEX.
- 3 - EL VALOR CORRESPONDE A CORRIENTES QUE ARROJADAS AL AMBIENTE.
- 4 - LOS VALORES DE EFECTIVIDAD POR BLOQUE NO SON ADITIVOS.

5.6. DIAGRAMA DE GRASSMANN.^{17,5}

En la Fig. 5.13 se presenta el Diagrama Grassmann para la Sección, contiene la descripción principal de las corrientes que integran al Proceso proporcionándonos una visión global de los resultados.

El Diagrama de Grassman muestra la distribución de los flujos de Exergia Física de acuerdo a la información que proporcionan el Diagrama de Bloques (Fig. 5.6) y el Balance de Materia y Exergia (Tabla 5.12). El Diagrama también muestra las Pérdidas de Exergia Irreversibles de cada uno de los bloques y las Pérdidas de Exergia Efuentes ó Lanzadas al Ambiente que para este caso corresponden únicamente a los Gases de Combustión del Horno HO-101 (bloque 7).

El ancho de las líneas es proporcional al valor de exergia total de entrada, es decir, el ancho de cada línea es proporcional al contenido exérgico de la corriente que representa dividido entre la exergia total a la entrada. En el diagrama se observa la secuencia de degradación de la energía al ir pasando por cada uno de los equipos.

Con el fin de facilitar su entendimiento cada uno de los equipos es delimitado mediante puntos e identificados con su nombre, los bloques correspondientes a los divisores y mezclados pueden identificarse fácilmente sin ayuda alguna. Así mismo los primeros cinco bloques se presentan a manera de detalle en el recuadro superior derecho, debido a que el contenido exérgico de estos es muy inferior al del resto (observar este hecho comparando la exergia de la corriente 1 y la de la corriente 20). Por otra parte, el área sombreada representa las pérdidas de exergia ó irreversibilidades en cada bloque, cabe hacer notar que en algunos casos no se aprecia claramente, aún cuando exista, por ejemplo, en el caso del filtro FI-101 (bloque 2), del tanque separador de agua amarga TA-101 (bloque 4), etc., esto es debido a la alta efectividad en estos bloques (ver Tabla 5.15).

En este tipo de diagrama se puede identificar claramente los bloques que presentan mayores pérdidas de exergia, tal es caso de los bloques 7, 6 y 8 en orden de importancia, de entre los más representativos.

Analizando el cambiador de calor IN-101, se puede observar que el ancho de entrada al bloque es exactamente el mismo que a la salida, es decir, la suma de la exergia de la corriente 5 más la exergia de la corriente 3 son igual a la suma de la exergia de la corriente 4 más la exergia de la corriente 6, más las pérdidas de exergia involucradas en la transferencia de calor, de esta manera se puede observar que tanto aumento su exergia la corriente 3, a partir de la transferencia de calor y cuanto se ha perdido en dicho proceso. Este tipo de análisis aplica acada uno de los demás bloques.

¹⁷ Rivero, R., Hernandez, R., pp 329-334.

⁵ Moran, J. J.: 1989.

5.7 PERDIDAS DE EXERGIA POR GRUPO DE EQUIPOS.

La Tabla 5.16 y la Fig. 5.14 presentan las Pérdidas de Exergia por grupo de equipos tanto Irreversibles como Efluente, así como también el porcentaje que representa cada grupo de equipos dentro de la Unidad.

**TABLA 5.16
ANALISIS EXERGICO POR GRUPO DE EQUIPOS**

| BLOQUES | GRUPO DE EQUIPOS | CLAVE DE LOS EQUIPOS | Ir (MJe/h) | ER (MJe/h) | Ir (%) | EFFECT (%) | PTM (MJe/h) |
|--------------|--------------------------|------------------------------------|--------------|-------------|---------------|------------|--------------|
| 1,5 | BOMBAS DE ALIMENTACION | BO-162 A/B, BO-161 A/B | 400 | 0 | 0.87 | 82 | 72 |
| 2 | FILTRO ROTATORIO | FI-161 | 73 | 0 | 0.16 | 96 | 2.82 |
| 3,8,9,10 | CAMBADORES DE CALOR | IN-161, IN-162 A/B, IN-163, IN-164 | 11727 | 0 | 25.59 | 80 | 2319 |
| 4,11 | TANQUES SEPARADORES | TA-161, TA-162 | 199 | 0 | 0.43 | 100 | 0.53 |
| 7 | CALENTADOR DE CARGA | HO-161 | 34411 | 3386 | 83.89 | 43 | 17274 |
| 8 | REACTOR | RE-161 | 8133 | 0 | 17.75 | 94 | 491 |
| 12,13 | SEPARACION DE CORRIENTES | | 0 | 0 | 0.00 | 100 | 0.00 |
| 14,15,16 | MEZCLADO DE CORRIENTES | | 688 | 0 | 1.94 | 99 | 4.51 |
| TOTAL | | | 48831 | 3386 | 100.00 | | 29163 |

NOTA:
1 EL VALOR CORRESPONDE A CORRIENTES QUE SON ARRILLADAS AL AMBIENTE

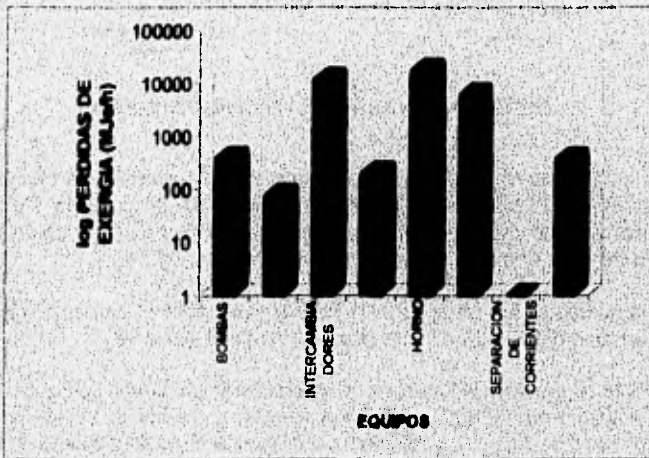


FIGURA 5.14 PERDIDAS DE EXERGIA POR EQUIPOS.

A partir de la información de la Fig. 5.15, es posible visualizar y comparar la contribución de las Pérdidas Totales de los diferentes equipos que integran la Sección de Carga y Reacción de la Planta Hidrodesulfuradora de Diesel Pesado.

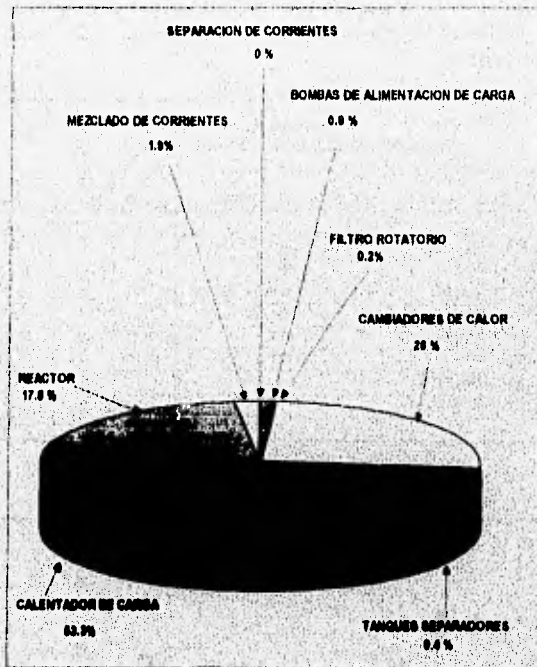


FIGURA 5.15 PORCENTAJE DE PERDIDAS POR EQUIPOS.

El equipo con mayores Pérdidas es el Horno HO-101 con 53.26%, seguido por los Intercambiadores con 25.59%, el Reactor RE-101 con 17.75% de pérdidas, las bombas con 0.87%, los mezclados de corrientes con 1.94%, los Tanques Separadores con 0.43%, el Filtro FI-101 con 0.16%, y por último las separaciones de corrientes con 0%.

Se observa que en lo que respecta a las Pérdidas Lanzadas al Ambiente ó Efluentes que únicamente el Horno HO-101 tiene un desajuste de exergia al ambiente.

En la Fig. 5.16 se presenta el Potencial de Mejoramiento por Grupo de Equipos, aunque en esta sección sólo aparece un Horno, éste es susceptible a mejorar de manera más clara que cualquier otro Grupo de Equipos en dicha sección, puesto el horno presenta un Potencial de 17274 MJe/h de un total de 20163 MJe/h.

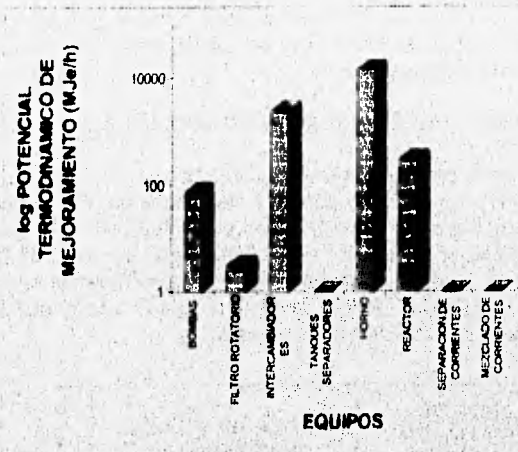


FIGURA 5.16 POTENCIAL TERMODINAMICO DE MEJORAMIENTO POR EQUIPOS

En la Fig. 5.17 se aprecia de una manera más clara que el equipo que presenta el mayor Potencial de Mejoramiento es el Horno con un 85.67% (17274 MJe/h), el siguiente grupo de equipos que presentan un porcentaje de Potencial Termodinámico de Mejoramiento aunque no muy grande son los Intercambiadores con un 11.5% (2319 MJe/h). Los demás grupos de equipos ya no presentan un porcentaje considerable de Potencial Termodinámico de Mejoramiento.

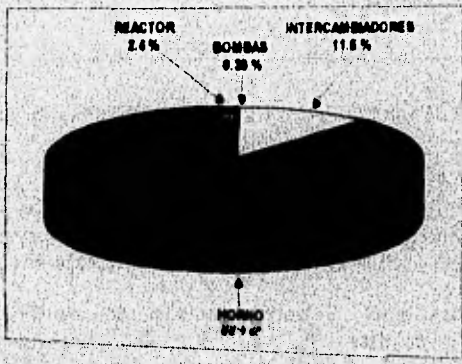


FIGURA 5.17 PORCENTAJE DE POTENCIAL TERMODINAMICO DE MEJORAMIENTO POR EQUIPOS.

5.7.1 DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE EXERGIA GLOBAL.

En la Fig. 5.18 se presenta el análisis global en forma porcentual de la distribución de la Exergia en la Unidad. La figura hace una representación sencilla del Suministro, Distribución y Pérdidas de Exergia Totales en el proceso.

La Fig. 5.18 representa en forma porcentual la distribución de exergia en la sección.

De la Exergia Total a la entrada que es de 103472 MJe/h (100%), aproximadamente, 49186 MJe/h , equivalentes al 47.54% corresponde a las Pérdidas de Exergia Totales tanto Irreversibles como Lanzadas al Ambiente, solamente de Pérdidas Irreversibles se tienen 45831 MJe/h (44.29%) y las Pérdidas Efluentes ó Lanzadas al Ambiente son 3355 MJe/h , representan un 3.24% de la Exergia Total a la entrada. Dándose como resultado que la Exergia Neta aprovechada sea de 54286 MJe/h , es decir, el 52.46%. Con lo anterior nos damos cuenta que de las Pérdidas de mayor importancia son las Irreversibles.

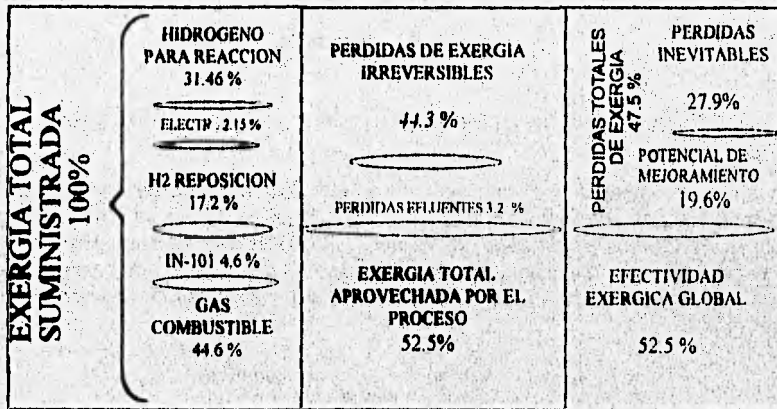


FIGURA 5.18 DIAGRAMA DE DISTRIBUCION GLOBAL DE EXERGIA.

El Potencial Termodinámico de Mejoramiento Global es de 20300 MJe/h , los cuales equivalen al 19.62% del Suministro Total, de esta forma tenemos que las Pérdidas de Exergia Totales menos el Potencial de Mejoramiento nos quedan las Pérdidas de Exergia que son Inevitables en el Proceso y son de 28869 MJe/h , los cuales representan el 27.9%.

Como podemos observar el Potencial Termodinámico de Mejoramiento nos permite recuperar 20300 MJe/h , es decir esta cantidad es termodinámicamente recuperable, sin embargo, es necesario hacer un estudio más detallado al respecto, para saber si es económicamente rentable y tecnológicamente posible recuperar esta cantidad de exergia.

5.8 PROPUESTAS DE MODIFICACION DEL PROCESO Y/O EQUIPOS TENDIENTES A MEJORAR LA EFECTIVIDAD EXERGICA.^{5,16,18}

El análisis exérgico desarrollado hasta este punto no tendría alguna ventaja, si no se utilizaran sus resultados para proponer medidas que permitan optimizar el proceso, desde el punto de vista energético. En la Tabla 5.15 claramente se puede observar que el bloque crítico es el correspondiente al calentador de carga, el cuál representa más de la mitad (56.46%) de las pérdidas totales y por otra parte el 84.34% del potencial termodinámico de mejoramiento total de la sección le corresponde a este equipo. Siendo este último valor el que da realmente la pauta para elegir a este equipo como susceptible a mejoramiento. Así en orden tamaño de potencial termodinámico de mejoramiento. Otro posible candidato es el intercambiador de calor (IN-102A/B) que representa 9.07% del potencial total y en conjunto todo el tren de precalentamiento, el cual involucra a los tres intercambiadores al efuente del reactor.

En este trabajo se presentan cuatro propuestas para mejorar la efectividad exérgica de los equipos críticos, en orden de importancia. Las primeras dos opciones se enfocan al horno, la tercera al intercambiador (IN-102A/B) y la última al tren de precalentamiento.

5.8.1. ANALISIS EXERGICO PARA EN EL CALENTADOR A FUEGO DIRECTO.

A continuación se presenta con cierto grado de detalle el análisis exérgico para el horno, con la finalidad de visualizar de una manera más clara los procesos que están contribuyendo a la baja efectividad en este equipo. En la Fig. 5.19 se presenta el comportamiento termodinámico de los gases de combustión generados en el horno a las condiciones originales (938 kg/h de gas combustible con 20% de aire en exceso y sin un sistema de precalentamiento de aire).

Como se puede observar a la temperatura de flama, 2123 K (temperatura alcanzada en la zona de radiación), la calidad de la energía alcanza valor máximo para este equipo a estas condiciones, en contraste a la temperatura de salida de los gases en la zona de convección, $T = 710.9 K$, se encuentra el valor mínimo en este equipo. Sin embargo, el contenido exérgico de los gases de combustión a esta última temperatura es considerable y puede ser aprovechado (por medio de un sistema de precalentamiento de aire).

En conclusión a través de este rango de temperaturas se puede apreciar la degradación que va sufriendo la energía de los gases de combustión en el horno.

⁵ Kotas, T. J.; 1985.

¹⁶ Anargal, J., Morris, D. R., Steward, F. R.; 1995.

¹⁸ Elvoro, R., Octubre 1986, pp. 44-63.

La degradación esta asociada directamente con la temperatura, de hecho, la curva de exergia reportada es la correspondiente a la exergia térmica, debido a que la presión que se genera en el horno durante la combustión es insignificante, consecuencia de las características del mismo horno; alguna otra propiedad que pudiese contribuir al aumento de exergia resulta despreciable. (por ejemplo la energía cinética debido a su velocidad, etc.).

COMPORTAMIENTO TERMODINAMICO DE LOS GASES DE COMBUSTION

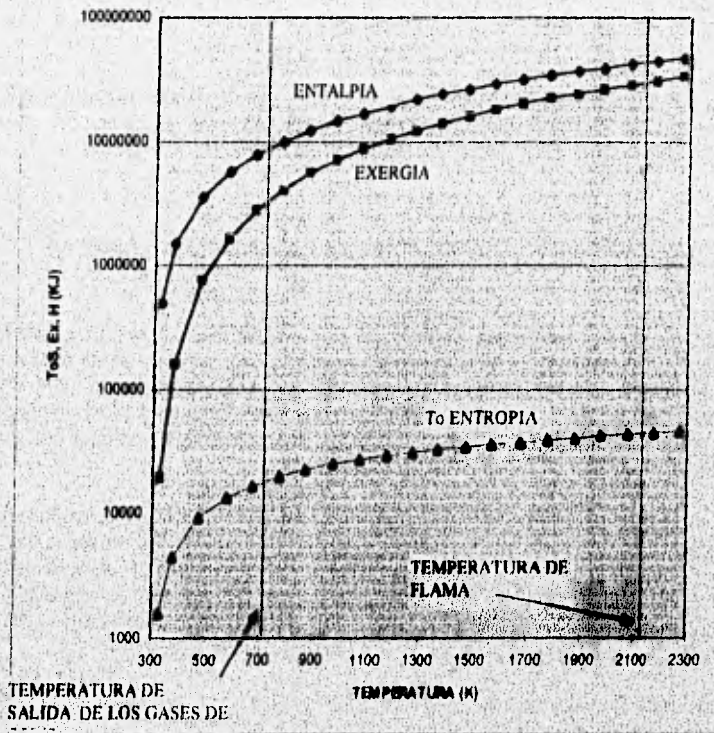


FIGURA 5.19 COMPORTAMIENTO TERMODINAMICO DE LOS GASES DE COMBUSTION A P=CTE.

A continuación se presenta el balance de materia y exergia en el horno, llevando el mismo seguimiento de los gases de combustión a través de las distintas secciones de este, de igual forma para el fluido de proceso (Diesel).

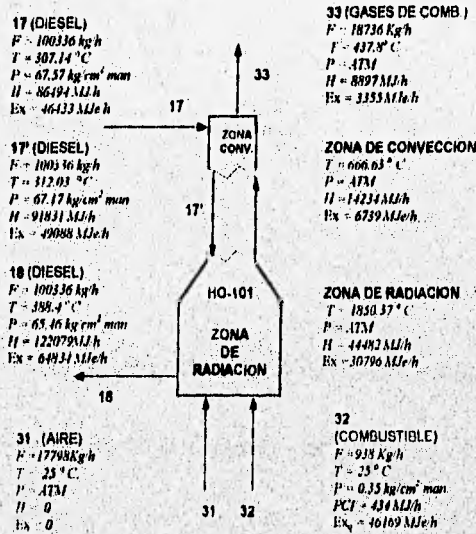


FIGURA 5.20 BALANCE DE MATERIA Y EXERGIA EN EL HORNO.

En la Fig. 5.21 se presenta el diagrama de Grassmann para el calentador de carga, en este diagrama se pueden apreciar las corrientes de exergia que entran y salen de este equipo así mismo es fácil comparar la magnitud de las pérdidas irreversibles y los efluentes. El ancho de las líneas que representan dichas corrientes es directamente proporcional a los valores de exergia reportados anteriormente en la Tabla 5.15. El área denotada por el triángulo en blanco representa las pérdidas irreversibles debido a que no es una corriente de salida su valor no se representa mediante una línea, si no por el cateto acotado de dicho triángulo cuyo tamaño es proporcional al valor de las pérdidas irreversibles.

Por otra parte, a través de este diagrama se observa que la suma del grosor de las corrientes de entrada se ve claramente disminuida a la salida, debido a las irreversibilidades del proceso de combustión.

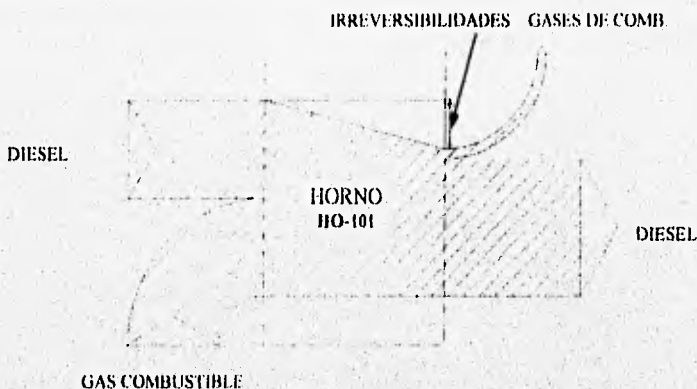


FIGURA 5.21 DIAGRAMA DE GRASSMANN PARA EL HORNO

En base a la Fig. 5.20, en la Fig. 5.22 se presenta el Diagrama de Distribución de Exergia en dicho equipo.

| | | |
|---|---|--|
| ENERGIA SUMINISTRADA COMBUSTIBLE 42012 MJ/h | PERDIDAS IRREVERSIBLES 49 % | PERDIDAS INEVITABLES 17% |
| | P. EFLUENTES 8% | POTENCIAL DE MEJORAMIENTO 40% |
| | ENERGIA APROVECHADA 43% | EFFECTIVIDAD ENERGICA GLOBAL 43% |

FIGURA 5.22 DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE EXERGIA PARA EL HORNO.

Como se puede observar en la Fig. 5.22 la efectividad exérgica global del horno es bastante baja, esto se debe principalmente a las siguientes irreversibilidades, (ver también el Apéndice D):

- Irreversibilidad por la Combustión.
- Irreversibilidad por la Transferencia de Calor entre los gases de combustión y el fluido de proceso (diesel).
- Desalajo de los gases de combustión calientes al medio ambiente.

5.8.2. PRECALENTAMIENTO DE AIRE EN EL CALENTADOR A FUEGO DIRECTO.

A partir de los valores del Potencial Termodinámico de Mejoramiento para el calentador, se propone implementar un sistema de precalentamiento de aire para reducir las pérdidas.

El sistema de precalentamiento del aire utilizará los gases productos de la combustión que normalmente son desechados al medio ambiente desperdiciando su contenido exérgico.

De esta manera se atacan tanto las pérdidas irreversibles del proceso de combustión (24411 MJe/h) como las pérdidas por efluentes (3355 MJe/h) en el calentador (bloque 7).

El total de irreversibilidades representan el 57% de la exergía suministrada y corresponden a 27766 MJ/h, de esta cantidad de exergía, termodinámicamente se pueden recuperar 17274 MJ/h, esto es, el potencial termodinámico de mejoramiento; el resto son pérdidas inevitables, es decir, consecuencia de la naturaleza de los procesos reales (irreversibles).

Por medio del sistema de precalentamiento de aire se reducen las pérdidas irreversibles en el proceso de combustión.

En la Fig. 5.23 se presenta el Balance de Materia y Exergía para el horno integrando un equipo de precalentamiento de aire.

A partir del precalentamiento de aire la producción entrópica disminuye y como consecuencia las pérdidas irreversibles también disminuyen. En el Apéndice D, se ilustra el efecto del precalentamiento de los reactivos en las irreversibilidades inherentes a la combustión.

Los valores del análisis exérgico mediante esta opción son los siguientes:

$$Irr = 22973 \text{ MJe/h}$$

$$Efl = 1953 \text{ MJe/h}$$

$$PEX = 24926 \text{ MJe/h}$$

$$Ex_{SUM} = 41386 \text{ MJe/h}$$

$$Efect = 0.445 \text{ MJe/h}$$

$$PTM = 14705 \text{ MJe/h}$$

Con respecto al caso original las pérdidas de exergía disminuyeron 2827 MJe/h mediante una recirculación de exergía de apenas 544.27 MJe/h (exergía del aire caliente), este ahorro es inclusive mayor a la recirculación de calor (entalpía del aire caliente 2723 MJe/h)

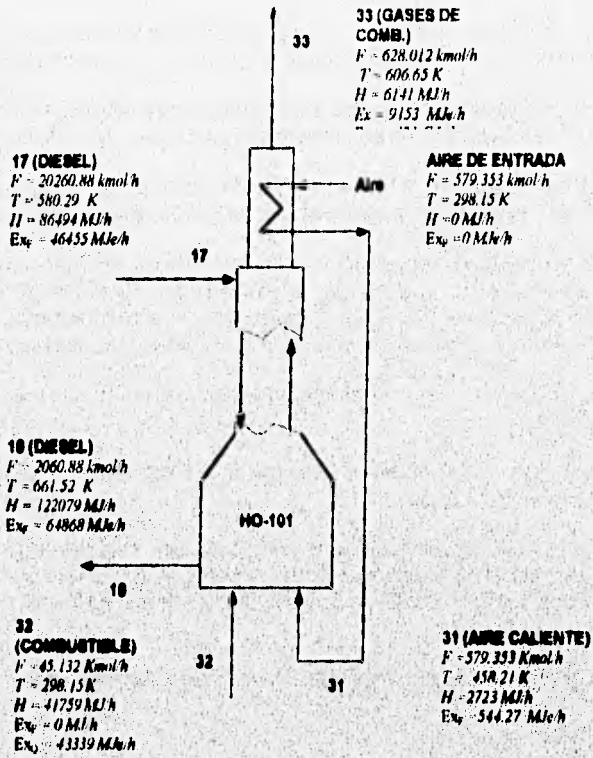


FIGURA 5.23 BALANCE DE MASA Y EXERGIA EN EL HORNO CON UN SISTEMA DE PRECALENTAMIENTO DE AIRE.

En la Fig. 5.24 se presenta el Diagrama de Distribución de Exergia para el horno implementando un sistema de precalentamiento de aire.

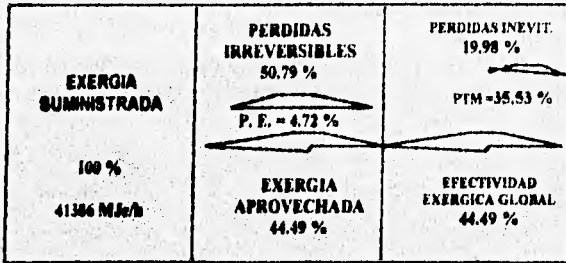


FIGURA 5.24 DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE EXERGIA PARA EL HORNO CON UN SISTEMA DE PRECALENTAMIENTO DE AIRE.

Como se puede observar implementando el precalentador se aprovechan 1639 MJe/h para el aire, obteniendo las siguientes ventajas apreciables:

- Disminuir el consumo de combustible de 938 a 881 kg/h.
- Disminuir las pérdidas efluentes de 3355 a 1953 MJe/h.
- Disminuir las pérdidas irreversibles globales como consecuencia de la disminución de combustible por una parte y por otra debido a la disminución de la producción entropica.

Por medio de estos valores se puede apreciar una clara diferencia entre la eficiencia entalpica (análisis de primera Ley) y la efectividad exergica (análisis y segunda Ley).

Es decir, La eficiencia del horno sin un sistema de precalentamiento de aire, resultado de la Ec. 5.2.

$$\frac{\text{Calor absorbido por el fluido}}{(\text{Poder calorífico})(\text{Flujo de combustible})} = \text{Eficiencia}$$

es del 80%, sin embargo, la efectividad exergica, resultado de un análisis exergico es tan sólo del 43%, ya que en este último se consideran las irreversibilidades inherentes al proceso. De manera similar la eficiencia del horno con un sistema de precalentamiento de aire es del 85.21% mientras que su efectividad aumenta al 44.49%. Como se puede apreciar al comparar las Figs. 5.23 y 5.24 el potencial de mejoramiento disminuyó del 40 al 35% respectivamente, ya que en la propuesta se han aprovechado las mismas pérdidas efluentes para disminuir las irreversibles. Aunque el proceso de intercambio de calor entre el aire frío y los gases de combustión genera también pérdidas irreversibles durante la transferencia de calor, el ahorro final de exergia en este equipo es significativo.

5.8.3. DISMINUCION DEL AIRE EN EXCESO.

A continuación en la Fig. 5.25 se presenta la segunda opción para mejorar la efectividad en el calentador de carga. Se trata de ahorrar energía mediante la disminución de inertes.

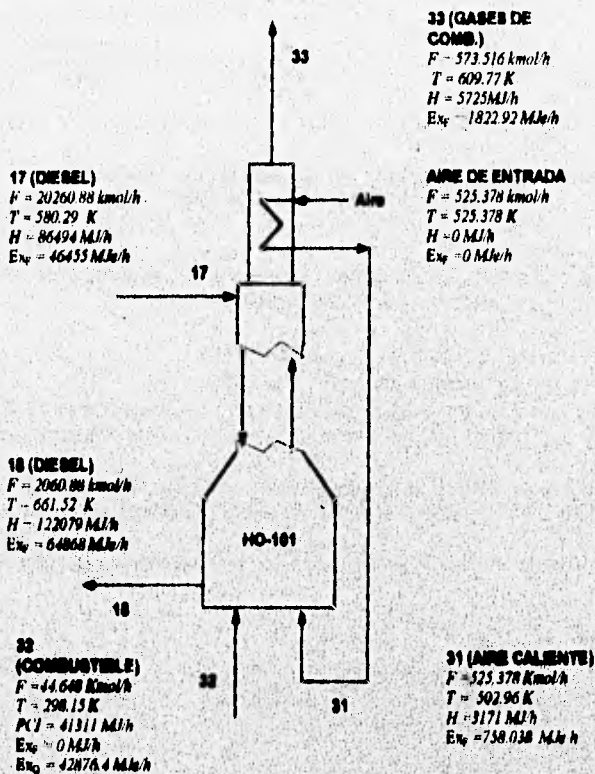


FIGURA 5.25 BALANCE DE MATERIA Y EXERGIA DISMINUYENDO EL AIRE EN EXCESO AL 10 %

El propósito de disminuir la cantidad de aire en exceso es con la intención de ahorrar la energía que se "utiliza" para calentar la cantidad de inertes presentes en el aire. De hecho estos representan más del 70% del flujo molar de los gases de combustión (ver Tabla 5.4).

Por ejemplo para la cantidad de aire en exceso del 20% (caso original):

$$\begin{aligned} \text{INERTES (20\%)} &= 457.689 \text{ kmol/h de } N_2 + 20.277 \text{ kmol/h de } O_2 \text{ (exceso)} \\ &= 477.966 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

Al reducir la cantidad de Aire en exceso al 10%, lo cual para el caso de la combustión de gas garantiza una reacción total

$$\begin{aligned} \text{INERTES (10\%)} &= 419.548 \text{ kmol/h de } N_2 + 10.139 \text{ kmol/h de } O_2 \text{ (exceso)} \\ &= 429.687 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

El ahorro de Inertes = 48.279 kmol/h de los cuales 38.141 kmol/h son de N_2 y de O_2 .

La temperatura a la que eran desalojados es de 606.65 K, lo cuál nos da la energía ahorrada es:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 447.8605 \text{ MJ/h;} \\ E_x &= 142.153 \text{ MJe/h} \end{aligned}$$

$$H = (T - 298.15) [(C_{pN_2})(38.141 \text{ kmol/h}) + (C_{pO_2})]$$

es decir, 447860.5 KJ/h de energía es posible ahorrarla al disminuir la cantidad de aire en exceso. El flujo de combustible equivalente a esta energía es:

$$\frac{447860.5 \text{ KJ/h}}{925.26 \text{ KJ/mol}} = 484.037 \frac{\text{gmol Gas Combustible}}{\text{h}}$$

Es flujo que se le resta a la opción anterior.

$$\text{Entonces el flujo de Combustible} = 45132 \text{ kmol/h} - 0.484037 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Flujo de Gas combustible} = 44.648 \text{ kmol/h}$$

$$\text{El flujo de Aire} = 44.648 \text{ kmol/h} (11.76711952 \text{ Aire/Gas Combustible})$$

$$\text{Aire} = 525.378 \text{ kmol/h}$$

$$\text{El Flujo de Gases de Combustión} = 573.516 \text{ kmol/h.}$$

Con respecto al caso original las pérdidas disminuyen 426.6 MJe/h reduciendo el aire en exceso a un 10% equivalente a 0.484 kmol/h de gas combustible.

El combustible neto ahorrado mediante esta opción es de .67 kg/h.

El análisis exérgico para esta opción se presenta a continuación

$$Irr = 22640.48 \text{ MJe/h}$$

$$Ejl = 1822 \text{ MJe/h}$$

$$PEX = 24463 \text{ MJe/h}$$

$$Ex_{sum} = 41053 \text{ MJe/h}$$

$$Efect = 0.4485 \text{ MJe/h}$$

$$PTM = 14309 \text{ MJe/h}$$

5.8.4 OPCION DE MEJORAMIENTO CON CAMBIO DE AREA EN INTERCAMBIADORES.

Como se ha podido observar anteriormente el primer intercambiador del sistema de precalentamiento carga/efluente presenta el segundo potencial de mejoramiento más grande (9.07%), por lo tanto es este el segundo (después del horno) candidato más viable para la optimización del proceso. Este potencial puede aprovecharse incrementado el área total de transferencia de calor para dicho equipo, lo que aumentaría su efectividad, además reduciría la carga térmica del calentador de carga, consiguiendo también un ahorro sustancial de gas combustible y su consecuente reducción tanto de pérdidas irreversible como efluentes.

Para obtener una mejora en el sistema se requiere que la corriente 17 sea más caliente trayendo consigo un menor consumo de combustible y por ende también las pérdidas efluentes disminuyen, para conseguir esto se consideró la opción de aumentar el área de los intercambiadores IN-102 A/B y IN-104. Del caso original se sabe su Área y con esto se encontró el Coeficiente de Transferencia de Calor (U), una vez conocida se consideró constante para calcular el Área de las opciones de mejoramiento propuestas. Se realizó modificando la Media Logarítmica Diferencial de Temperaturas (MLDT) con las temperaturas de las corrientes involucradas en los intercambiadores, se tomó como base a la corriente 23 bajándole 5 °C y continuando con los balances correspondientes, así se puede conocer su Calor (Q) y obteniendo la nueva Área (A). Se realizó lo mismo bajando 10 °C y 15 °C a la corriente 23 para obtener otras dos opciones. Los resultados del incremento del Área de los intercambiadores IN-102 A/B y IN-104 se pueden ver en la Tabla 5.17.

| TABLA 5.17 AREA DE LOS INTERCAMBIADORES | | | | | |
|--|--------|-----------|------------|---------------------|---------------------------|
| INTERCAMBIADOR | OPCION | Q KJ/h | MLDT °C | A m ² | U kJ/m ² °C |
| IN-102 A/B | ORIG. | 7080.91 | 88 | 750.21 | 1156.17 |
| | A | 7080.37 | 83.41 | 826.36 | 1156.17 |
| | B | 68676.42 | 78.72 | 839.86 | 1156.17 |
| | C | 68627.02 | 69.8 | 1087.00 | 1156.17 |
| IN-104 | ORIG. | 18084.02 | 48.28 | 278.37 | 1487.7 |
| | A | 18084.02 | 42.37 | 348.67 | 1487.7 |
| | B | 18084.02 | 37.73 | 337.67 | 1487.7 |
| | C | 18084.02 | 33.67 | 368.48 | 1487.7 |

Las corrientes que fueron afectadas en las opciones de mejoramiento fueron las corrientes 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 23, 24, 25, 31, 32 y 33. Las corrientes que disminuyeron su temperatura, y por ende la H y la Exergia Física fueron 23, 24, 25 y 18, por el contrario las corrientes que tuvieron un aumento en la Temperatura, H y Exergia Física son 9, 10, 11, 15, 16 y 17.

El Balance de Materia y Exergia de las Corrientes se presenta en la Tabla 5.18.

| TABLA 5.18 BALANCE DE MATERIA Y EXERGIA DE LAS CORRIENTES QUE CAMBIAN ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES DE MEJORAMIENTO. | | | | | |
|--|----------------------------|--------|---------------|-------------|----------------------|
| CORR. | DESCRIPCIÓN | OPCIÓN | TEMP. (°C) | H (kg/s) | EX. FÍSICA (kJ/s) |
| 9 | DIESEL PRECALENTADO | ORIG. | 308.8 | 36464 | 34.38 |
| | | A | 316.8 | 36848 | 36046 |
| | | B | 323.1 | 102820 | 37524 |
| | | C | 329.8 | 105877 | 38010 |
| 10 | DIESEL PRECALENTADO | ORIG. | 308.8 | 34387 | 2688 |
| | | A | 316.8 | 36488 | 1314. |
| | | B | 323.1 | 37838 | 13888 |
| | | C | 329.8 | 38818 | 14228 |
| 11 | DIESEL PRECALENTADO | ORIG. | 308.8 | 61087 | 21838 |
| | | A | 316.8 | 63488 | 22888 |
| | | B | 323.1 | 66381 | 23837 |
| | | C | 329.8 | 67288 | 24781 |
| 18 | MEZCLA DIESEL-HIDROGENO | ORIG. | 307.8 | 64877 | 28831 |
| | | A | 314.2 | 66888 | 27288 |
| | | B | 318.8 | 66748 | 27788 |
| | | C | 325.8 | 67887 | 28833 |
| 16 | MEZCLA DIESEL-HIDROGENO | ORIG. | 308.1 | 72843 | 28343 |
| | | A | 308.8 | 74887 | 37158 |
| | | B | 308.4 | 76713 | 37738 |
| | | C | 307.3 | 78788 | 38338 |
| 17 | MEZCLA DIESEL-HIDROGENO | ORIG. | 307.1 | 86181 | 48833 |
| | | A | 314.3 | 88878 | 47711 |
| | | B | 318.1 | 88888 | 48888 |
| | | C | 328.7 | 108881 | 48888 |
| 18 | MEZCLA DIESEL-HIDROGENO | ORIG. | 307.3 | 10887 | 6884 |
| | | A | 308.2 | 10788 | 68181 |
| | | B | 308.8 | 10887 | 68888 |
| | | C | 308.8 | 10888 | 68887 |
| 20 | EFLUENTE DEL REACTOR | ORIG. | 281 | 18888 | 7888 |
| | | A | 281 | 18888 | 88188 |
| | | B | 281 | 18888 | 88887 |
| | | C | 281 | 18888 | 88888 |
| 24 | VAPORES DEL DEL EFLENTE | ORIG. | 281.8 | 7888 | 4887 |
| | | A | 281.8 | 8888 | 48881 |
| | | B | 281.8 | 8888 | 48188 |
| | | C | 281.8 | 8888 | 47813 |
| 28 | LÍQUIDO DEL EFLENTE | ORIG. | 243.8 | 8884 | 21138 |
| | | A | 243.8 | 8881 | 20378 |
| | | B | 243.8 | 8883 | 8488 |
| | | C | 243.8 | 81213 | 88.8 |

Con esto se consiguió un menor flujo de Aire (corriente 31), Gas Combustible (corriente 32) y menores Pérdidas Efluentes (Gases de Combustión, corriente 33) como se aprecia en la Tabla 5.19.

| TABLA 5.19 BALANCE DE MATERIA Y EXERGIA DE LAS CORRIENTES QUE CAMBIAN ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES. | | | | | |
|--|------------------------|--------|-----------------|-------------|----------------------|
| CORR. | DESCRIPCION | OPCION | FLUJO (kg/h) | H (MJ/h) | Ex. FISICA (MJ/h) |
| 32 | GAS COMBUSTIBLE | ORIG. | 938 | 453 | 46167 |
| | | A | 727 | 394 | 35743 |
| | | B | 855 | 356 | 32211 |
| | | C | 584 | 317 | 28696 |
| 33 | GASES DE COMBUSTION | ORIG. | 18736 | 6666 | 3355 |
| | | A | 14515 | 7522 | 3123 |
| | | B | 13081 | 6779 | 2851 |
| | | C | 11864 | 6089 | 2511 |

NOTA: LA EXERGIA REPORTADA DE GAS COMBUSTIBLE ES SU EXERGIA QUIMICA.

Los bloques que se vieron modificados en el Análisis Exergico con las opciones de mejoramiento fueron los bloques 6 y 9 de los intercambiadores IN-102 A/B y IN-104, el bloque 7 del HO-101, el Separador de Efluentes TA-106 (bloque 11), la Separación de las Corrientes 9 y 10 en 11 (bloque 12) y los Mezclados de las Corrientes 10 y 14 en 15 (bloque 14), la mezcla de las corrientes 11 y 13 en la 17 (bloque 15), así como la mezcla de las corrientes 16 y 18 en 19 (bloque 16).

En la Tabla 5.20 se muestra como los bloques 6, 7, 9 y 11 vieron disminuidas sus Pérdidas Irreversibles y Efluentes en el HO-101 (bloque 7), así como su Potencial Termodinámico de Mejoramiento y por consiguiente obtuvieron una mayor Efectividad Exérgica: el aumento de la Efectividad Exérgica en el HO-101 (bloque 7) casi no se aprecia, pero si vemos el consumo de Combustible y las Pérdidas Efluentes se puede apreciar que disminuyeron de una manera apreciable como se puede ver en la Tabla 5.20 y en la Fig. 5.26, en las Figs. 5.27 y 5.28 se puede ver también como se modificaron la Efectividad Exérgica y el Potencial Termodinámico de Mejoramiento en el Horno.

TABLA 8.20
ANÁLISIS EXÉRGICO DE LOS BLOQUES QUE CAMBIAN ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES

| BLOQUE | DESCRIPCIÓN | OPCIÓN | EXERGIJA SUMINISTRADA (MJe/h) | PERDIDAS EFLUENTES (MJe/h) | PERDIDAS DE EXERGIJA (MJe/h) | EFFECTIVIDAD EXÉRGICA (%) | POTENCIAL TERMODINÁMICO DE MEJORAMIENTO (MJe/h) |
|--------|---|--------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--|
| 6 | CAMBIADOR DE CALOR IN-102 A/B | ORIG. | 37554 | 0.00 | 8353 | 78 | 1858 |
| | | A | 38968 | 0.00 | 8043 | 79 | 1664 |
| | | B | 40181 | 0.00 | 7856 | 80 | 1538 |
| | | C | 41382 | 0.00 | 7593 | 82 | 1394 |
| 7 | CALENTADOR DE CARGA HO-101 | ORIG. | 42812 | 3355 | 24411 | 43.18583 | 17274 |
| | | A | 31378 | 3123 | 22116 | 43.20566 | 12461 |
| | | B | 28277 | 2881 | 21319 | 43.23824 | 11221 |
| | | C | 25184 | 2511 | 19895 | 43.24875 | 8993 |
| 8 | CAMBIADOR DE CALOR IN-104 | ORIG. | 10617 | 0.00 | 805 | 92.3 | 61 |
| | | A | 10817 | 0.00 | 749 | 93 | 53 |
| | | B | 10617 | 0.00 | 686 | 93.8 | 44 |
| | | C | 10617 | 0.00 | 624 | 94.1 | 37 |
| 11 | SEPARADOR DE EFLUENTE TA-108 | ORIG. | 70403 | 0.00 | 197 | 99.720 | 0.55 |
| | | A | 68130 | 0.00 | 191 | 99.725 | 0.62 |
| | | B | 67837 | 0.00 | 184 | 99.729 | 0.50 |
| | | C | 66618 | 0.00 | 177 | 99.734 | 0.47 |
| 12 | SEPARACIÓN DE LA LA CORRIENTE CORRIENTE 9 EN 10 Y 11 | ORIG. | 34535 | 0.00 | 0.00 | 100 | 0.00 |
| | | A | 38848 | 0.00 | 0.00 | 100 | 0.00 |
| | | B | 37524 | 0.00 | 0.00 | 100 | 0.00 |
| | | C | 38810 | 0.00 | 0.00 | 100 | 0.00 |
| 14 | MEZCLADO DE CORRIENTES 10 Y 14 EN 18 | ORIG. | 28901 | 0.00 | 379 | 99.338 | 5.08 |
| | | A | 27449 | 0.00 | 378 | 99.334 | 5.32 |
| | | B | 27988 | 0.00 | 388 | 99.325 | 5.94 |
| | | C | 28530 | 0.00 | 388 | 99.311 | 6.14 |
| 15 | MEZCLADO DE CORRIENTES 11 Y 13 EN 17 | ORIG. | 48867 | 0.00 | 518 | 99.814 | 6.83 |
| | | A | 47880 | 0.00 | 532 | 99.804 | 6.33 |
| | | B | 48838 | 0.00 | 541 | 99.869 | 6.72 |
| | | C | 48786 | 0.00 | 666 | 99.870 | 7.03 |
| 16 | MEZCLADO DE CORRIENTES 18 Y 18 EN 19 | ORIG. | 101177 | 0.00 | 4 | 99.979 | 0.00 |
| | | A | 100280 | 0.00 | 9 | 99.977 | 0.01 |
| | | B | 100387 | 0.00 | 15 | 99.969 | 0.01 |
| | | C | 100308 | 0.00 | 23 | 99.968 | 0.02 |

El bloque 12, Separación de Corrientes y los bloques 14, 15 y 16 que corresponden a Mezclados de Corrientes tuvieron un aumento en las Pérdidas Irreversibles, en el Potencial Termodinámico de Mejoramiento y una disminución en la Efectividad Exérgica, pero estos cambios resultan casi nulos pues sus Pérdidas Irreversibles no son apreciables; el Potencial Termodinámico de Mejoramiento casi es nulo en cualquier opción y sus Efectividades Exérgicas son prácticamente del 100 %.

Por lo que concluimos que con el aumento de Area en los Intercambiadores IN-102 A/B y IN-104, las Pérdidas de estos Intercambiadores disminuyeron y su Efectividad aumentó, a su vez se consiguió que la diferencia de temperaturas entre las corrientes 18 y 17 fuera menor y por consiguiente se requiriera de un menor flujo de Combustible, teniéndose también menores Pérdidas Efluentes y un mejor aprovechamiento de la Energía en la Sección de Carga de una Planta Hidrodesulfuradora de Diesel Pesado.

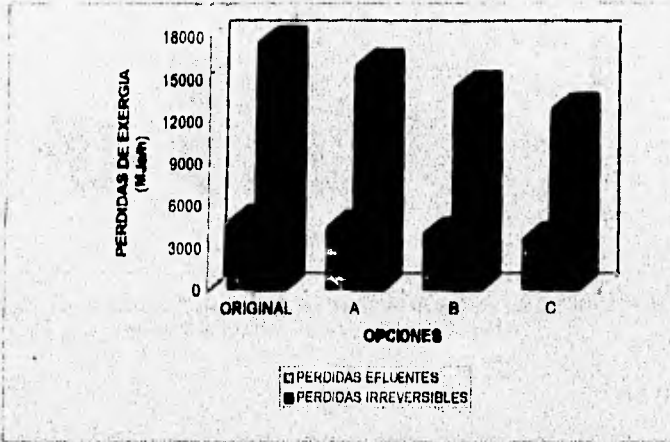


FIGURA 5.26 PERDIDAS DE ENERGIA (IRREVERSIBLES Y LANZADAS AL AMBIENTE) DEL HO-101 (ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES DE MEJORAMIENTO)

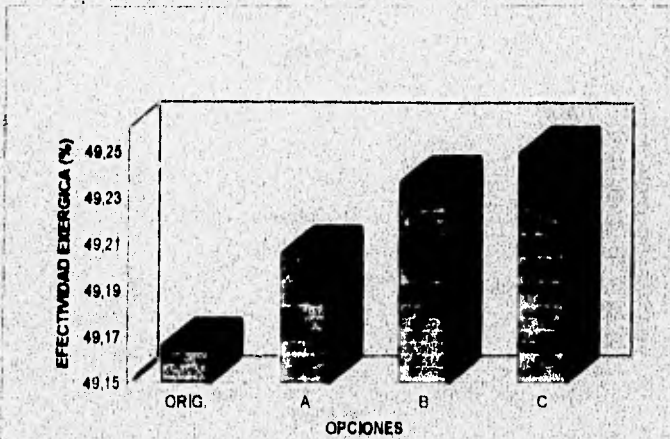


FIGURA 5.27 EFECTIVIDAD EXERGICA DEL HO-101 (ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES DE MEJORAMIENTO)

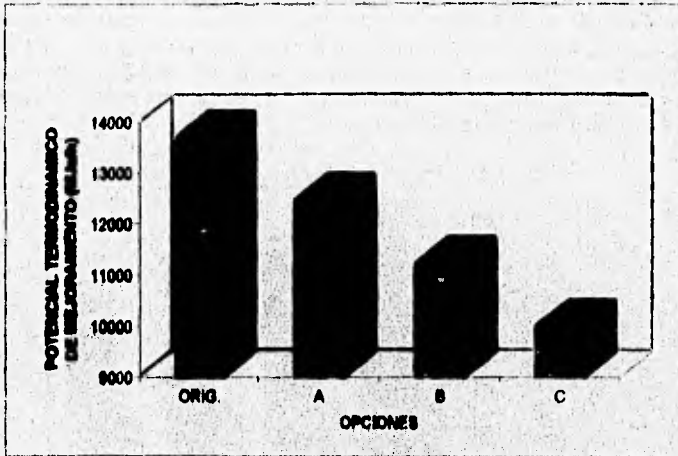


FIGURA 5.28 POTENCIAL TERMODINAMICO DE MEJORAMIENTO DEL HO-101 (ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES DE MEJORAMIENTO).

En la Fig. 5.29, se puede apreciar como al incrementarse el Área del Intercambiador IN-102 A/B las Pérdidas Irreversibles disminuyen.

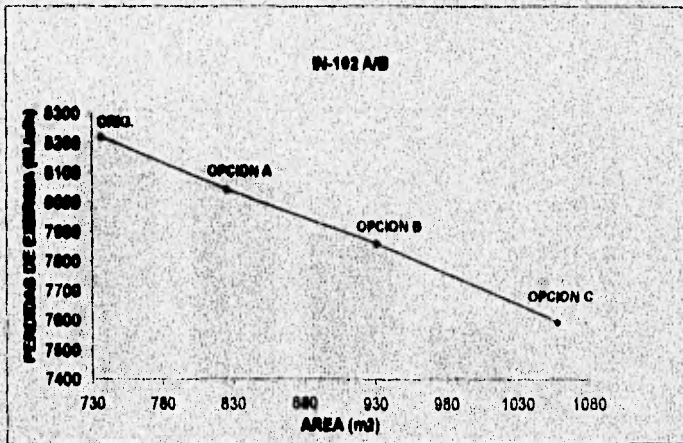


FIGURA 5.29 PERDIDAS DE EXERGIA DEL IN-102 A/B (ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES DE MEJORAMIENTO).

Al haber un incremento de Area en el Intercambiador IN-102 A/B la Efectividad Exérgica aumenta como se puede ver en la Fig. 5.30.

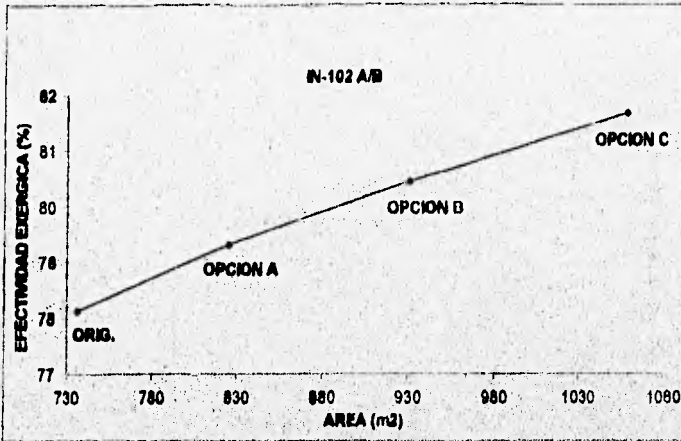


FIGURA 5.30 EFECTIVIDAD EXERGICA DEL IN-102 A/B (ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES DE MEJORAMIENTO).

Como se puede ver en la Fig. 5.31 el Potencial Termodinámico de Mejoramiento se ve disminuido al haber un incremento de Area en el Intercambiador IN-102 A/B.

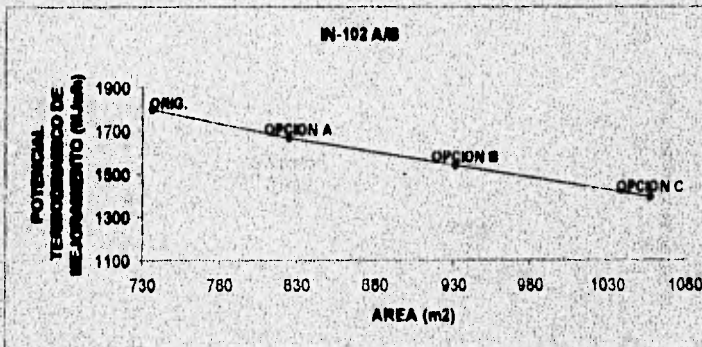


FIGURA 5.31 POTENCIAL TERMODINAMICO DE MEJORAMIENTO DEL IN-102 A/B (ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES DE MEJORAMIENTO).

Al haber un incremento de Área en el Intercambiador IN-104 las Pérdidas Irreversibles disminuyen como se puede ver en la Fig. 5.32.

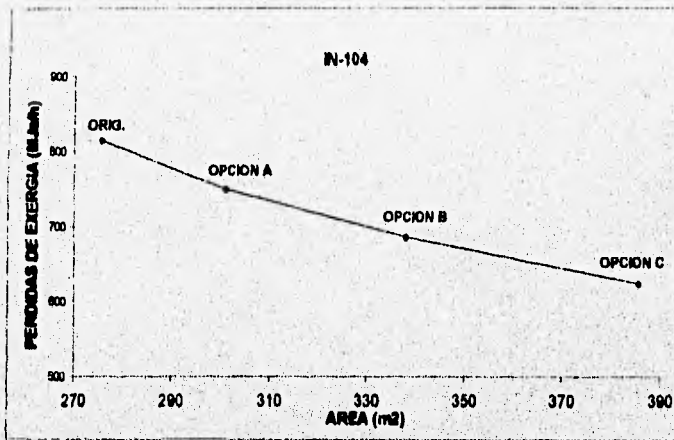


FIGURA 5.32 PERDIDAS DE EXERGIA DEL IN-104 (ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES DE MEJORAMIENTO).

Como se puede ver en la Fig. 5.33 la Efectividad Exérgica aumenta al haber un incremento de Área en el Intercambiador IN-104.

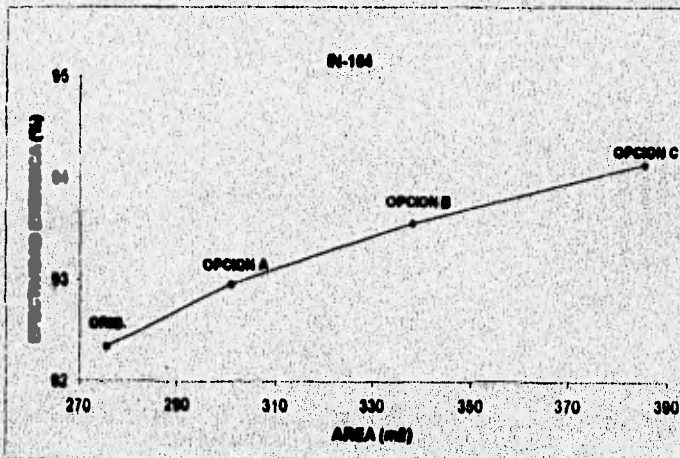


FIGURA 5.33 EFECTIVIDAD EXÉRGICA DEL IN-104 (ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES DE MEJORAMIENTO).

En la Fig. 5.34, se puede apreciar como al incrementarse el Area del Intercambiador IN-104 el Potencial Termodinámico de Mejoramiento disminuye.

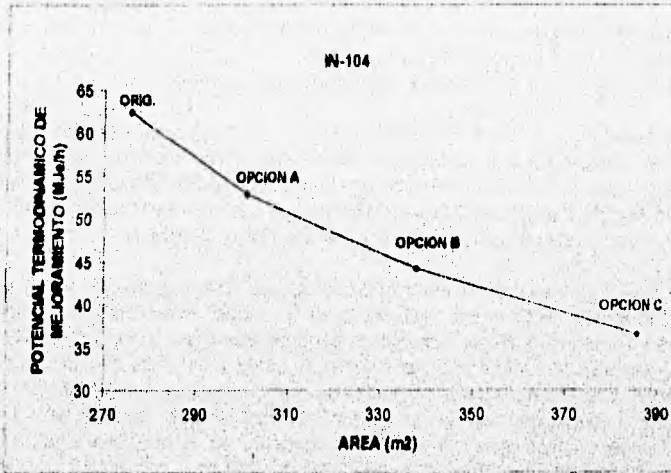


FIGURA 5.34 POTENCIAL TERMODINAMICO DE MEJORAMIENTO DEL IN-104 (ENTRE EL CASO ORIGINAL Y LAS OPCIONES DE MEJORAMIENTO).

Cada una de estas tres sub-opciones presentan distintos niveles de ahorro de gas combustible, ya que es en el calentador de carga donde se va reflejado directamente el ahorro de energía que se obtiene mediante el aumento del área de transferencia de calor, es decir, cuando el área se incrementa para disminuir la temperatura de la corriente 23 en 5°C la temperatura de la corriente 17 se vio incrementada 16.6°C dando como consecuencia un ahorro de combustible de 211 Kg/h . De la misma manera al disminuir en 10°C a 23 se consigue un ahorro de combustible de 282 Kg/h . Para una disminución de 15°C en 23 el ahorro de gas combustible es 334 Kg/h , este último valor de combustible ahorrado es prácticamente la tercera parte del gas que normalmente se consume, sin embargo, cabe aclarar que estas dos últimas sub-opciones, pueden resultar contraproducentes dadas las características del proceso (las condiciones de temperatura que se requieren en la corriente 23 a la entrada del tanque separador LV son específicas, para la óptima separación del efluente).

5.8.5 SUSTITUCION DE EQUIPOS DE INTERCAMBIO DE CALOR.

En los equipos de intercambio de calor, existen tres tipos de pérdidas de exergía:

- Las pérdidas debido al intercambio de calor entre los fluidos,
- Las pérdidas debido a la fricción de los fluidos y
- Las pérdidas debido al intercambio de calor con el medio ambiente.

Con la finalidad de disminuir estas irreversibilidades, se han propuesto dos opciones para verificar si es posible obtener una mejora en la efectividad exérgica de los equipos de intercambio de calor en el efuente de reactor. La primera opción consiste en reemplazar los intercambiadores IN-102A/B, IN-103 y IN-104 por un sólo intercambiador, IN-102A/B' y la segunda opción consiste en reemplazarlo por dos, IN-102" y IN-103".

Primeramente se presentan los intercambiadores (del caso original) que serán sustituidos, con el único propósito de tener una visión clara de las modificaciones que se llevarán a cabo en el proceso. En la Fig. 5.35 se presenta un corte de diagrama de Flujo (Fig. 4.1), como se puede observar tanto la corriente de diesel (corr. 8), como la corriente de hidrógeno (corr. 26) se precalientan. Cada una de estas corrientes se divide en dos partes, una parte con $2/3$ del flujo original y la otra el restante de tal manera que más adelante se mezclan las corrientes con proporciones de flujo igual respecto a la corriente de la que provienen, es decir, la corriente 15 (mezcla de 14 y 10) es la suma de $1/3$ del flujo de la corriente 8 y un $1/3$ del flujo de la corriente 12. En conclusión el 36% del total de la carga al reactor es llevado a la temperatura de reacción en el mismo efuente de reactor, IN-104. El 64% restante adquiere la temperatura de reacción en el calentador a fuego directo HD-101.

A) CASO ORIGINAL.

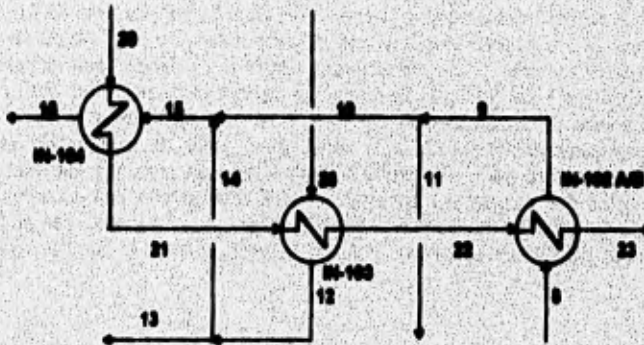


FIGURA 5.35 INTERCAMBIADORES IN-102 A/B, IN-103 y IN-104.

La Tabla 5.21 y 5.22 son un resumen del Balance de Materia y Exergia y del Análisis Exérgico para las corrientes involucradas en estas propuestas de mejoramiento.

TABLA 5.21
BALANCE DE MATERIA Y EXERGIA DE LOS INTERCAMBIADORES DEL ANALISIS ORIGINAL. (IN-102 A/B, IN-103 y IN-104).

| No. CORR | DESCRIPCION | TEMP (°C) | PRES (kg/cm ² man.) | FLUJO (kg/h) | H (MJ/h) | Ex ₁₀ (MJ/h) |
|----------|------------------------------|-----------|--------------------------------|--------------|----------|-------------------------|
| 8 | DIESEL A ALTA PRESION | 118.1 | 72.1 | 144991 | 20357 | 5334 |
| 9 | DIESEL PRECALENTADO | 309.8 | 70.7 | 144991 | 96964 | 34535 |
| 10 | DIESEL PRECALENTADO | 309.8 | 70.7 | 52865 | 35367 | 12596 |
| 11 | DIESEL PRECALENTADO | 309.8 | 70.7 | 82108 | 61597 | 21939 |
| 12 | HIDROGENO PRECALENTADO | 362.2 | 69.4 | 12936 | 52794 | 34313 |
| 13 | HIDROGENO PRECALENTADO | 362.2 | 69.4 | 6229 | 33584 | 25008 |
| 14 | HIDROGENO PRECALENTADO | 362.2 | 69.4 | 4707 | 19210 | 14308 |
| 18 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 307.1 | 69.8 | 57862 | 64677 | 26531 |
| 19 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 368.4 | 69.8 | 67862 | 73642 | 36343 |
| 20 | EFLUENTE DEL REACTOR | 413.2 | 61.0 | 166637 | 249526 | 126634 |
| 21 | EFLUENTE DEL REACTOR | 383.1 | 60.5 | 166637 | 228661 | 116077 |
| 22 | EFLUENTE DEL REACTOR | 384.4 | 59.9 | 166637 | 211742 | 107957 |
| 23 | EFLUENTE DEL REACTOR | 253.9 | 59.5 | 166637 | 135136 | 70403 |
| 26 | HIDROGENO A PRECALENTAMIENTO | 198.5 | 69.8 | 12936 | 37675 | 32553 |

TABLA 5.22
ANALISIS EXERGICO DE LOS INTERCAMBIADORES (IN-102 A/B, IN-103 y IN-104)

| | Ex BARRIN (MJ/h) | PERD BARRIN (MJ/h) | P ₁₀ (MJ/h) | PERD BARRIN (MJ/h) | EFFECT TOT % |
|---------|------------------|--------------------|------------------------|--------------------|--------------|
| ENERGIA | 94321 | 10671 | 1094 | 6667 | 45750 |
| % | 100 | 11.77 | 3.62 | 19.26 | 81.23 |

B) OPCION 1: UN INTERCAMBIADOR.

La opción 1 propone sustituir los tres intercambiadores en el efluente del reactor por uno que proporcione toda esa carga térmica, es decir, $H_{20} - H_{23}$ (110383 MJ/H). En la Fig. 5.36 se representa el arreglo para dicha opción. Como podemos observar la mezcla de Diesel/hidrógeno se lleva a cabo después de la bomba **BO-101**, dando por resultado la corriente 9', la cuál es dividida en una proporción tal que una de sus partes (corr. 10') consiga la temperatura de reacción (386 °C) con la carga térmica antes mencionada, el flujo restante será enviado al calentador a fuego directo.

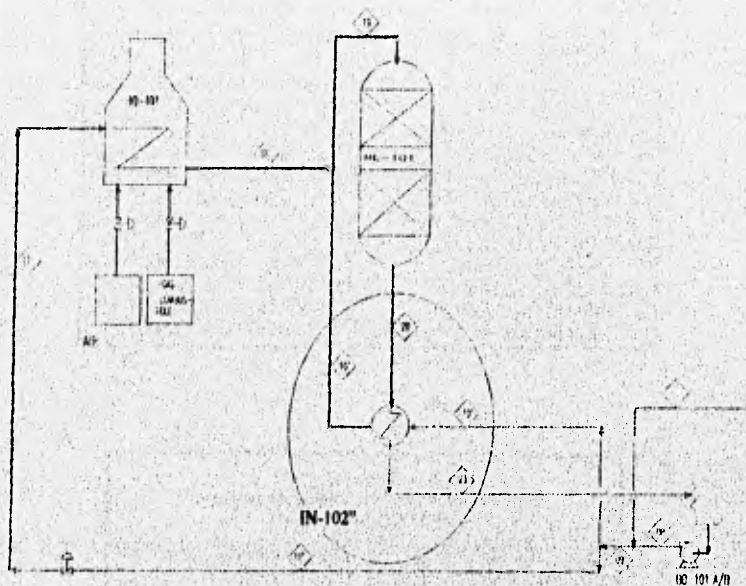


FIGURA 5.36 INTERCAMBIADOR IN-102' A/B

En la Tabla 5.23 se presentan los valores del balance de Materia y Exergia para el intercambiador IN-102".

TABLA 5.23
BALANCE DE MATERIA Y EXERGIA DEL INTERCAMBIADOR IN-102' A/B.

| No. CORR | DESCRIPCION | TEMP (°C) | PRES (kg/cm ² man.) | FLUJO (kg/h) | H (MJ/h) | Ex _{Flu} (MJ/h) |
|----------|-------------------------|-----------|--------------------------------|--------------|----------|--------------------------|
| 10' | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 122.4 | 65.9 | 118680 | 41424 | 27815 |
| 16' | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 385.9 | 65.6 | 118680 | 151807 | 75437 |
| 20' | EFLUENTE DEL REACTOR | 413.2 | 61.0 | 166837 | 245526 | 126684 |
| 23' | EFLUENTE DEL REACTOR | 253.9 | 58.9 | 106637 | 135126 | 70424 |

En la Tabla 5.24 se encuentran reportados los resultados de Analisis Exérgico para dicha opción.

TABLA 5.24
ANALISIS EXERJICO DEL INTERCAMBIADOR (IN-102 A/B)

| | EX SUMIN (MJ/h) | PERO INEV. (MJ/h) | PTM (MJ/h) | PERO INEV. (MJ/h) | EFFECTOY % |
|---------|-----------------|-------------------|------------|-------------------|------------|
| ENERGIA | 66321 | 8498 | 1282 | 7216 | 47823 |
| % | 100 | 15.00 | 2.26 | 12.8 | 84.9 |

C) OPCION 2: DOS INTERCAMBIADORES.

En la opción 2 se proponen dos intercambiadores, manteniéndose uno de ellos, IN-102 A/B" similar al del análisis original, y el otro intercambiador es el IN-103" este proporciona la carga térmica que originalmente proporcionaban los intercambiadores IN-103 y IN-104.

En la Fig. 5.37 se puede observar el arreglo propuesto para la segunda opción.

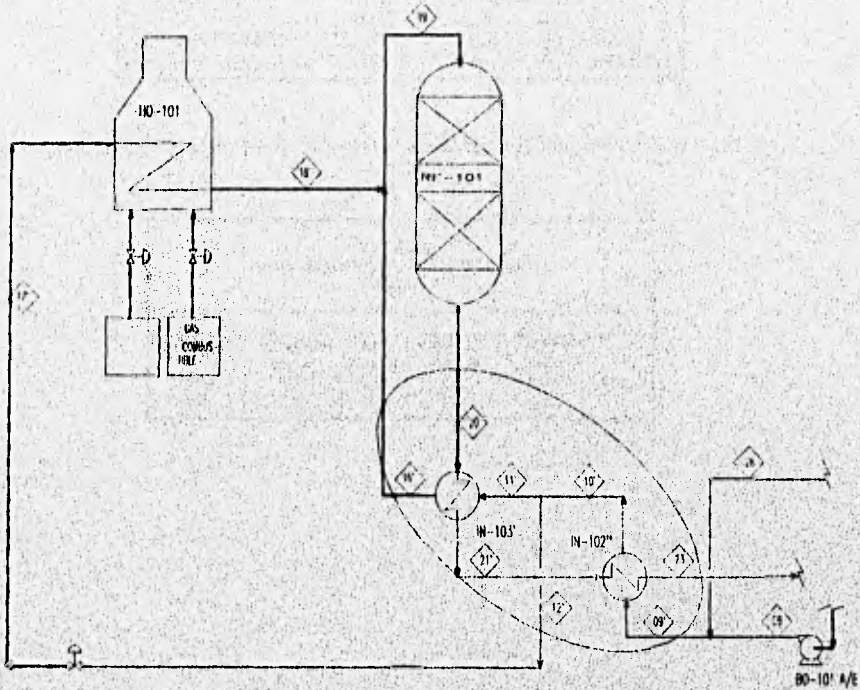


FIGURA 5.37 INTERCAMBIADORES IN-102" A/B, IN-103.

La Tabla 5.25 presenta el Balance de Materia y Exergia para el arreglo de opción 2.

| TABLA 5.25 BALANCE DE MATERIA Y EXERGIA DE LOS INTERCAMBIADORES (IN-102" A/B y IN-103") | | | | | | |
|---|-------------------------|-----------|--------------------------------|--------------|----------|---------------------------|
| No. CORA | DESCRIPCION | TEMP (°C) | PREB (kg/cm ² man.) | FLUJO (kg/h) | H (MJ/h) | Ex _{r,a} (MJe/h) |
| 9" | DIESEL PRECALENTADO | 122.4 | 72.14 | 156248 | 55270 | 37508 |
| 10" | DIESEL PRECALENTADO | 310 | 69.38 | 156248 | 153299 | 76378 |
| 11" | DIESEL PRECALENTADO | 310 | 69.38 | 40492 | 39225 | 19321 |
| 16" | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 385.9 | 66.81 | 40492 | 61583 | 25727 |
| 17" | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 318.4 | 69.38 | 117756 | 114074 | 56189 |
| 20" | EFLUENTE DEL REACTOR | 413.2 | 61.03 | 166637 | 245526 | 126694 |
| 21" | EFLUENTE DEL REACTOR | 391.6 | 60.22 | 166637 | 233152 | 119899 |
| 23" | EFLUENTE DEL REACTOR | 263.8 | 69.55 | 166637 | 135138 | 70403 |

En la Tabla 5.26 se presenta el Análisis Exérgico para la opción 2.

| TABLA 5.26 ANALISIS EXERGICO DE LOS INTERCAMBIADORES (IN-102" A/B y IN-103") | | | | | |
|--|---------------------|------------------------|----------------|------------------------|---------------|
| | EX SUMIN (MJe/h) | PERD IRREV. (MJe/h) | PTB (MJe/h) | PERD IRREV. (MJe/h) | EFFECTIV % |
| ENERGIA | 56321 | 11913 | 2520 | 9393 | 44408 |
| % | 100 | 21.15 | 4.47 | 16.68 | 78.85 |

Los intercambiadores del Análisis Original, así como los de las opciones se presentan como un solo bloque, ya que los demás bloques no sufren mayores modificaciones y las propuestas para el Horno ya fueron comentadas en el apartado anterior, además el considerar a los Intercambiadores como un bloque facilita el análisis de los parámetros considerados estos son: la Exergia Suministrada, las Pérdidas Irreversibles e Inevitables, el Potencial Termodinámico de Mejoramiento y la Exergia Aprovechada ó Efectividad Total correspondientes a los intercambiadores.

Al analizar los parámetros presentados en las Tablas del Análisis Exérgico para cada una de las opciones, podemos hacer las siguientes observaciones:

Las Pérdidas Irreversibles en el Caso Original y en la Opción 2 son aproximadamente del 20% y de la Opción 1 de 15%.

Las Pérdidas Inevitables son de 16% para la Opción 2 y para el Caso Original, para la Opción 1 son de 13%.

El Potencial de Mejoramiento de los tres casos varía de 2 a 4%.

La Exergia Aprovechada o Efectividad Total para la Opción 1 es de 85%, para el Caso Original de 81% y para la Opción 2 de 79%.

De lo anterior observamos que el caso que presenta menores Pérdidas Irreversibles e Inevitables así como un menor Potencial de Mejoramiento y por consiguiente una mayor Exergia Aprovechada, es la Opción 1, seguida del Caso Original y por último se encuentra a la Opción 2, sin embargo, a nivel global esta opción es la menos viable pues si bien es cierto que la efectividad aumenta en este equipo, también es cierto que debido a que esta interconectado directamente con el Calentador a Fuego Directo, provoca una menor eficiencia en este equipo que resulta crítico en el Análisis Exérgico Global, es decir, a pesar de que la corriente 17 de la opción 1 (ver Fig. 5.36) tiene un flujo de aproximadamente del 40% de la corriente 17 original, también tiene una temperatura muy inferior y debido a esto el Calentador a Fuego Directo consume más combustible para llevar a ese flujo a la temperatura de reacción.

CONCLUSIONES GENERALES.

El Método de Exergia aplicado a la sección de carga de la planta Hidrodesulfuradora de Diesel, tal como se propuso en el capítulo 3, se basa principalmente en la cuantificación de las pérdidas de exergia que ocurren a través de todos los elementos del sistema de procesamiento de la sección. La identificación de estas pérdidas es lo que hace diferente este método de análisis al método tradicional (basado solamente en la Primera Ley de la Termodinámica).

Es importante recalcar que un balance o análisis exérgico no es directamente comparable con un análisis tradicional de calor, porque la exergia se va degradando cada vez que pasa por algún sistema o proceso mientras que la energía (o entalpía) se conserva en todo momento.

Del análisis anterior, se puede observar que gracias a la aplicación del Método de Exergia, es posible identificar y cuantificar de una manera más precisa las pérdidas de energía disponible, o las verdaderas ineficiencias de la sección. Con esto fue posible enfocar una formulación de propuestas tendientes a mejorar la eficiencia global de la planta.

En este trabajo se presentan cuatro opciones para mejorar la eficiencia de la Sección de Carga de una Planta Hidrodesulfuradora de Diesel, una de las cuales, la aplicación de un sistema de precalentamiento de aire en el horno, contribuye de forma directa con el ahorro energético global de la planta; ya que a través de este se atacan directamente tanto las irreversibilidades como los efluentes. Con esta opción se reduce el consumo de combustible, de 938 Kg/h a 881 Kg/h., es decir, se pueden ahorrar 23680 GJ/año.

La segunda opción que propone reducir la cantidad de aire en exceso, con la finalidad de ahorrar la energía que se utiliza para calentar este exceso de inertes por una parte y por otra aumentar la temperatura de los gases de combustión disminuyendo la producción entrópica, consigue reducir la cantidad de gas combustible, de 938 Kg/h a 871 Kg/h., (27834 GJ/año).

La tercera opción que propone aumentar el área de transferencia de calor del intercambiador **HO-102 A/B** representa un ahorro de gas combustible de 938 Kg/h a 727 Kg/h. (87658 G/año) para la primera sub-opción, la cual permite reducir 5 °C la temperatura de la corriente 23.

La cuarta opción no resultó viable apartir del análisis exérgico, ya que si bien aumentaba la efectividad en el tren de precalentamiento, disminuía la efectividad del calentador el cuál resulta crítico en el estudio.

El objetivo principal de este trabajo fue demostrar que se puede aumentar más la eficiencia de la sección en estudio en comparación con un análisis tradicional de entalpia, este queda cubierto con la comparación de las Fig 5.20 y 5.23, que presentan el balance de masa, energía y exergía en el horno, que es el medio de calentamiento más importante de la sección.

El análisis por el método de exergía tiene todas las bases tradicionales que impone la primera ley de la termodinámica, pero incorpora los beneficios de la segunda ley para un mejor entendimiento del comportamiento de un proceso, de un modo sencillo, preciso y objetivo.

Aunque en este trabajo sólo se presentan dos propuestas de mejoramiento del proceso, no significa que sean las únicas, ni las mejores económicamente hablando, ya que siempre pueden surgir mejores propuestas con el desarrollo de la ciencia y la tecnología.

Cabe aclarar que lo acertado de las opciones de mejoramiento generalmente no se limitan al ahorro de energía, sino que involucran factores económicos.

La destreza y conocimiento del Ingeniero en un Proceso que sea susceptible a mejorar según un análisis exérgico será un factor determinante para una mejora real del proceso.

Además el complementar este trabajo con un análisis económico tendrá un valor más determinante para la posible aplicación o no de las propuestas de mejoramiento.

En este trabajo se presentan tanto términos como ecuaciones propuestas por el Dr. Ricardo Rivero Rodríguez para el análisis exérgico.

Este trabajo deja abierto el camino para analizar la planta completa y determinar la distribución total de las irreversibilidades entre los componentes de la misma localizando aquellos que contribuyen más a la ineficiencia global de la planta.

CONCEPTOS TERMODINAMICOS.

A.1 DEFINICION DE ALGUNOS CONCEPTOS BASICOS.^{3,4,5}

"Para evitar problemas y confusiones que puedan surgir a raíz del uso de distintas terminologías en el campo de la termodinámica, en este capítulo se definen y resumen los conceptos principales de la termodinámica clásica. En una revisión de las leyes básicas de la termodinámica, se pone un particular énfasis sobre la segunda ley la cual introduce el postulado de entropía conduciéndonos directamente al concepto de producción entrópica, cuyo entendimiento es muy importante en el subsiguiente análisis exergico.

La termodinámica trata de las transformaciones de la energía y sus leyes describen los límites dentro de los cuales se han observado que ocurren esas transformaciones. La primera ley expresa que la energía se conserva en cualquier proceso común y corriente, y no impone ninguna restricción respecto a la dirección del proceso. Sin embargo, la experiencia indica la existencia de esa restricción cuya formulación completa los fundamentos de la ciencia termodinámica y cuya expresión concisa constituye la segunda ley.

La diferencia entre las dos formas de transferencia de la energía, calor y trabajo, proporciona cierta idea sobre la segunda ley. En un balance de energía, tanto el trabajo como el calor se incluyen como simples términos aditivos, implicando que una unidad de calor, un joule, equivale a la misma unidad de trabajo. Aunque esto es válido para un balance de energía, la experiencia muestra que hay diferencias entre el calor y el trabajo en cuanto a la calidad. Esta experiencia se resume en los hechos siguientes.

³ J. B. Smith & E. C. Van Ness, 1985.

⁴ Van Wylen, G. J., Sonntag, R. E., 1985.

⁵ Smith, T. J., 1985.

El trabajo se transforma rápidamente en otras formas de energía, por ejemplo:

- En energía potencial mediante la elevación de un peso
- En energía cinética por la aceleración de una masa
- En energía eléctrica por la operación de un generador

Esos procesos pueden realizarse con un rendimiento de conversión cercano al 100% cuando se elimina la fricción, que es un proceso disipativo que transforma el trabajo en calor. De hecho el trabajo puede transformarse por completo en calor.

Por otra parte, todos los esfuerzos para diseñar un proceso de conversión continua y completa de calor en trabajo o en energía mecánica o eléctrica han fallado. Pese a las mejoras que se han hecho a los aparatos empleados, el rendimiento de conversión no excede el 40%. Estos valores tan bajos llevan a la conclusión de que el calor es una forma de transferencia de energía intrínsecamente menos útil, y por ende, menos valiosa que una cantidad igual de trabajo o energía eléctrica o mecánica. Dejando esto como una introducción a lo que se verá más adelante en la segunda ley de la termodinámica, a continuación se presentan algunos conceptos básicos para el mejor entendimiento del análisis termodinámico.

A) SISTEMAS TERMODINAMICOS:

Un sistema termodinámico se define como una cantidad de materia con una masa fija sobre la cual se enfoca la atención sobre su estudio. Cualquier cosa externa al sistema es el espacio exterior y el sistema está separado del espacio exterior por los límites del sistema. Esos límites pueden ser móviles o fijos. En la Fig. A.1., el gas en el cilindro es considerado el sistema.

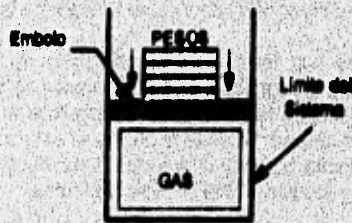


FIGURA A.1. EJEMPLO DE UN SISTEMA.^{3,4,5}

³ A. G. Gatzke & E. C. Van Ness, 1990.

⁴ Van Wylen, G. A., Sonntag, R. E., 1985.

⁵ Moran, V. A., 1989.

Si se coloca un mechero de Bunsen abajo del cilindro aumentará la temperatura del gas y el émbolo subirá. Mientras sube el émbolo, el límite del sistema se mueve. El calor y el trabajo cruzan los límites del sistema durante este proceso, pero la materia (pesas) que comprime el sistema puede ser identificada siempre.

Un sistema aislado es uno en el cual no hay influencia, en modo alguno, del exterior. Esto quiere decir que ni calor ni trabajo cruzan los límites del sistema.

B) ESTADO TERMODINAMICO:

El estado de un sistema es aquella condición del sistema que lo describe totalmente por sus propiedades observables. En estados idénticos, las propiedades tienen los mismos valores. Tales propiedades son funciones del estado del sistema y no del proceso que el sistema pueda sufrir.

C) ESTADO DE EQUILIBRIO:

Un sistema aislado que no presenta ninguna tendencia de efectuar un cambio de estado aun después de un largo periodo de tiempo, está en un estado de equilibrio.

D) PROPIEDAD Y ESTADO DE UNA SUSTANCIA:

Si consideramos una masa dada de agua, reconocemos que tal agua puede existir en varias formas. Si es líquida inicialmente, se vuelve vapor al calentarse o se solidifica si se enfría; o sea que hablamos de diferentes fases de una sustancia. Una fase está definida como una cantidad de materia homogénea en todas sus partes. Cuando está presente más de una fase, las fases están separadas, una de otra, por los límites de fase. En cada fase la sustancia puede existir a varias presiones y temperaturas, o, usando el término termodinámico, en varios estados. El estado puede identificarse o describirse por ciertas propiedades microscópicas observables; algunas de ellas nos son familiares, como la temperatura, la presión y la densidad. Cada una de las propiedades de una sustancia en un estado dado tiene solamente un valor definido, y tendrá siempre el mismo valor para el estado dado, sin importar como haya alcanzado ese estado. De hecho, una propiedad puede definirse como una cantidad que depende del estado del sistema y es independiente de la trayectoria (esto es, de sus antecedentes) por la cual haya llegado a dicho estado. Invertiendo los términos, el estado se especifica o describe por sus propiedades y más tarde consideramos el número de propiedades independientes que una sustancia puede tener, es decir, el número mínimo de propiedades que debe especificarse para fijar el estado de la sustancia. Las propiedades termodinámicas pueden dividirse en dos clases generales:

Extensivas e Intensivas.

I. Propiedad Extensiva.- Para un sistema dividido en n subsistemas, por límites imaginarios o reales, el valor de una propiedad extensiva para el sistema total, es la suma de los valores de la propiedad de todos los subsistemas. Denotando la propiedad extensiva del sistema tenemos que

$$Y = \sum Y_i$$

La masa y el volumen son propiedades extensivas. Las propiedades extensivas tienen valores independientemente de si el sistema está o no en equilibrio.

II. Propiedad Intensiva.- Esta es independiente del tamaño del sistema, y sólo tiene significado para un estado de un sistema de equilibrio; la presión y la temperatura son propiedades intensivas. Un tipo especial de propiedad intensiva es la propiedad específica, la cual es la relación de una propiedad extensiva a su masa correspondiente.

E) SISTEMA HOMOGENEO:

Si el valor de cualquier propiedad Intensiva en cualquier parte del sistema es el mismo, el sistema es homogéneo.

F) PROCESO:

Siempre que una o más de las propiedades cambia, diremos que ha ocurrido un cambio de estado. Por ejemplo, cuando uno de los pesos sobre el émbolo en la Fig. A.2 es quitado, el émbolo sube y ocurre un cambio de estado debido a que la presión decrece y el volumen específico aumenta. La trayectoria de la sucesión de estados por los que pasa el sistema se llama proceso.

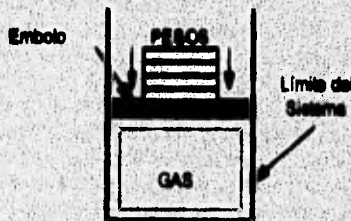


FIGURA A.2. SISTEMA QUE PUEDE EXPERIMENTAR UN PROCESO. ^{3,4,5}

G) PROCESO CICLICO:

Cuando un sistema pasa a través de varios cambios de estado (o procesos) y finalmente regresa a su estado inicial, ha pasado por un ciclo o proceso cíclico.

H) PROCESO REVERSIBLE:

Supongamos que un sistema realiza un cambio de estado mediante una secuencia específica de estados intermedios y luego regresa a su estado inicial, mediante la realización de las mismas etapas en orden inverso. Si el ambiente exterior (alrededores) también regresa a su estado original, la transformación en las dos direcciones es reversible, el proceso correspondiente es un proceso reversible.

I) REGION DE CONTROL:

Una región de control, también conocida como volumen de control, o sistema abierto, es cualquier región definida en el espacio bajo análisis. La extensión de la región de control se define como superficie de control.

J) TRABAJO Y CALOR:

Estos fenómenos se describen en los límites del sistema y existen sólo mientras el sistema y los alrededores interactúan. Ya que estas interacciones resultan en una transferencia de energía a través de los límites del sistema, el trabajo y el calor pueden definirse como energías en tránsito. Aunque tienen esto en común también existen diferencias entre ellos. El trabajo es una interacción entre dos sistemas, tal que el puro efecto de la acción del sistema sobre el otro puede mostrarse como el equivalente a subir o bajar un peso. El calor resulta de una transferencia de energía entre dos sistemas de contacto térmico, en virtud de su diferencia de temperaturas. Estas diferencias y sus consecuencias importantes se discutirán con más detalle posteriormente.

K) MAQUINA TERMICA:

El enfoque clásico de la Segunda Ley se basa en una perspectiva macroscópica de las propiedades, independiente de toda información sobre la estructura de la materia o del comportamiento molecular. Surge del estudio de la máquina térmica, que es un mecanismo o dispositivo que produce trabajo a partir de calor en un Proceso Cíclico.

L) ECUACION DE ESTADO:

Consideremos por el momento sólo la fase vapor, fase que incluye todo lo que llamamos gas y vapor, de una sustancia simple compresible. En este caso, la relación entre presión, volumen específico y temperatura de la fase vapor puede expresarse por una ecuación que se llama Ecuación de Estado. Esto es, por supuesto, basado en el hecho de que una sustancia pura simple compresible tiene sólo dos propiedades independientes. La ecuación de estado es comúnmente explícita en P o V , esto es:

$$P = f(V, T)$$

$$V = f(P, T)$$

Hay varias formas de ecuación de estado, siendo la más simple aquella que se usa para un gas ideal:

$$PV = nRT \quad (\text{A.1})$$

Notemos, también que para un gas ideal los estados inicial y final están relacionados por la ecuación:

$$\frac{PV_1}{T} = \frac{PV_2}{T} \quad (\text{A.2})$$

Así, un gas ideal es un gas que sigue las leyes de Boyle y Charles.

En este trabajo se utiliza la ecuación de estado de Soave-Redlich Wong, se puede ver en el apéndice F.

M) PROPIEDADES MOLARES:

Una mol de cualquier especie molecular, es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales como átomos en 0.012 kg de carbono-12. Esta definición es incómoda, así que para fines prácticos la masa de un mol se tomará como la dada por el valor numérico en gramos, por el valor relativo de su masa molecular (peso molecular) de la sustancia. Para una cantidad de sustancia m y una masa molar (A.M.), el número de moles es:

$$n = m/PM \quad (\text{A.3})$$

Si en una mezcla de gases de n moles hay n_i moles del componente i , la fracción molar de ese componente será:

$$X_i = n_i/n \tag{A.4}^*$$

A.2 EFICIENCIA MAXIMA DE UNA MAQUINA TERMICA.⁵

"La eficiencia de la conversión de energía para una máquina térmica operando entre una fuente de calor y un depósito de calor es:

$$\theta = \frac{W_{NET}}{Q_{ENT}} \tag{A.5}$$

donde W_{NET} es el trabajo neto entregado y Q_{ENT} la correspondiente transferencia de calor a la máquina por ciclo. Para determinar la eficiencia máxima límite de una máquina térmica, consideramos el sistema de la Fig. A.3, en la cual una máquina térmica opera entre una fuente de calor a una temperatura T_A , un depósito de calor a una temperatura T_B y que entrega trabajo a un depósito de energía mecánica DEM . La máquina térmica y los depósitos forman un sistema aislado, para el cual, de acuerdo a la segunda ley, la entropía no pueda decrecer. La transferencia de calor de la fuente hacia el depósito ocurre reversiblemente y a temperaturas constantes T_A y T_B respectivamente. De aquí, a partir de la Ec. 2.15, la expresión para el cambio en un ciclo de una fuente y un depósito de calor es:

$$\Delta S_A = \frac{-Q_{ENT}}{T_A} \tag{A.6a}$$

$$\Delta S_B = \frac{Q_{ENT}}{T_B} \tag{A.6b}$$

Nótese que el cambio de entropía para la máquina térmica en sí, deberá ser cero, ya que estamos considerando un ciclo. También el DEM , por definición, no sufre ningún cambio en entropía.

⁵ Bates, T. A., 1988.

Aplicando la Ec. 2.6:

$$\left[\frac{Q_{SAL}}{T_B} - \frac{Q_{ENT}}{T_A} \right] \geq 0 \quad (\text{A.7})$$

dándonos:

$$\frac{Q_{ENT}}{Q_{SAL}} = \frac{T_A}{T_B} \quad (\text{A.8})$$

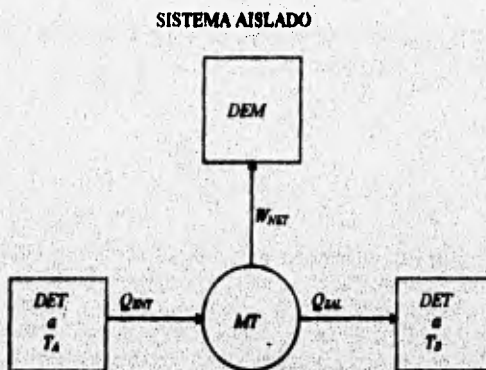


FIGURA A.3. UNA MAQUINA TÉRMICA (MT) OPERANDO ENTRE UNA FUENTE DE CALOR (DET_A) Y UN DEPOSITO DE CALOR (DET_B) LIBERANDO TRABAJO A UN DEPOSITO DE ENERGIA MECANICA (DEM).³

A partir de la ecuación de la primera ley para un proceso cíclico.

$$W_{NET} = Q_{ENT} - Q_{SAL} \quad (\text{A.9})$$

Por tanto, para cualquier máquina térmica:

$$\theta = \frac{Q_{ENT} - Q_{SAL}}{Q_{ENT}} \quad (\text{A.10})$$

³ Kotas, T. A. 1980.

y para una máquina térmica reversible:

$$\theta_{\text{CARNOT}} = \frac{T_A - T_B}{T_A} \quad (\text{A.11})$$

Esta expresión se conoce como la eficiencia de Carnot, y es aplicable a cualquier tipo de máquina reversible. Usando el signo de desigualdad de la Ec. A.7, que corresponde a un modo irreversible de operación de la máquina, tenemos que para $Q_{\text{ENT}} > 0$:

$$\frac{Q_{\text{ENT}}}{Q_{\text{SAL}}} < \frac{T_A}{T_B} \quad (\text{A.12})$$

y de acuerdo a las Ecs. A.10, A.11 y A.12 tenemos que:

$$\theta_{\text{IRREV}} < \theta_{\text{REV}} \quad (\text{A.13})^*$$

A.3 TRABAJO REVERSIBLE.^{4,5}

*Para introducir los conceptos de trabajo reversible y de irreversibilidad, consideremos la Fig. A.4 que muestra un volumen de control sujeto a un proceso de estado y flujo uniforme. Puede haber irreversibilidad a medida que el proceso se desarrolla y este esquema representa un proceso actual de estado y flujo uniforme con irreversibilidades presentes. El trabajo que cruza la superficie de control durante el proceso es $W_{\text{C.V.}}$ y el calor transmitido es $Q_{\text{C.V.}}$. Todo el calor transmitido es con el medio circundante a la temperatura T_0 .

En la Fig. A.4(a) se representa un proceso real experimentando un cambio de dentro de un volumen de control, y en la Fig. A.4(b), se muestra exactamente el mismo volumen de control, y exactamente el mismo cambio de estado dentro del volumen de control. En contraste con la Fig. A.4(a), sin embargo, en este caso, todos los procesos son reversibles, es decir la Fig. A.4(b) representa un proceso ideal (algo semejante al ciclo de Carnot) con el que, el proceso actual de la Fig. A.4(a), puede compararse.

⁴ Van Wylen, G. A., Sonntag, R. E., 1985.

⁵ Notas, T. A., 1988.

El trabajo y el calor que cruzan la superficie de control, en este proceso ideal, serán diferentes a los de la Fig. A.4(a) (que involucra irreversibilidades), y estas cantidades son llamadas ($W_{C.V.REV.}$) y ($Q_{C.V.REV.}$). Para que en la transmisión de calor entre el volumen de control y el medio circundante, puedan presentarse reversibilidades, cuando hay una diferencia de temperaturas entre el volumen de control y el medio exterior, es necesario, que esta transmisión tenga lugar a través de una máquina térmica reversible.

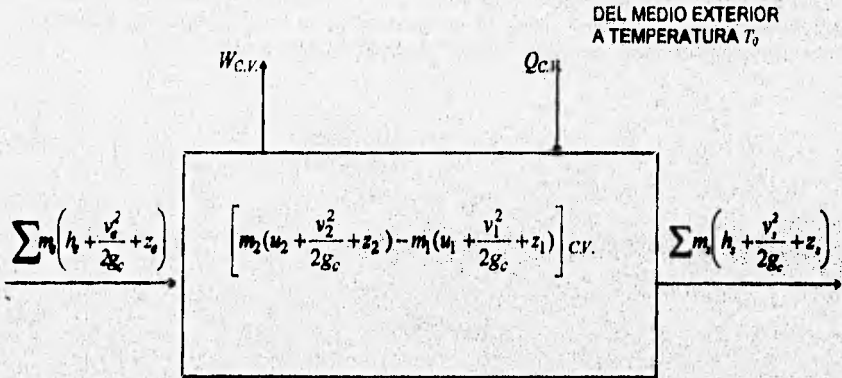


FIGURA A.4(a). PROCESO DE ESTADO Y FLUJO UNIFORME.^{4,5}

El trabajo de descarga de esta máquina térmica reversible se designa como W_c y la suma del trabajo que cruza la superficie de control en el caso reversible, se llama trabajo reversible y se designa como $W_{REV.}$. Esto es:

$$W_{REV.} = (W_{C.V.})_{REV.} + W_c \quad (A.14)$$

La diferencia entre este trabajo reversible $W_{REV.}$ y el trabajo que cruza la superficie de control $W_{C.V.}$ se llama irreversibilidad, y se designa I_{rr} .

$$I_{rr} = W_{REV.} - W_{C.V.} \quad (A.15)$$

⁴ Van Wylen, G. J., Sonntag, B. E., 1985.

⁵ Moran, F. A., 1989.

Es evidente que en todos los procesos completamente reversibles, la irreversibilidad es cero. Aun cuando podríamos calcular el trabajo reversible para cada problema que se nos presentara, es muy útil deducir una expresión general para el trabajo reversible. Por lo tanto, consideremos el proceso mostrado en la Fig. A.4(b). El proceso de estado y flujo uniforme para este volumen de control.

$$(Q_{CV})_{REV} + \sum m_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2g_c} + z_e \right) = (W_{CV})_{REV} + \sum m_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2g_c} + z_i \right) + \left[m_2 \left(u_2 + \frac{v_2^2}{2g_c} + z_2 \right) - m_1 \left(u_1 + \frac{v_1^2}{2g_c} + z_1 \right) \right]_{CV} \tag{A.16}$$

El significado de cada uno de estos términos puede verse en la Fig. A.4(b).

Ya que todos los procesos son reversibles, la transmisión de calor será también reversible; por lo tanto, si la temperatura dentro del volumen de control es diferente a su medio exterior, esta transmisión de calor tendrá lugar a través de una máquina reversible de calor.

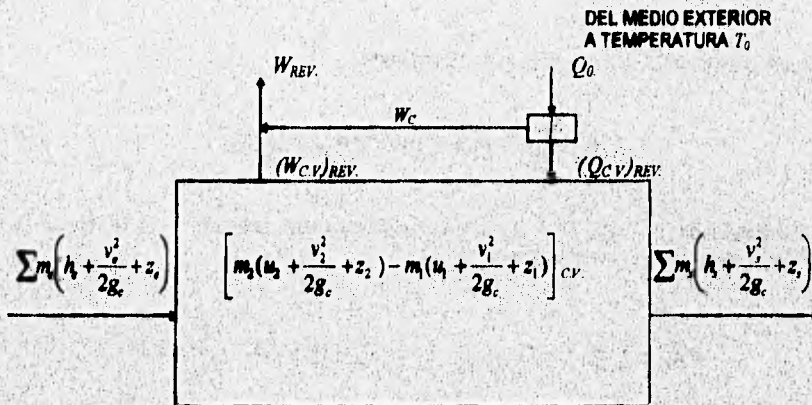


FIGURA A.4(b). PROCESO DE ESTADO Y FLUJO UNIFORME.^{4,5}

Para la máquina reversible, el trabajo W_C podemos expresarlo así:

Primera ley $W_C = Q_0 \cdot (Q_{CV})_{REV} \tag{A.17a}$

⁴ Van Wylen, G. J., Sonntag, R. E., 1985.
⁵ Moran, T. J., 1989.

Segunda ley,
$$\frac{Q_0}{T} = \int_0^t \frac{(Q_{CV})_{REV}}{T} dt$$
 (A.17b)

despejando Q_0 de la Ec. A.17b y sustituyéndola en la Ec. A.17a obtenemos:

$$W_C = T_0 \int_0^t \frac{(Q_{CV})_{REV}}{T} dt - (Q_{CV})_{REV} \quad (A.17c)$$

La segunda ley para el proceso de estado y flujo uniforme, en este proceso será,

$$m_2 S_2 - m_1 S_1 + \sum m_i S_i - \sum m_e S_e = \int_0^t \frac{(Q_{CV})_{REV}}{T} dt \quad (A.18)$$

Sustituyendo la Ec. A.17c en la Ec. A.18 tenemos,

$$W_C = T_0 [m_2 S_2 - m_1 S_1 + \sum m_i S_i - \sum m_e S_e] - (Q_{CV})_{REV} \quad (A.19)$$

Si despejamos $(W_{CV})_{REV}$ de la Ec. A.18 y sustituimos esta expresión y la de W_C de la Ec. A.19 en la Ec. A.14, Reordenando obtenemos:

$$W_{REV} = \sum m_e (h_e - T_0 S_e + \frac{v_e^2}{2g_c} + z_e) - \sum m_i (h_i - T_0 S_i + \frac{v_i^2}{2g_c} + z_i) - \left[m_2 (h_2 - T_0 S_2 + \frac{v_2^2}{2g_c} + z_2) - m_1 (h_1 - T_0 S_1 + \frac{v_1^2}{2g_c} + z_1) \right]_{CV} \quad (A.20)$$

Nótese que se simplifica $(Q_{CV})_{REV}$, y no aparece en la Ec. A.20. Así, tenemos una expresión respecto al trabajo reversible de un volumen de control, que transmite calor con respecto al medio circundante a la temperatura T_0 . El trabajo reversible es una función de T_0 , es decir, la temperatura del medio circundante. Consideremos dos casos especiales, un sistema (masa fija) y un proceso de estado y flujo estable para un volumen de control. Para un sistema donde no hay flujo que atraviese la superficie de control y considerando la Ec. A.20.

Así, para un sistema, el trabajo reversible es:

$$\frac{(W)}{m}{}_{2REV.} = W_{REV2} = \left[m_1 \left(u_1 - T_0 S_1 + \frac{v_1^2}{2g_C} + z_1 \right) \right] - \left[m_2 \left(u_2 - T_0 S_2 + \frac{v_2^2}{2g_C} + z_2 \right) \right] \quad (A.21)$$

Para un proceso de estado y flujo estable, tomando en cuenta la Ec. A.20 tenemos,

$$\left[m_2 \left(u_2 - T_0 S_2 + \frac{v_2^2}{2g_C} + z_2 \right) - m_1 \left(u_1 - T_0 S_1 + \frac{v_1^2}{2g_C} + z_1 \right) \right]_{CV} = 0 \quad (A.22)$$

Por lo tanto, para un proceso de estado estable y de flujo estable,

$$W_{REV} = \sum m_i \left(h_i - T_0 S_i + \frac{v_i^2}{2g_C} + z_i \right) - \sum m_e \left(h_e - T_0 S_e + \frac{v_e^2}{2g_C} + z_e \right) \quad (A.23)$$

Cuando hay un sólo flujo de fluido, dentro y fuera del volumen de control, en un proceso de estado estable y de flujo estable, podemos escribir,

$$\frac{W}{m}{}_{REV} = W_{REV} = \sum m_i \left(h_i - T_0 S_i + \frac{v_i^2}{2g_C} + z_i \right) - \sum m_e \left(h_e - T_0 S_e + \frac{v_e^2}{2g_C} + z_e \right) \quad (A.24)$$

Cada expresión para el trabajo reversible, involucra la temperatura T_0 del medio circundante; por lo tanto, en la resolución de los problemas esta información es útil. A menos que digamos lo contrario, usaremos 25°C para la temperatura del medio circundante. Se ha elegido esta temperatura porque algunos datos termodinámicos están dados sobre esa base y, además, es una temperatura razonable para el medio circundante. Debe tenerse presente que deberá usarse la temperatura real del medio circundante, cuando así sea necesario.

La Ec. A.24 es la que más adelante se definiría como Energía.

A.4 IRREVERSIBILIDAD.^{4,5}

En la última sección, consideramos los dos volúmenes de control mostrados en la Fig. A.4 y vimos que la irreversibilidad se define como: $I_{rr} = W_{REV} - W_{C.V.}$

También deducimos la Ec. A.20, que es una expresión general para el trabajo reversible sujeto a un proceso de estado uniforme y de flujo uniforme. Derivamos, así mismo, la ecuación general de la irreversibilidad. Hicimos también notar que W puede encontrarse aplicando la primera ley a un volumen de control que involucra procesos irreversibles en la Fig. A.4(a).

$$W_{C.V.} = \sum m_e \left(h_e - T_0 S_e + \frac{v_e^2}{2g_c} + z_e \right) - \sum m_i \left(h_i - T_0 S_i + \frac{v_i^2}{2g_c} + z_i \right) - \left[m_2 \left(u_2 - T_0 S_2 + \frac{v_2^2}{2g_c} + z_2 \right) - m_1 \left(u_1 - T_0 S_1 + \frac{v_1^2}{2g_c} + z_1 \right) \right]_{C.V.} + Q_{C.V.} \quad (A.25)$$

Sustituyendo la expresión para W_{REV} de la Ec. A.20 y de la $W_{C.V.}$ de la Ec. A.25 en la Ec. A.15 tenemos,

$$I_{rr} = \sum m_2 T_0 S_2 + \sum m_e T_0 S_e - m_2 T_0 S_2 - m_1 T_0 S_1 - Q_{C.V.} \quad (A.26)$$

Esta es una expresión general para la irreversibilidad en un proceso de estado uniforme y de flujo uniforme. Consideremos ahora dos casos particulares llamados: el sistema y el proceso de estado estable y de flujo estable. Para el sistema,

$$\sum m_e T_0 S_e = 0; \quad \sum m_i T_0 S_i = 0 \quad \text{y} \quad m_2 = m_1 = m \quad (A.27)$$

La Ec. A.26 se reduce a:

$$I_{rr} = m T_0 (S_2 - S_1) - Q_2 \quad (A.28)$$

⁴ Van Wylen, G. A., Sonntag, R. E., 1985.

⁵ Moran, V. J., 1989.

Para el proceso de estado estable y de flujo estable,

$$m_2 T_0 S_2 = m_1 T_0 S_1 \tag{A.29}$$

y la Ec. A.26 se reduce a:

$$I_{rr} = \Sigma m_2 T_0 S_2 - \Sigma m_1 T_0 S_1 - Q_{c.v.} \tag{A.30}$$

Cuando en un proceso de estado estable y de flujo estable hay un solo flujo que entra y sale del volumen de control, podemos escribir,

$$I_{rr} = m T_0 (S_2 - S_1) - Q_{c.v.} \tag{A.31}^*$$

A.6 PRODUCCION DE ENTROPIA EN UNA REGION DE CONTROL.⁵ [1]

El cambio de la entropía en un sistema aislado es de mucho mayor significado termodinámico que en un sistema no aislado. El cambio de entropía es siempre positivo y refleja la irreversibilidad del proceso que se efectúa dentro de un sistema aislado. Al incremento de entropía dentro de un sistema aislado lo llamaremos la producción de entropía y será denotado por I , en lugar de $(\Delta S)_{ASL}$, usada hasta ahora.

El concepto de producción de entropía, y su expresión en términos de flujo de entropía térmica, puede extenderse al análisis de una región de control, que es de particular importancia en aplicaciones ingenieriles. Se requiere de un nuevo concepto, el depósito de materia. Un depósito de materia es un gran recipiente rígido y adiabático, que contiene materia de una composición química y propiedades termodinámicas determinadas. Debido a su gran tamaño, un depósito de materia es capaz de liberar o recibir cualquier cantidad de materia sin cambio en sus propiedades intensivas. El proceso de liberar o almacenar, se asumirá que será cuasi-estático. Aquí, usaremos dos depósitos, un depósito de materia entrante, DME, y un depósito de materia saliente DMS, aunque en general pueden usarse n depósitos.

⁵ Katz, T. A., 1985.

Consideremos la región de control mostrada en la Fig. A.5, con sus alrededores ficticios, compuesto por un *DET*, un *DEM*, un *DME* y un *DMS*. La región de control con sus alrededores forman un sistema aislado (el universo). Debe entenderse claramente que el papel de los alrededores ficticios es sólo auxiliar, como una ayuda a la aplicación del postulado de la entropía. Asumamos que la región de control experimenta un proceso infinitesimal a régimen no permanente. Como las cantidades de materia en los componentes del sistema cambian, debemos emplear entropías absolutas. Durante el proceso, que ocurre a un intervalo de tiempo dT , la región de control recibe masa, dm_1 , con entropía específica, s_1 y libera masa, dm_2 , con entropía específica, s_2 . Al mismo tiempo, la región de control recibe energía térmica dQ del *DET* y libera energía mecánica dW al *DEM*.

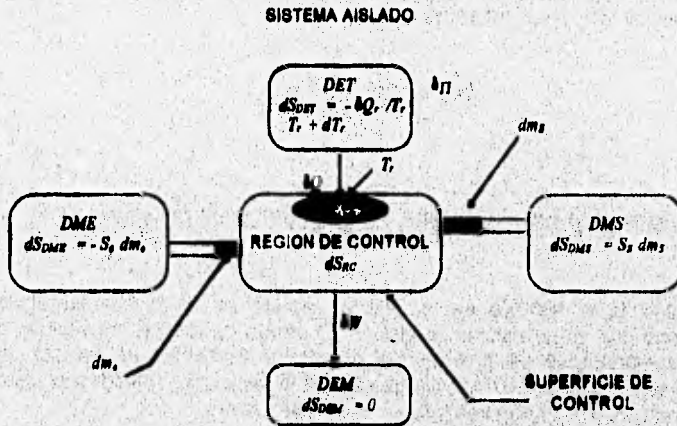


FIGURA A.5. PRODUCCION DE ENTROPIA EN UNA REGION DE CONTROL.⁵

Aplicando el postulado de entropía al sistema, su producción de entropía, $d\pi$, durante el proceso es igual a la suma de los cambios de entropía de sus componentes:

$$d\pi = dS_{RC} + dS_{DME} + dS_{DMS} + dS_{DET} + dS_{DEM} \geq 0 \quad (A.32)$$

⁵ Kotas, T. J., 1980.

Los términos de entropía de esta ecuación pueden escribirse en términos de los parámetros del sistema como sigue:

$$\begin{aligned} dS_{DME} &= -s_e dm_e \\ dS_{DMS} &= s_e dm_e \\ dS_{DET} &= -dQ_e/T_e \\ dS_{DEM} &= 0 \end{aligned} \tag{A.33}$$

Sustituyendo estos términos en la Ec. A.32:

$$dT = dS_{RC} + S_e dm_e - S_e dm_e - dQ_e/T_e \geq 0 \tag{A.34}$$

Generalizando esta ecuación y dividiendo por un intervalo de tiempo dt , y expresando sobre una base de flujo obtenemos:

$$\Pi = \frac{dS}{dt} \kappa + \Sigma_{ENT} (S_e m_e) - \Sigma_{ENT} (S_e m_e) - \Sigma_e Q_e/T_e \geq 0 \tag{A.35}$$

En el caso especial cuando la región de control opera bajo condición de régimen permanente:

$$\frac{dS}{dt} \kappa = 0 \tag{A.36}$$

entonces la Ec. A.35 puede escribirse como:

$$\Pi = (S_{2M} - S_{ENT}) \cdot (\Sigma_e Q_e/T_e) \geq 0 \tag{A.37}$$

donde:

$$\begin{aligned} S_{2M} &= \Sigma_{ENT} s_e m_e \\ S_{ENT} &= \Sigma_{ENT} s_e m_e \end{aligned} \tag{A.38}$$

bajo régimen permanente:

$$\sum_{SAL} m_s = \sum_{ENT} m_e \quad (A.39)$$

Los valores de la entropía específica en la Ec. A.38 no necesitan ser absolutos, a condición de que el proceso no involucre reacción química. Para un flujo adiabático y reversible la Ec. A.36 se reduce a:

$$S_{SAL} = S_{ENT} \quad (A.40)^*$$

A.6 TRABAJO MÁXIMO DE UNA REACCIÓN QUÍMICA.⁵

Sabemos que para que obtengamos un trabajo máximo, el proceso debe ser totalmente reversible. Como no se ha impuesto restricción a la naturaleza del proceso, esto aplica a procesos químicos. El trabajo obtenido de una reacción química reversible es particularmente relevante en el desarrollo del concepto de exergía química estándar. De este modo, consideremos una reacción química en la que los reactivos entran y los productos salen de la región de control a régimen permanente y a una temperatura y presión estándares, T^0 , P^0 . El dispositivo de la Fig. A.6, libera trabajo mientras interactúa con el DET, a temperatura T^0 .

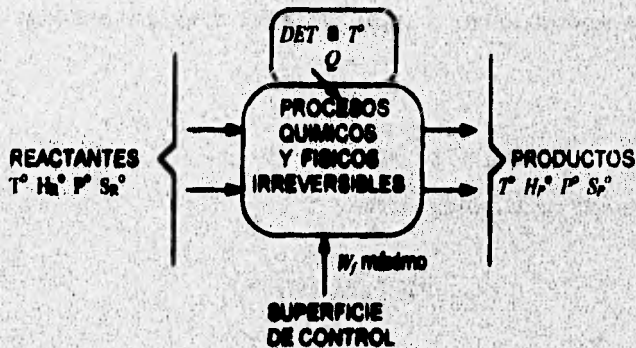


FIGURA 2.6. REACCIÓN QUÍMICA REVERSIBLE A LA TEMPERATURA DE REFERENCIA T^0 .⁵

⁵ Ibidem, T. 2, 1988.

Un ejemplo de un dispositivo ideal con una salida de trabajo eléctrico es la celda de combustible reversible, nosotros consideramos una salida de trabajo mecánico. Notese que este dispositivo no es una máquina térmica y por lo tanto, su eficiencia no está limitada por la eficiencia de Carnot. Aplicando la ecuación de energía a régimen permanente a la región de control, con $\Delta E_C = 0$ y $\Delta E_P = 0$, y asumiendo que el proceso es reversible interna y externamente:

$$Q - (W_f)_{MAX} = H_P^0 - H_R^0 \quad (A.41)$$

y,

$$Q = T(S_R^0 - S_P^0) \quad (A.42)$$

partiendo de las dos ecuaciones anteriores tenemos:

$$(W_f)_{MAX} = -(H_P^0 - T^0 S_P^0) + (H_R^0 - T^0 S^0 Q) = T(S_R^0 - S_P^0) \quad (A.43)$$

definiendo la función de Gibbs:

$$G = H - TS \quad (A.44)$$

y la función de Gibbs de la reacción como:

$$\Delta G = G_P - G_R \quad (A.45)$$

La expresión para el trabajo máximo de una reacción química puede definirse como:

$$(W_f)_{MAX} = -\Delta G^0 \quad (A.46)$$

donde G^0 es el valor estándar de la función de Gibbs de la reacción, la relevancia de esta ecuación no está limitada a procesos químicos, de hecho, en cualquier proceso isotérmico reversible a régimen permanente, el trabajo es igual al decremento de la función de Gibbs de la corriente.

La derivación de la Ec. A.46 da el trabajo máximo de una reacción química en términos de los parámetros de las corrientes que entran y salen de la región de control, sin embargo, las consideraciones usadas son de tipo externo y no contribuyen a las reacciones químicas reversibles.

Por tanto, para lograr un mejor entendimiento de los fenómenos que acompañan a las reacciones químicas, es muy útil considerar un dispositivo reversible ideal conocido como la caja de equilibrio de Van't Hoff, Fig. A.7, el proceso por toda la región de control se mantiene a T^0 con el calor reversible transferido con los alrededores, *DET*.

Por simplicidad, se asume que tanto los reactivos como los productos son gases ideales. La operación del dispositivo depende del hecho de que bajo condiciones de equilibrio, una reacción en la cámara de reacción, o caja de equilibrio, procede simultáneamente a velocidades iguales en ambas direcciones. De este modo, con dos reactivos *A* y *B*, y dos productos *L* y *M*.



donde *a*, *b*, *l*, *m* son los coeficientes estequiométricos de la reacción. Si los reactivos se introducen a la caja de equilibrio y los productos se retiran de ella a régimen permanente y en cantidades estequiométricas, las fracciones molares y las presiones parciales de cada constituyente dentro de la cámara permanecen invariables.

El suministro reversible de los reactivos y el retiro de los productos, por membranas selectivas semipermeables, se hace por medio de compresores y expansores reversibles e isotérmicos, que operan entre la presión estándar P^0 , de los gases fuera del dispositivo y la presión parcial de cada componente dentro de la caja de equilibrio. Obviamente, si cada máquina se comporta como un expansor o un compresor, como se indica en la Fig. A.7, P^0 debe ser menor que cualquiera de las presiones parciales de los componentes de la mezcla.

Los compresores y expansores están acoplados mecánicamente y el trabajo neto de flecha se libera fuera de la región de control. La suposición de la operación reversible del dispositivo, implica que sólo se requiere un cambio infinitesimal en las condiciones externas para invertir las direcciones de los flujos de calor y trabajo que interactúan y hacer que la reacción proceda en dirección contraria.

El trabajo liberado por mol, para un sistema abierto cuando un gas ideal experimenta un proceso reversible e isotérmico:

$$w_f = RT \ln P_1/P_2 \quad (A.48)$$

donde

P_1 es la presión de entrada y

P_2 es la presión de salida.

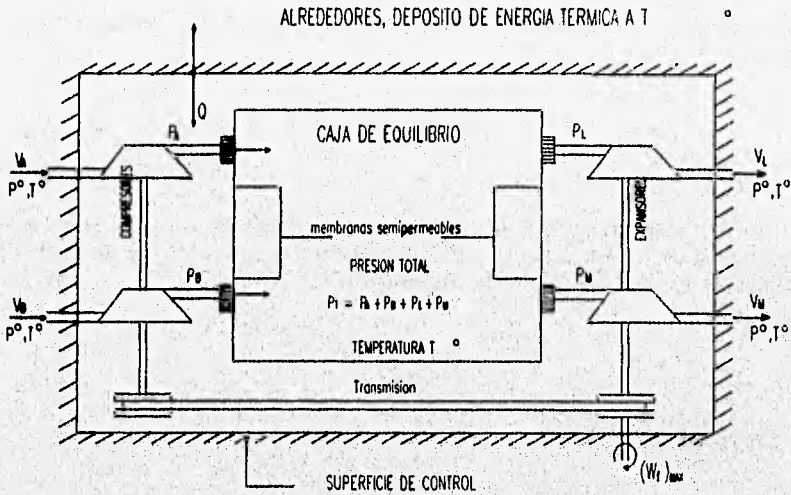


FIGURA A.7. CAJA DE EQUILIBRIO DE VAN'T HOFF.⁵

Usando esta ecuación, el trabajo neto liberado por la región de control, tomando los coeficientes estequiométricos como el número de moles de cada especie involucrada en la reacción será:

$$(W)_{MAX} = RT^0 (a \ln P^0 / P_A + b \ln P^0 / P_B + l \ln P_L / P^0 + m \ln P_M / P^0) \tag{A.49}$$

$$(W_f)_{MAX} = RT^0 \left(\ln \left(\frac{P_L^l P_M^m}{P_A^a P_B^b} \right) + \ln(P^0) (a + b + l + m) \right) \tag{A.50}$$

Ahora consideremos la operación del dispositivo a dos presiones totales, diferentes en la caja de equilibrio:

$$\begin{aligned} P_T &= P_A + P_B + P_L + P_M \\ P'_T &= P'_A + P'_B + P'_L + P'_M \end{aligned} \tag{A.51}$$

⁵ Saha, T. & J. 1988.

Ya que $(W)_{MAX}$ es el mismo independientemente de la presión, partiendo de la Ec. A.50, tenemos:

$$\left(\frac{P_L^l P_M^m}{P_A^a P_B^b} \right) = \left(\frac{P_L^l P_M^m}{P_A^a P_B^b} \right) = kp \quad (\text{A.52})$$

El valor de kp , la constante de equilibrio, es independiente de la presión pero sí es función de la temperatura, para cualquier reacción particular. De esto, podemos expresar el trabajo máximo de una reacción química de un gas ideal a T^0 y P^0 como:

$$(W)_{MAX} = RT^0 \ln kp \quad (\text{A.53})$$

Expresando la función molar de Gibbs como:

$$\Delta G^0 = l g^0_L + m g^0_M + a g^0_A - b g^0_B \quad (\text{A.54})$$

La Ec. A.46 y A.53 dan:

$$\ln kp = -(\Delta G^0 / RT^0) \quad (\text{A.55})$$

Como puede verse, de las ecuaciones anteriores, el trabajo máximo de una reacción química en gases ideales puede determinarse partiendo de la constante de equilibrio o de la función de Gibbs de la reacción, y ambas pueden calcularse una de otra empleando la Ec. A.55."

EXERGIA QUIMICA.

B. CALCULO DE LA EXERGIA QUIMICA.¹⁹

En este apéndice se presenta el trabajo de Rodríguez, el cual describe un método, para evaluar la exergia química de varias sustancias o mezclas. Se inicia con las ecuaciones disponibles y válidas para mezclas de gases ideales y algunas técnicas para el cálculo de varias contribuciones de la exergia total. Así mismo se aplica una corrección para mezclas de gases reales a los valores obtenidos para la misma mezcla considerándola ideal, dicha corrección está basada en la regla de mezclas de Kay y en las gráficas de desviación generalizada.

También se considera la presencia de fases líquidas de algunos componentes en la mezcla, y se calcula su cantidad. Las mezclas líquidas son tratadas como soluciones ideales sin considerar las pérdidas exergia, debidas al mezclado. Se presenta también una fórmula para la exergia de una mezcla de aire húmedo.

Se consideran algunas contribuciones de la exergia total. Además en la Tabla B.2 se presenta la fórmula para la exergia química de hidrocarburos combustibles obtenida por Szargut y Styrylski. Se dan también las ecuaciones para el valor promedio de el calor específico de varios combustibles sólidos, entre una temperatura fija y otra variable, esta es una técnica para estimar el bajo valor de calentamiento de un combustible de composición química conocida. Finalmente se describe una aproximación para la exergia térmica de alquitranes.

¹⁹ Szargut, L.; 1988, pp. 30-55.

No todos los métodos presentados tienen el mismo grado de fiabilidad. Algunos como el usado para alquitranes, por falta de información experimental disponible queda en el nivel de estimado. Sin embargo el método usado para mezclas de gases, se considera fiable para análisis de ingeniería.

B.1 MEZCLAS DE GAS IDEAL.

Gaglioli y Petit proponen una fórmula para la exergía transportada por mol de mezcla de gases ideales. La expresión general es la siguiente:

$$E(T,P) = h(T,P) - T_0 s(T,P) - \sum x_j \mu_{j,0} \quad (\text{B.1})$$

Para este caso en particular, tenemos:

$$E_{\text{mez}}(T,P) = \int_{T_0}^T \sum x_j C_{p,j} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT + RT_0 \ln \frac{P}{P_0} + \sum x_j \left[h_{j,m}(T_0) - T_0 s_{j,m}(T_0, x_j, P_0) - \mu_{j,0} \right] \quad (\text{B.2})$$

$$E_{T,j} = \int_{T_0}^T \sum C_{p,j} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT \quad \text{Energía Térmica (B.2a)}$$

$$E_{M,j} = RT_0 \ln \frac{P}{P_0} \quad \text{Energía Mecánica (B.2b)}$$

$$E_{Q,j} = h_{j,m}(T_0) - T_0 s_{j,m}(T_0, P_0) - RT_0 \ln x_j - \mu_{j,0} \quad \text{Energía Química (B.2c)}$$

Puesto que el término $RT_0 \ln \frac{P}{P_0}$ es constante para cualquier estado dado y $\sum x_j = 1$, la Ec.

A.2b se puede escribir de la siguiente forma:

$$e_{M,J} = \sum x_j RT_0 \ln \frac{P}{P_0} = \sum x_j e_{M,J} \quad (B.2b')$$

Entonces la Ec. general (B.2) se escribe:

$$e_{MEZ}(T,P) = x(e_{T,J} + e_{M,J} + e_{Q,J}) \quad (B.3)$$

Si se dispone de una expresión para el calor específico ideal a presión constante $C_{p,i}(T)$ para cada componente de la mezcla, el cálculo de $e_{T,J}$ se puede obtener fácilmente con el uso de un programa de computación.

Evaluando la integración para la ecuación (B.2a) a partir de tablas, esta puede convertirse en:

$$e_{T,J} = h_j(T) - h_j(T_0) - T_0[s_j(T) - s_j(T_0)] \quad (B.2a)$$

donde, ambas la entalpía ideal (h_j) y la entropía (s_j), es decir,

$$x(T) = \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (B.4)$$

están reportadas en tablas.

El símbolo T_0 es usado para la temperatura de referencia, que puede ser igual a la temperatura atmosférica de referencia, T_a .

La contribución de la energía mecánica $e_{M,J}$ de la Ec. B.2b no representa ningún problema para su cálculo. Por lo tanto en la última contribución de la energía (Ec. B.3), la energía química, se presenta un análisis más detallado.

La energía de un material es la medida de su potencial para producir un cambio, como consecuencia de no ser completamente estable con relación al ambiente, o también como consecuencia de no ser un estado muerto con relación a un ambiente de referencia.

Como sabemos el concepto de estado muerto es donde la exergía de referencia es igual a cero. A continuación se presenta un breve comentario sobre el ambiente de referencia usado en este apéndice.

La temperatura y presión de referencia son 298.15 K y 1 atm respectivamente. Además se asume que el ambiente de referencia, tiene los siguientes elementos:

- 1.- Para C , O y N sus configuraciones estables se toman de CO_2 , O_2 y N_2 respectivamente, ya que ellos existen en el aire saturado con agua líquida a (T_0, P_0) .
- 2.- Se supone estable al hidrógeno en la agua líquida saturada con aire a (T_0, P_0) . Por consiguiente el líquido saturado, (no el vapor saturado) a (T_0, P_0) es el estado de referencia de la misma agua.
- 3.- La configuración estable del Ca es tomada del $CaCO_3$ calcinado, a las condiciones de referencia T_0 y P_0 .
- 4.- Finalmente el azufre, S , es considerado como una configuración estable en el componente $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, a (T_0, P_0) .

Aunque el criterio principal de selección de la configuración estable para un elemento dado es la estabilidad termodinámica de la especie seleccionada, no es la única. La disponibilidad de dichas especies en el área donde es diseñado el sistema puede y tendrá una influencia sobre su selección. Así por ejemplo, el ambiente referencia escogido para los cálculos relacionados a sistema que es instalado en el antártico, será diferente al usado para una instalación en el desierto del Sahara.

Entonces, es posible seleccionar una especie dada, como la configuración estable de un elemento, aunque exista otra también estable, por ejemplo: $CaCO_3$ para Ca , aun cuando otra especie como $Ca(NO_3)_2$, puede probarse que es termodinámicamente estable.

Los valores de $h_f(T_0, P_0)$ en la Ec. B.2c puede ser evaluados directamente con los valores estándares tabulados de entalpía de formación y entropía absoluta; alternativamente, la energía libre de Gibbs de formación podría ser empleada en lugar de la entropía absoluta.

Cualquier par de funciones que sea usado (ya sea entalpía de formación y entropía absoluta ó entalpía de formación y energía libre de Gibbs de formación) para determinar $h_f(T_0, P_0)$ y $s_f(T_0, P_0)$, deberá seguir usándose para calcular $\mu_{j,0}$ así como para el análisis de todo un proceso y/o sistema.

Al calcular el potencial químico $\mu_{j,0}$, debe hacerse una distinción entre los componentes que existen como especies estables en la atmósfera de referencia y los que no lo están.

Para el primer caso,

$$\mu_{j,0}(T_0, x_{j,0}, P_0) = g_j(T_0, x_{j,0}, P_0) = h_j(T_0) - T_0 s_j(T_0, P_0) - RT_0 \ln x_{j,0} \quad (B.5)$$

En este caso, algunos de los términos presentes se cancelan con otros términos de la Ec. B.2c, y $\epsilon_{QJ} = RT_0 \ln(x_j/x_{j,0})$. Cuando los compuestos bajo consideración no existen como una especie estable en el ambiente de referencia, su exergía química puede obtenerse empleando componentes estables en el ambiente para producir los componentes estables apropiados. Así, por ejemplo, si el componente bajo consideración es CO, la ecuación de reacción apropiada sería:



empleando O_2 del ambiente para convertir CO a CO_2 , que es un compuesto estable en el ambiente.

Entonces

$$\mu_{CO,0} = h_{CO,0} - T_0 s_{CO,0} = h_{CO_2}(T_0) - 1/2 h_{O_2}(T_0) - T_0 [s_{CO_2}(T_0, x_{CO_2,0}, P_0) - 1/2 s_{O_2}(T_0, x_{O_2,0}, P_0)] \quad (B.5a)$$

y

$$\mu_{CO,0} = h_{CO_2}(T_0) - 1/2 h_{O_2}(T_0) - T_0 [s_{CO_2}(T_0, P_0) - 1/2 s_{O_2}(T_0, P_0)] + RT_0 \ln \frac{x_{CO_2,0}}{(x_{O_2,0})^{1/2}} = -51.2793 \text{ kJ/mol} \quad (B.5b)$$

Como se indicó anteriormente, los valores de $h(T_0)$ y $s(T_0, P_0)$ pueden obtenerse directamente de las tablas de gases ideales. La ecuación (B.5a) y (B.5b) se pueden escribir usando $g(T_0, P_0)$ mejor dicho $h(T_0, P_0) - T_0 s(T_0, P_0)$, y la energía libre de Gibbs de formación puede ser usada entonces para evaluar la g , con tal que energía libre de Gibbs de formación pueda ser también usada para evaluar $h(T_0, P_0) - T_0 s(T_0, P_0)$ en la Ec. (B.2c). Como otra alternativa, pueden usarse la entalpía y la entropía ó la entalpía y la energía libre de Gibbs base en las Ecs. (B.2c), (B.5a) y (B.5b).

Los valores de exergía química obtenida a partir de las Ecs. (B.2c), y (B.5a) ó (B.5b) para varios compuestos tratados como gases ideales (relacionados a las condiciones de referencia mencionados) son presentados por Gaggioli y Petit, en la Tabla B.1. La tabla es para mezclas de gases, pero también se incluyen dos sustancias sólidas -grafito y azufre rómbico- como información adicional.

La Tabla B.1 además de incluir la exergía química de los compuestos, incluye también su entalpía base. La entalpía base es semejante a la entalpía de formación: esta última es la entalpía de un compuesto a T_0 y P_0 relativa a los elementos a T_0 y P_0 de los cuales se compone.

| TABLA B.1. ENTALPIA BASE Y EXERGIA QUIMICA DE ALGUNOS COMPUESTOS QUIMICOS | | |
|--|---------------|---|
| COMPUESTO | ENTALPIA BASE | EXERGIA QUIMICA |
| | <i>kJ/mol</i> | <i>kJ/mol</i> |
| Agua | 44.001 | $2.478907 \ln i_{H_2O} + 8.585$ |
| Amoníaco | 382.585 | $2.478907 \ln i_{NH_3} + 337.881$ |
| Azufre (rómbo) | 836.052 | $606.967 (601.160)^*$ |
| Benceno | 3.302.511 | $2.478907 \ln i_{C_6H_6} + 3.293.338$ |
| Carbón (grafito) | 383.505 | 410.636 |
| Dióxido de Azufre | 339.155 | $2.478907 \ln i_{SO_2} + 295.738$ |
| Dióxido de Carbono | 0.0 | $2.478907 \ln i_{CO_2} + 20.106$ |
| Etano | 1.564.080 | $2.478907 \ln i_{C_2H_6} + 1.484.952 (1.480.738)^*$ |
| Fenol | 3.122.226 | $2.478907 \ln i_{C_6H_5OH} + 3.080.784 (3.156.576)^*$ |
| Hidrógeno | 285.851 | $2.478907 \ln i_{H_2} + 235.153$ |
| Hidrógeno | 890.359 | $2.478907 \ln i_{H_2S} + 830.212$ |
| Hidruído de Carbono | 282.964 | $2.478907 \ln i_{CH_4} + 275.224$ |
| Nitrógeno | 0.0 | $2.478907 \ln i_{N_2} + 0.693$ |
| Oxígeno | 0.0 | $2.478907 \ln i_{O_2} + 3.848$ |
| Oxíulfuro de Carbono | 891.150 | $2.478907 \ln i_{CS_2} + 848.013$ |
| Sulfuro de Hidrógeno | 901.757 | $2.478907 \ln i_{H_2S} + 803.374$ |

- * x representa la fracción molar de los compuestos; para sustancias puras, $\ln x = 0$.
- * Obtenida usando valores tabulados de g_i en lugar de $(h_i - T_0 s_i)$.

La entalpia base de un compuesto es la entalpia relativa a los componentes estables del ambiente, es decir, relativa al estado muerto. (realmente si los valores de exergia son establecidos relativos a especies estables del ambiente, es lógico usar el mismo criterio para los valores de entalpia usados en un análisis energético). Esto es, si un compuesto existe como un componente estable de la atmósfera de referencia, su entalpia base es cero por definición.

Por otra parte si no es cero, se usa el mismo criterio que se empleo para el cálculo de μ_{CO} (CO una especie que está ausente en el ambiente) en la Ec. B.5a, es decir, la entalpia base de CO esta dada por:

$$h_{b,CO} = h_{CO} - h_{CO} - 1/2 h_{O_2}$$

Donde la entalpia de los componentes ambientales CO_2 y O_2 son evaluados a condiciones ambientales. Entalpias de formación pueden emplearse para evaluar los términos del lado derecho:

Nótese que la entalpia base de CO es la misma que su "calor de combustión".

Para el H_2S su entalpia base es:

$$h_{b,H_2S} = h_{H_2S} - h_{CO_2} - 2h_{O_2} - h_{CS_2} - 2h_{CO} - h_{CO}$$

B.2 CORRECCIONES PARA MEZCLAS DE GASES REALES.

La Ec. B.2 y subsecuentes ecuaciones son para modelos de gases ideales. Los métodos usuales de corrección para la conducta de gases reales puede emplearse para evaluar la exergia como con la Ec. B.1.

La parte gaseosa del ambiente de referencia descrita anteriormente tiene un comportamiento ideal, de modo que no se necesitan hacer correcciones para el cálculo del $\mu_{i,0}$. Por lo tanto, solamente la h y s de la mezcla se necesitan corregir; (ver Ec. B.1).

Una manera conveniente para aproximar esas correcciones es con las gráficas de desviación generalizada. En orden se puede hacer posible su uso, utilizando primero las fórmulas para mezclas, para obtener temperatura y presión pseudo-crítica.

La regla de Kay ofrece la mejor opción para está aplicación, Así:

$$T'_c = \sum y_j T_c \quad (B.6)$$

$$P'_c = \sum y_j P_c \quad (B.7)$$

Usando las propiedades reducidas $T_r = T/T'_c$ y $P_r = P/P'_c$, las siguientes desviaciones pueden marcadas en una gráfica para la entalpia y entropía de la mezcla:

$$\Delta h = \frac{h_{MEZ,d}(T,P) - h_{MEZ}(T,P)}{T'_c} \quad (B.8)$$

$$\Delta s = s_{MEZ,d}(T,P) - s_{MEZ}(T,P) \quad (B.9)$$

Como resultado, las propiedades corregidas de la mezcla de gases reales son:

$$h = h_{id} - T'_c \Delta h \quad (B.10)$$

$$s = s_{id} - \Delta s \quad (B.11)$$

Entonces estas correcciones son incorporadas dentro de la Ec. B.1, la expresión resultante para la exergía de una mezcla de gases reales es la siguiente:

$$\mathcal{E} = e_{id} + T_0 \Delta s - T_c \Delta h \quad (\text{B.12})$$

Aunque en principio es posible programar estas correcciones usando generalmente ecuaciones viriales de estado con T_r y P_r como variables, se ha encontrado el uso directo de gráficas para corregir los valores obtenidos de programas de cálculo.

B.3 ALGUNAS MEZCLAS ESPECIALES DE GAS.

No rara vez, el estado termodinámico de una mezcla es tal que la coexistencia de las fases líquido y vapor se supongan. En esta situación, para aplicar la ecuación anterior, es importante determinar la composición molar de la fase vapor, tratando la fase líquida separadamente. Como una aproximación confiable, el siguiente procedimiento ha sido usado para determinar cuáles componentes podrían estar en dos fases y en que respectivas cantidades.

Como primer paso se excluye la existencia de dos fases existe para todos esos componentes cuyas temperaturas críticas son más bajas que la de la mezcla. El número potencial de los componentes de una doble fase son normalmente uno o dos y excepcionalmente tan alto como cuatro. Estos casos fueron analizados como sigue:

Primero fueron obtenidas las presiones de saturación individual a la temperatura de la mezcla. Si

$$P_{SAT} > P_{MEZ}$$

Resulta que la presión parcial P_i es más pequeña que la correspondiente presión de saturación, por lo tanto, el componente es enteramente vapor. Si:

$$P_{SAT} < P_{MEZ}$$

El razonamiento puede llegar más lejos. Puesto que las presiones de saturación encontradas son considerablemente más pequeñas que las respectivas presiones críticas, la fase vapor se toma para proceder idealmente y, por consiguiente

$$x_{SAT} = P_{SAT} / P \quad (\text{B.13})$$

Se sabe que el total de la masa molar de la mezcla de gas en saturación puede expresarse como:

$$N = N_v + \sum x_{SATi} N \quad (B.14)$$

Donde N_v representa la masa molar combinada de todos los componentes conocidos que están solamente en la fase vapor y el subíndice i se refiere a cualquier componente potencialmente presente en dos fases. Para simplificar el cálculo, se asume que sólo dos componentes ($i=1,2$) puede existir en dos fases.

Entonces,

$$N - N_v = x_{SAT1} N + x_{SAT2} N \quad (B.15)$$

$$N = \frac{N_v}{1 - (x_{SAT1} + x_{SAT2})} \quad (B.16)$$

Así, los valores que siguen

$$N_{SAT1} = x_{SAT1} N \quad (B.17)$$

y

$$N_{SAT2} = x_{SAT2} N \quad (B.18)$$

Si N_{SATi} excede la masa molar actual del componente i , ese componente sólo existe en la fase vapor. Puesto que $x_i N = N_i < x_{SATi} N_i$, la pequeña fracción mol $x_i < x_{SATi}$ refleja una presión parcial $P_i = x_i P$ más pequeña que la presión de saturación correspondiente $x_{SATi} P$. En cambio, si $N_{SATi} < N_i$, entonces N_{SATi} representa la cantidad molar de ese componente en la fase vapor.

El equilibrio $N_v - N_{SATi}$ existe en la fase líquida. Si más de un componente existe en la fase líquida, el resultado de la mezcla líquida es tratada entonces como una solución ideal.

Otro caso de interés particular a tratar son las mezclas de gases. En la Ec. B.19 la fracción molar del vapor de agua x_w , está en función de la proporción de humedad w :

$$x_w = \frac{1.6078w}{1.0 + 1.6078w} \quad (B.19)$$

Wepfer, ha desarrollado la siguiente fórmula adimensional para la exergía de la mezcla de aire húmedo:

$$\frac{\epsilon}{C_p a T_0} = (1.0 + 1.825w) \left(\frac{T}{T_0} - 1.0 - \ln \frac{T}{T_0} \right) + 0.2857(1.0 + 1.6078w) \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{B.20})$$

$$+ 0.2857 \ln \left[\left(\frac{1.0 + 1.6078w_0}{1.0 + 1.6078w} \right) (1.0 + 1.6078w) \left(\frac{w}{w_0} \right)^{1.6078w} \right]$$

Donde el subíndice *a* se refiere al aire seco y el subíndice *0* se refiere a condiciones del medio ambiente de referencia.

B.4 EXERGIA DE FLUIDOS INCOMPRESIBLES.

Para una sustancia pura la Ec. B.1 se convierte en:

$$\epsilon = h - T_0 s - \mu_0 \quad (\text{B.21a})$$

que puede ser descrita como:

$$\epsilon = (h - h_0) - T_0 (s - s_0) + (h_0 - T_0 s_0 - \mu_0) \quad (\text{B.21b})$$

El último término del paréntesis corresponde precisamente a la exergía química de las sustancias, utilizando la terminología introducida anteriormente. Los otros dos términos en paréntesis pueden ser evaluados por medio de las relaciones propias de la termodinámica, encabezadas por la siguiente expresión:

$$\epsilon = \int_{T_0}^T C_p \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) dT + \int_{P_0}^P \left[v - (T - T_0) \frac{dM(T, P)}{dT} \right] dP + \epsilon_Q \quad (\text{B.21c})$$

La evaluación de estas integrales, pueden llevarse a cabo desde un estado de referencia T_0 y P_0 a un estado T , y P a lo largo de dos etapas: Primero isotérmicamente a T_0 y P después isobáricamente a T , y P . A lo largo de la etapa isotérmica, la primera integral es cero y la segunda queda como:

$$\int_{\lambda}^P v dP$$

En la etapa isobárica, la segunda integral es cero, mientras que la primera produce precisamente la exergía térmica ϵ_T . Así,

$$\epsilon = \epsilon_T + \int_{\lambda}^P v dP + \epsilon_Q \tag{B.22a}$$

El nuevo término de la integral corresponde a la exergía mecánica, ϵ_M , de la Ec. (B.3). Este término, en el modelo del fluido incompresible es fácilmente evaluado como:

$$\epsilon_M = v(P - P_0) \tag{B.23}$$

La parte líquida puede ser representada como incompresible, y su exergía puede ser obtenida de la siguiente expresión:

$$\epsilon_M = \epsilon_T + v(P - P_0) + \epsilon_Q \tag{B.22b}$$

B.5 EXERGIA QUIMICA DE LOS COMBUSTIBLES HIDROCARBONADOS.

Muchos de los combustibles ordinariamente encontrados en las aplicaciones industriales no son sustancias puras sino una mezcla de un gran número de componentes.

Szargut y Styrylska obtuvieron en 1964 una serie de ecuaciones aplicables a los combustibles hidrocarbonados. Cuando el valor mínimo de calentamiento (LHV) y la entropía absoluta de un combustible a (T_0, P_0) son conocidos, el cálculo de la exergía química puede ser obtenido fácilmente con la siguiente ecuación:

$$\epsilon_Q = LHV + T_0 s_0 + RT_0 \left(x_{O_2} \ln \frac{P_{O_2,0}}{P_0} - \sum x_K \ln \frac{P_{K,0}}{P_0} \right) \quad (B.24)$$

donde x representa la fracción molar y el subíndice K se refiere a cualquiera de los productos de combustión; los símbolos $P_{O_2,0}$ y $P_{K,0}$ se refieren a la presión parcial del oxígeno o de un producto de combustión; en el ambiente de referencia.

Usando la Ec. B.24, la exergía química de muchos combustibles con valores conocidos de LHV y S_0 , fueron computarizados por Szargut y Styrylska quienes encontraron una correlación en términos de sus relaciones atómicas o de sus correspondientes proporciones de masa. Fueron estudiadas tres categorías de combustibles, esto es:

- 1.- combustibles sólidos que no contienen azufre,
- 2.- combustibles sólidos con presencia de azufre y
- 3.- combustibles líquidos.

Para combustibles sólidos que no contienen azufre, y con un nivel bajo de oxidación, esto es; con $\frac{O}{C} \leq 0.3$, se establece la siguiente correlación:

$$\frac{\epsilon_Q}{LHV} = 1.0438 + 0.0158 \frac{H}{C} + 0.0813 \frac{O}{C} + 0.0471 \frac{N}{C} \quad (B.25a)$$

obteniendo una desviación promedio de $\pm 0.46\%$. La expresión correspondiente en términos de proporción de masa, válida para $\frac{O}{C} \leq 0.666$ es:

$$\frac{\epsilon_Q}{LHV} = 1.0438 + 0.0013 \frac{H}{C} + 0.0813 + 0.0549 \frac{N}{C} = \alpha \lambda, \quad (B.25b)$$

Si la relación atómica excede del valor 0.5, la fórmula de correlación para sólidos combustibles libres de azufre es:

$$\frac{\epsilon_0}{LHV} = \frac{1.0438 + 0.0158 \frac{H}{C} - 0.3343 \frac{O}{C} (1 + 0.0609 \frac{H}{C}) + 0.0447 \frac{N}{C}}{1 - 0.4043 \frac{O}{C}} \quad (B.26a)$$

y el resultado de la desviación promedio es: $\pm 0.79\%$ para $\frac{O}{C}$ superior a 2.0. En términos de proporción de masa, la expresión equivalente, valida para $\frac{O}{C} \geq 0.666$, es:

$$\frac{\epsilon_0}{LHV} = \frac{1.0438 + 0.0013 \frac{H}{C} - 0.4453 \frac{O}{C} (1 + 0.0051 \frac{H}{C}) + 0.0521 \frac{N}{C}}{1 - 0.5385 \frac{O}{C}} = \omega_2 \quad (B.26b)$$

NOTA: Al transferir relaciones atómicas a relación masa, Szargut y Styrylska enlistan incorrectamente los coeficientes numéricos, los valores aquí dados representan los coeficientes correctos.

La razón dada por Szargut y Styrylska para tratar separadamente combustibles sólidos con presencia de azufre es, que el producto de la combustión SO_2 no existe como una especie estable en el ambiente de referencia; además, este tiene una presión parcial extremadamente pequeña en el aire atmosférico y esto muy difícil de medir correctamente.

Para manipular a este grupo de combustibles sólidos, ellos ignoran el vínculo de exergia del azufre en el combustible, esto es, ellos tratan al azufre como una especie libre. En seguida calculan la diferencia entre la exergia química del azufre y su valor mínimo de calentamiento, dado por:

$$(\epsilon_0 - LHV)_S = \frac{(513.159 - 297.056) \text{ kJ/mol}}{32.064 \text{ g/mol}} = 6,740 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (B.27)$$

NOTA: El valor de ϵ_0 dado aquí está en la Tabla B.1, mientras que el valor del LHV para el azufre ha sido tomado del Manual del Ingeniero Químico¹⁴.

¹⁴ Perry, R. H. y Green, D. W., 1985.

Szargut y Styrylska dedujeron que la exergía química del combustible sólido que contiene azufre puede obtenerse a partir de las siguientes expresiones:

$$\varepsilon_Q = (LHV)\omega_1 + 6,740s \text{ kJ/kg}, \quad \text{si } \frac{s}{c} \leq 0.666 \quad (\text{B.28})$$

$$\varepsilon_Q = (LHV)\omega_2 + 6,740s \text{ kJ/kg}, \quad \text{si } \frac{s}{c} > 0.666 \quad (\text{B.29})$$

donde, en ambos casos s representa la fracción masa del azufre en el combustible. Comúnmente se encuentran combustibles sólidos con presencia de azufre (tal como carbón bituminoso, lignita y coke) que tienen muy bajos niveles de oxidación con $\frac{s}{c} < 0.666$. Compreensiblemente, las desviaciones promedio no están dadas por las Ecs. (B.28 y B.29), puesto que ellos se basaron en una aproximación teóricamente razonable más que en una correlación directa de los valores precisamente calculados para los combustibles sólidos que llevan azufre.

En el estudio de los combustibles líquidos, Szargut y Styrylska, no consideraron a ninguna de las sustancias orgánicas que contienen nitrógeno, porque la fracción mol del nitrógeno en los combustibles es ordinariamente muy pequeña. Además, las pérdidas de exergía asociada con la mezcla fueron también ignoradas, puesto que estas son insignificantes en comparación con la exergía química de la mezcla, así, por ejemplo, en el caso de una mezcla de gases de diez componentes en proporciones iguales, las pérdidas de exergía debido al mezclado fueron de 3700 kJ/kmol, mientras que la exergía química tiene un valor de por lo menos de 800,000 kJ/kmol, entonces, de acuerdo a estos datos las pérdidas de exergía en el proceso de mezclado representan el 0.7% de la exergía química.

Para combustibles líquidos, la fórmula de correlación es la siguiente:

$$\frac{\varepsilon_Q}{LHV} = 1.0374 + 0.0159 \frac{H}{C} + 0.0567 \frac{O}{C} + 0.9985 \frac{S}{C} \left(1 - 0.1737 \frac{H}{C} \right) \quad (\text{B.30})$$

la cual produce una desviación promedio de $\pm 0.38\%$. La ecuación correspondiente para los combustibles gaseosos es:

$$\frac{\varepsilon_Q}{LHV} = 1.0334 + 0.0183 \frac{H}{C} - 0.0694 \frac{1}{C} \quad (\text{B.31})$$

con una desviación promedio de $\pm 0.15\%$.

Todas estas fórmulas de correlación se obtuvieron de combustibles, cuyo valor mínimo de calentamiento y la entropía absoluta a T_0 y P_0 , son conocidos. Sin embargo, éste última no es conocido para la mayoría de los combustibles sólidos y líquidos tales como carbón bituminoso, lignita, ceniza, aceite, alquitrán, por lo tanto las ecuaciones se presentan como aproximaciones basadas sobre la analogía del comportamiento. Con respecto a esto deben de hacerse dos observaciones muy importantes.

En primer lugar, el modelo usado en estas ecuaciones presupone que el efecto de las interacciones intermolecular e intramolecular en la relación E_g/LHV depende únicamente de las relaciones atómicas. Esto es claramente una suposición, y las correlaciones válidas obtenidas por Szargut y Styryka muestran que esta suposición es confiable al menos para todos los combustibles que ellos consideran como sustancias puras. No hay una causa aparente para sospechar que la correlación no tendría una aceptación favorable para las mezclas tales como carbón, petróleo, etc.

La segunda observación es que todas las correlaciones entre la exergía química y el valor mínimo de calentamiento en términos de las proporciones atómicas o de masa, fueron establecidas por los valores calculados para los combustibles secos sin algún contenido de humedad. Sin embargo, al aplicar aquellas ecuaciones a los combustibles, cuyos valores de calentamiento no están disponibles en tablas, es posible que la determinación experimental de tales valores pueden determinarse al quemar un combustible húmedo en un calorímetro sin ser previamente secada la sustancia.

El valor mínimo de calentamiento del combustible seco $(LHV)_d$ puede expresarse en términos del combustible húmedo por medio de la relación:

$$LHV_d = LHV_w + 2,442_w \text{ kJ/mol} \tag{B.32}$$

donde w representa la proporción de la humedad (kg. de agua por kg. de combustible húmedo) y la cantidad 2,442 (kJ/kg de agua) corresponde a la entalpia de vaporización del agua. Cuando se procede con combustibles húmedos, el valor propio de calentamiento LHV_d dado por la Ec. B.32 es usado en todas las fórmulas de correlación. Naturalmente, si el combustible es seco, entonces $w = 0$ y $LHV_d = LHV_w$.

En base a esto, las Ecs. B.25 - B.26 y B.28 - B.31 se han resumido en la Tabla B.2. Donde el símbolo LHV_d debe entenderse como el valor mínimo de calentamiento de un combustible seco o de un combustible que ha sido secado por unidad de combustible húmedo del cual es derivado. Esto mismo aplica a la fracción masa del azufre, s , y la exergía química,

Antes de que concluya la discusión del trabajo de Szargut y Styrylska, es de interés mencionar que ellos, también, usaron el concepto de entalpía introducido aquí como la base de una sustancia, aunque ellos se refieren a la disminución de entalpía. No obstante, el único valor doble que ellos listan corresponde a la disminución de entalpías de S y SO₂ estando en exceso, y se encuentran dadas en la Tabla B.1 para una cantidad igual a 88.07 kJ/mol.

| TABLA B.2 ENERGÍA QUÍMICA DE COMBUSTIBLES HIDROCARBONADOS (BASADO EN EL TRABAJO DE SZARGUT Y STYRYLSKA). | | | |
|--|--|--|-----------------------------|
| SOLIDOS | COMBUSTIBLES | $\frac{e_Q}{(LHV)_d} = 1.0438 + 0.0158 \frac{H}{C} + 0.0813 \frac{O}{C} + 0.0471 \frac{N}{C} \quad (B.29a)$ | si $\frac{O}{C} \leq 0.5$ |
| | QUE SOLO CONTIENEN C, O, H, N | $\frac{e_Q}{(LHV)_d} = \frac{1.0438 + 0.0158 \frac{H}{C} - 0.3343 \frac{O}{C} (1 + 0.0609 \frac{H}{C}) + 0.0447 \frac{N}{C}}{1 - 0.4043 \frac{O}{C}} \quad (B.29b)$ | si $\frac{O}{C} > 0.5$ |
| | COMBUSTIBLES QUE TAMBIEN CONTIENEN S | $\frac{e_Q}{(LHV)_d} = 1.0438 + 0.0013 \frac{h}{c} + 0.0813 + 0.0549 \frac{h}{c} = \omega_1 \quad (B.29c)$ | si $\frac{O}{C} \leq 0.600$ |
| | | $\frac{e_Q}{(LHV)_d} = \frac{1.0438 + 0.0013 \frac{h}{c} - 0.4453 \frac{O}{C} (1 + 0.0609 \frac{H}{C}) + 0.0521 \frac{N}{C}}{1 - 0.5385 \frac{O}{C}} = \omega_2 \quad (B.29d)$ | si $\frac{O}{C} > 0.600$ |
| | | $e_Q = (LHV)_{\omega_1} + 6,740s \text{ kJ/kg} \quad (B.29e)$ | si $\frac{O}{C} \leq 0.600$ |
| | | $e_Q = (LHV)_{\omega_2} + 6,740s \text{ kJ/kg} \quad (B.29f)$ | si $\frac{O}{C} > 0.600$ |
| FLUIDOS | LIQUIDOS | $\frac{e_Q}{(LHV)_d} = 1.0374 + 0.0159 \frac{H}{C} + 0.0867 \frac{O}{C} + 0.9285 \frac{S}{C} (1 - 0.1797 \frac{H}{C}) \quad (B.30)$ | |
| | GASES | $\frac{e_Q}{(LHV)_d} = 1.0334 + 0.0183 \frac{H}{C} - 0.0694 \frac{1}{C} \quad (B.31)$ | |

B.6 EXERGIA DE CARBONOS Y CENIZAS.

De las tres contribuciones para la exergia introducida anteriormente, sólo la exergia térmica y química tienen algún significado cuando se trata con sólidos, puesto que su comportamiento termodinámico es independiente de la presión en los rangos de presión ordinariamente encontrados.

Puede obtenerse fácilmente la exergia térmica con la siguiente expresión:

$$\epsilon_T = \int_{T_0}^T Cp \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) dT \tag{B.33}$$

Si la función $Cp(T)$ se conoce. Sin embargo, esta información no siempre esta disponible para la gran variedad de carbonos y cenizas, pero las fórmulas aproximadas están contempladas en la literatura pertinente.

Lee ha desarrollado una fórmula que correlaciona el calor específico promedio del carbón entre $70^\circ F$ y T en términos de su contenido de materia volátil como sigue:

$$\bar{C}_p = 0.17 + 1.1 \times 10^{-4} T + (3.2 \times 10^{-3} + 3.05 \times 10^{-4} T) V_m \tag{B.34}$$

donde T ésta expresada en $^\circ F$ y V_m representa a la materia volátil en por ciento peso (no libre de ceniza) de carbón seco. El calor específico promedio, \bar{C}_p , es denominado por Lee como el "promedio piro-calor". El resultado del valor de \bar{C}_p promedio tiene unidades de $Btu/lb^\circ F$ y por supuesto puede obtenerse de la integral en la Ec. B.33.

Una alternativa para la aproximación analítica ofrecida por Lee es encontrar los valores tabulados del calor específico promedio entre 0 y T en $^\circ C$, a diferentes valores de contenido de materia volátil, publicados por el Instituto de Tecnología del Gas. En contraste a la fórmula de Lee, el contenido de materia volátil, se expresa aquí como la fracción de masa seca de carbón libre de cenizas a $0^\circ C$.

Lee han obtenido resultados semejantes usando ambas aproximaciones, sin embargo, ha encontrado que el uso de tablas es más exacto.

Puesto que, el calor específico promedio fue usado en casos donde el ambiente de referencia fue tomado a 298.15 K y no a 0°C ó 70°F , la transformación de la Ec. B.33 es:

$$e_T = \bar{C}_p \int_{273.15\text{K}}^T \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT - \bar{C}_p \int_{273.15\text{K}}^{298.15\text{K}} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT \quad (\text{B.35})$$

La fórmula expresada arriba es para cenizas, pero el calor específico promedio entre 0 y $T^\circ\text{C}$ es dada para una expresión diferente, también encontrada en el Instituto de Tecnología del Gas, la fórmula es la siguiente:

$$\bar{C}_p \text{ cenizas} = 0.18 + 7 \times 10^{-6} T \text{ (C)} \frac{\text{cal}}{\text{gK}} \quad (\text{B.36})$$

manteniendo la temperatura en el rango de $0-1,100^\circ\text{C}$.

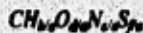
A la energía química de cenizas le es asignado un valor de cero a la temperatura y presión del ambiente de referencia.

Para carbón, debe ser usada la fórmula correspondiente de la Tabla B.2. Los fracciones atómicas (o másicas) se pueden obtener por medio de la composición conocida de carbón. Este valor mínimo de calentamiento puede ser estimado con el siguiente procedimiento.

De la fracción masa de los diferentes elementos presentes en el carbón, una fórmula química general puede ser establecida de la siguiente forma:



donde los subíndices representan cantidades atómicas por unidad de masa de carbón seco



para $1/a$ unidades de masa de carbón seco, por ejemplo éste combustible es considerado como un hidrocarburo genérico $CH_{y/a} O_{z/a}$, más cantidades libres $e/2a$ de N_2 y f/a de S .

Estos reactantes son quemados en cantidades estequiométricas de oxígeno, y la entalpía de reacción (valores altos o bajos) se toma como el valor de calentamiento del carbón. En la evaluación de la entalpía de reacción el calor de formación del mismo hidrocarburo genérico es ignorado y así, los resultados representan una estimación, no estrictamente un cálculo del valor de calentamiento.

El valor de bajo calentamiento estimado para el carbón es directamente calculable junto con la relación atómica o proporción de masa de cada elemento en el combustible; es posible aplicarlo en la fórmula de la Tabla B.2.

B.7 EXERGIA QUÍMICA DEL ALQUITRAN.

Si se sabe la composición química del alquitrán, el procedimiento por computadora para calcular su exergia química es igual al usado para carbón y carbonizados. Después de estimar el alquitrán su valor de bajo calentamiento y determinar sus proporciones atómicas, la fórmula correspondiente de la Tabla B.2 puede ser aplicada.

La exergia mecánica puede ser obtenida usando la fórmula antes desarrollada para el modelo de fluidos incompresibles:

$$e_M = v(P - P_0) \tag{B.23}$$

El valor de v es fácil de calcular, si la gravedad específica del alquitrán se tiene a mano, pero frecuentemente el valor promedio de la gravedad específica no es muy representativo para el alquitrán, puesto que la contribución de la exergia mecánica, e_M o la exergia térmica, e_T , es mucho más pequeña que la contribución de la exergia química, e_Q .

PODER CALORIFICO.^{20,21}
G.1 CALCULO DEL PODER CALORIFICO INFERIOR DE FRACCIONES DE PETROLEO.

El cálculo del Poder Calorífico inferior de las Corrientes de Cortes fue considerado como primer alternativa para la obtención de la Exergía Química junto con las expresiones que se encuentran reportadas en el tema "La Exergía Química de Hidrocarburos" del apéndice B, sin embargo, se encontró con la dificultad de obtener los porcentajes de las relaciones Carbono/Hidrógeno, Carbono/Azufre, Carbono/Nitrógeno, etc. necesarias para el cálculo de la Exergía Química en las corrientes con fracciones de petróleo. Aunque finalmente no pudo ser empleado para tal fin, en este apéndice se presenta el cálculo del Poder Calorífico inferior como un punto de comparación entre éste y la Exergía Química ya que esta debe ser mayor que el Poder Calorífico inferior y menor que el Poder Calorífico Superior. Se utilizaron dos procedimientos para calcular el Poder Calorífico inferior, los cuales se describen a continuación.

 20 American Petroleum Institute, 1976.

21 American Petroleum Institute, 1986.

C.1.1 PROCEDIMIENTO 1.

El procedimiento 1 para obtener el Poder Calorífico Inferior es el siguiente:

$$P_{C\text{SUPERIOR}} = 8505.4 + 846.81K + 114.92 API + 0.12186 API^2 - 9.9510K API + 91.23 (\%H) \quad (C.1)$$

$$\%H = 26 - 15\delta \quad (C.2)$$

donde,

P_C = Poder Calorífico Superior.

δ = Densidad Relativa a 15°C (peso específico a 60°/60°F).

K = Factor de Caracterización de Watson.

API = Grados API.

H = % en peso de Hidrógeno en el Combustible.

El Poder Calorífico Inferior es obtenido con la siguiente expresión:

$$P_{C\text{INF}} = P_{C\text{SUPER}} - 91.23(\%H) \quad (C.3)$$

donde,

$P_{C\text{INF}}$ = Poder Calorífico Inferior.

C.1.2 PROCEDIMIENTO 2.

El procedimiento 2 para el cálculo del Poder Calorífico Inferior es el que sigue:

La siguiente ecuación es usada para predecir el Poder Calorífico de Fracciones de Petróleo Diesel (Cortes de Diesel en nuestro caso) y Combustibles Sintéticos:

$$PC_{SUPERIOR} = 17672 + 66.6 API - 0.316 API^2 - 0.0014 API^3 \quad (C.4)$$

donde,

PC_{SUP} = Poder Calorífico total a 60 °F.
 API = Grados API.

El Poder Calorífico Inferior es obtenido con la siguiente ecuación:

$$PC_{INF} = 16796 + 54.5 API - 0.217 API^2 - 0.0019 API^3 \quad (C.5)$$

Los dos procedimientos presentados para estimar el Poder Calorífico Inferior de Corrientes de Hidrocarburos tienen una limitante que consiste en que no estiman satisfactoriamente corrientes de vapor, por esta razón una corriente del caso en estudio no fue evaluada y es la corriente 24 que corresponde al Efluente del Vapor, ya que su Gravedad Específica (G_v) es más alta y producirían en las ecuaciones desviaciones no aceptables. sin embargo, esto no afecta a las demás corrientes de Hidrocarburos.

Los resultados obtenidos de estos dos procedimientos para el cálculo del Poder Calorífico Inferior de las corrientes que tienen Cortes de Diesel (NBP) de la sección en estudio se presentan en la Tabla C.1 y los parámetros requeridos para el estimado del Poder Calorífico Inferior.

| TABLA C.1 PODER CALORIFICO DE LAS CORRIENTES DE HIDROCARBUROS. | | | | | | | | | |
|---|------------------------------------|---------------|-----------------|-----------------------------|------------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|
| No. CORR. | DESCRIPCION | GRAV. EBP. Gr | CONST. WATSON K | ρ (g/cm ³) | % H ₂ | PROCEDIMIENTO 1 | | PROCEDIMIENTO 2 | |
| | | | | | | PC (MJ/h) | PC(m) (MJ/h) | PC (MJ/h) | PC(m) (MJ/h) |
| 1 | DIESEL | 39.8 | 12.2 | 0.8 | 13.6 | 6320748 | 6320734 | 6653253 | 6237751 |
| 2 | DIESEL | 39.8 | 12.2 | 0.8 | 13.6 | 6320748 | 6320734 | 6653253 | 6237751 |
| 3 | DIESEL | 39.8 | 12.2 | 0.8 | 13.6 | 6320748 | 6320734 | 6653253 | 6237751 |
| 4 | DIESEL PRECALENTADO | 39.8 | 12.2 | 0.8 | 13.6 | 6320748 | 6320734 | 6653253 | 6237751 |
| 5 | DIESEL PRODUCTO | 40.4 | 12.1 | 0.8 | 13.7 | 1844148 | 1844135 | 1845352 | 1823602 |
| 6 | DIESEL PRODUCTO | 40.4 | 12.1 | 0.8 | 13.7 | 1844148 | 1844135 | 1845352 | 1823602 |
| 7 | DIESEL TRATADO | 39.8 | 12.2 | 0.8 | 13.6 | 6320748 | 6320734 | 6653253 | 6237751 |
| 8 | DIESEL A ALTA PRESION | 39.8 | 12.2 | 0.8 | 13.6 | 6320748 | 6320734 | 6653253 | 6237751 |
| 9 | DIESEL PRECALENTADO | 39.8 | 12.2 | 0.8 | 13.6 | 6320748 | 6320734 | 6653253 | 6237751 |
| 10 | DIESEL PRECALENTADO | 39.8 | 12.2 | 0.8 | 13.6 | 2305446 | 2308432 | 2428715 | 2275185 |
| 11 | DIESEL PRECALENTADO | 39.8 | 12.2 | 0.8 | 13.6 | 4015316 | 4018302 | 4228537 | 3882586 |
| 15 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 111.3 | 13.6 | 0.8 | 17.3 | 2576809 | 2576892 | 2578512 | 2350785 |
| 16 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 111.3 | 13.6 | 0.6 | 17.3 | 2676808 | 2576892 | 2578512 | 2350785 |
| 17 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 111.5 | 13.6 | 0.1 | 25.0 | 4488900 | 4488975 | 4486000 | 4092302 |
| 18 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 111.5 | 13.6 | 0.8 | 17.3 | 4488992 | 4488978 | 4486000 | 4092302 |
| 19 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO A REACCION | 111.5 | 13.6 | 0.6 | 17.3 | 7085520 | 7085503 | 7081533 | 6441896 |
| 20 | EFLUENTE DEL REACTOR | 127.8 | 13.9 | 0.5 | 17.8 | 7489517 | 7489498 | 7012014 | 6296293 |
| 21 | EFLUENTE DEL REACTOR | 127.8 | 13.9 | 0.8 | 17.8 | 7489517 | 7489498 | 7012014 | 6296293 |
| 22 | EFLUENTE DEL REACTOR | 127.8 | 13.9 | 0.5 | 17.8 | 7489517 | 7489498 | 7012014 | 6296293 |
| 23 | EFLUENTE DEL REACTOR | 127.8 | 13.9 | 0.5 | 17.8 | 7489517 | 7489498 | 7012014 | 6296293 |
| 24 | LIQUIDO DEL EFLUENTE | 42.8 | 12.2 | 0.8 | 13.6 | 5505089 | 5505076 | 5811339 | 5444538 |

En la Tabla C.2 y en la Fig. C.1 se presenta la relación que hay entre la Exergia Química y el Poder Calorífico inferior obtenido con los dos procedimientos antes descritos, la relación que hay entre la Exergia Química y el Procedimiento 1 es de 1.113 a 1.152 y con respecto al Procedimiento 2 la relación oscila entre 1.125 a 1.345, observándose que en todas las corrientes la Exergia Química tiene un valor más alto que el que presenta el Poder Calorífico inferior estimado por cualquiera de los Procedimientos presentados; de estos el que proporciona valores más altos es el Procedimiento 1; con esto nos damos cuenta que el comportamiento de la Exergia Química en todas las corrientes presentadas con cortes de Diesel es el correcto, puesto que la Exergia Química es un poco más alta que el Poder Calorífico inferior.

TABLA C.2
RELACION ENTRE LA EXERGIA QUIMICA Y EL PODER CALORIFICO INFERIOR ESTIMADO PARA CORRIENTES CON CORTES DE DIESEL.

| No. CORR. | DESCRIPCION | EXERGIA QUIMICA (MJ/h) | PROC. 1 PC(Inf) (MJ/h) | PROC. 2 PC(Inf) (MJ/h) |
|-----------|------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | DIESEL | 7183298 | 6320734 | 6237751 |
| 2 | DIESEL | 7183298 | 6320734 | 6237751 |
| 3 | DIESEL | 7183298 | 6320734 | 6237751 |
| 4 | DIESEL PRECALENTADO | 7183298 | 6320734 | 6237751 |
| 5 | DIESEL PRODUCTO | 2075784 | 1844135 | 1823602 |
| 6 | DIESEL PRODUCTO | 2075784 | 1844135 | 1823602 |
| 7 | DIESEL TRATADO | 7183298 | 6320734 | 6237751 |
| 8 | DIESEL A ALTA PRESION | 7183298 | 6320734 | 6237751 |
| 9 | DIESEL PRECALENTADO | 7183298 | 6320734 | 6237751 |
| 10 | DIESEL PRECALENTADO | 2820045 | 2305432 | 2275185 |
| 11 | DIESEL PRECALENTADO | 4963253 | 4015302 | 3862586 |
| 12 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 2968167 | 2576592 | 2350785 |
| 13 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 2968167 | 2576592 | 2350785 |
| 14 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 5171386 | 4488878 | 4082302 |
| 15 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO | 5171386 | 4488878 | 4082302 |
| 16 | MEZCLA DIESEL/HIDROGENO A REACCION | 9139119 | 7085503 | 6441956 |
| 17 | EFLUENTE DEL REACTOR | 8488481 | 7488480 | 6285293 |
| 18 | EFLUENTE DEL REACTOR | 8488481 | 7488480 | 6285293 |
| 19 | EFLUENTE DEL REACTOR | 8488481 | 7488480 | 6285293 |
| 20 | EFLUENTE DEL REACTOR | 8488481 | 7488480 | 6285293 |
| 21 | LIVIDO DEL EFLUENTE | 6127319 | 5505076 | 5444539 |

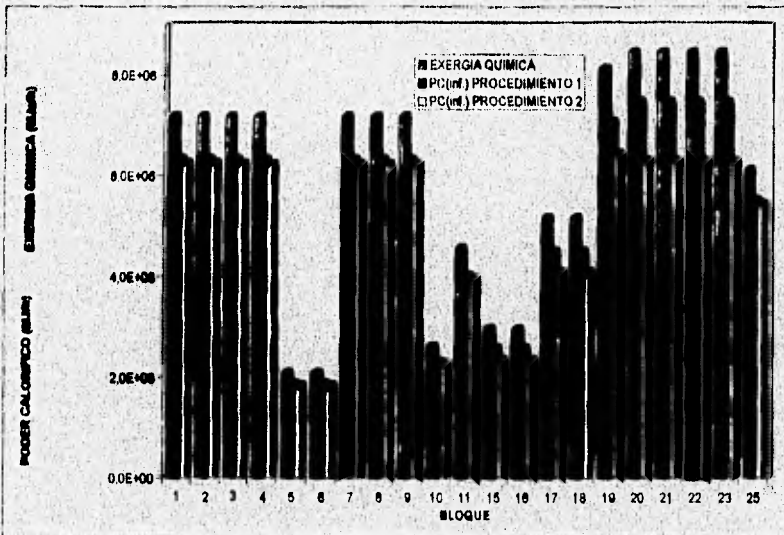


FIGURA C.1 COMPARACION ENTRE EL PODER CALORIFICO INFERIOR LA Y EXERGIA QUIMICA EN LAS CORRIENTES CON CORTES DE DIESEL.

PROCESOS DE COMBUSTION.¹¹

D.1 IRREVERSIBILIDAD DE UN PROCESO DE COMBUSTION ADIABATICA.

Los Procesos de Combustión son generalmente acompañados de una transferencia de calor. La reacción química y la transferencia de calor son procesos irreversibles, así mismo, la fricción y mezcla del fluido también son usualmente otras formas de irreversibilidad presente. En principio es imposible evaluar en este caso que parte de la irreversibilidad total es debido a alguna causa en particular. Los procesos de combustión pueden ser examinados, asumiendo que estos se llevan a cabo bajo condiciones adiabáticas y que las irreversibilidades debido a fricción y mezcla son insignificantes. La Fig. D.2 ilustra un proceso de combustión isobárico y adiabático, correspondiente al sistema abierto mostrado en Fig. D.1 en coordenadas T-S. Se asume que los reactivos entran a la cámara de combustión estén a las condiciones ambientales de presión y temperatura, denotado como R_0 . Usando el balance de energía, la irreversibilidad de este proceso es:

$$I = Ex_{R0} - Ex_{R2} \quad (D.1)$$

¹¹ Etkin, T. A. 1988.

¹² Ghore, B., Octubre 1988, pp. 48-65.

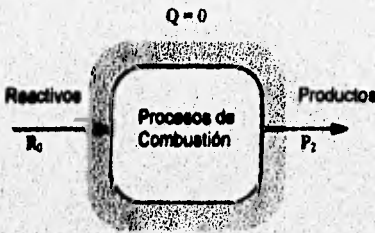


FIGURA D.1 CAMARA DE COMBUSTION ADIABATICA.

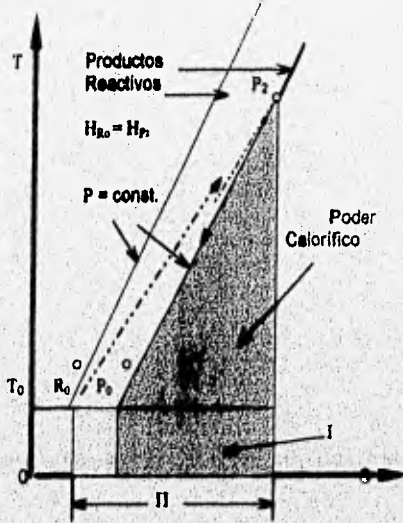


FIGURA D.2 IRREVERSIBILIDAD EN UN PROCESO DE COMBUSTION ADIABATICO E ISOBARICO.

Alternativamente usando la relación de Gouy-Stodola, con $Q = 0$:

$$I = T_0 \Pi = T_0 (S_{P2} - S_{R0}) \quad (D.2)$$

El cambio de entropía ($S_{P2} - S_{R0}$), es mucho más grande que la diferencia de entropía entre los productos y los reactivos ($S_{P0} - S_{R0}$), a T_0 , los cuales corresponden a el proceso adiabático. La Ec. D.2 es interpretada gráficamente en la Fig. D.2 donde I esta dada como una área rectangular.

El área sombreada debajo de la isobara entre los estados P_2 y P_0 representa el poder calorífico del combustible. La irreversibilidad inherente en el proceso de combustión adiabática corresponde a una proporción grande de la exergía original del combustible. Para reducir esta irreversibilidad se requiere una reducción en el incremento de la entropía (producción entropica), Π , la cual esta siempre asociada con un aumento en la temperatura máxima de los productos.

Considerando tres modos de lograr esto, tenemos:

1. La combustión isocórica^a involucra cambiar el carácter del proceso. Las isocóras sobre un diagrama T-S son más inclinadas que las isobáras, para un valor calorífico dado, el aumento de entropía, Π , será menor y la temperatura final de los productos, T_{P2} , será más grande que en un proceso isobárico.

2. El enriquecimiento de oxígeno de los reactantes reducen la dilución de N_2 y así también reducen la capacidad de calor de los reactantes y productos. Esto conduce a una reducción en Π , el C_p y un aumento en T_{P2} . Aunque la reducción de la irreversibilidad producida por el enriquecimiento de oxígeno es mayor que la exergía del oxígeno usado, este método se considera usualmente económico solo cuando hay la necesidad de tener una temperatura de llama más alta, también favorece el uso del oxígeno enriquecido.

3. El precalentamiento de los reactantes es el modo más común de reducir la irreversibilidad de un proceso combustión. El precalentamiento de los reactantes es usualmente conseguido por medio de los mismos productos de combustión, después de que estos han ejecutado su deber de calefacción principal y antes de ser descargados a la atmósfera. La Fig. D.3 demuestra el efecto de precalentar en la irreversibilidad del proceso, la área sombreada debajo de la isobara entre R_0 y R_1 representa la transferencia de calor a los reactantes y el consiguiente aumento en su entalpia. Así la entalpia final de los productos podría también ser mayor a esta cantidad. El área sombreada bajo la isobara entre P_2 y P_2' es el mismo que la mencionada anteriormente. Sin embargo como estas áreas son diferentes en altura, la producción de entropía, Π' , para un proceso con precalentamiento de reactantes será menor que para el mismo proceso sin precalentamiento, Π .

D.2 OTRAS FORMAS DE IRREVERSIBILIDAD EN LA COMBUSTION.

En adición a la irreversibilidad inherente en los procesos de combustión, otras causas importantes de irreversibilidad incluyen:

Pérdidas de Calor. Porque de las altas temperaturas involucradas en un proceso de combustión, hay algunas pérdidas inevitables de calor. Esta forma de irreversibilidad puede ser evaluada aproximadamente de la siguiente manera:

$$\dot{I} = Q_0[(T_m - T_0) / T_m] \tag{D.3}$$

donde T_m es la temperatura principal del proceso de combustión, y Q_0 es el calor transferido al medio ambiente.

^a volumen constante.

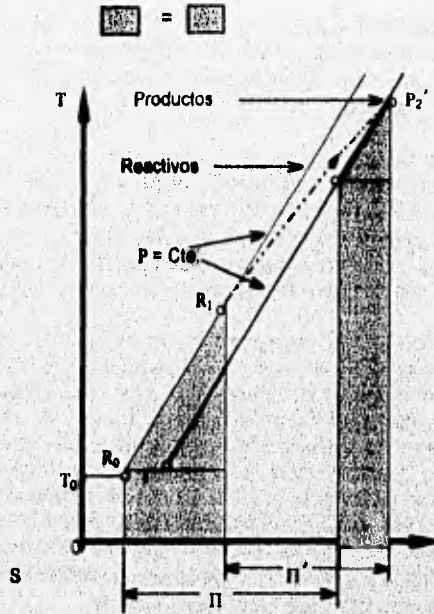


FIGURA D.3 EFECTO DEL PRECALENTAMIENTO DE LOS REACTIVOS EN LA IRREVERSIBILIDAD EN UN PROCESO DE COMBUSTIÓN ADIABÁTICO E ISOBÁRICO.

Combustión incompleta: Esta forma de irreversibilidad proviene de las pérdidas de las pequeñas partículas de combustible sólido a través de la parrilla del horno desde donde son eventualmente removidas con cenizas. Si la pérdida de masa de combustible es m y la exergía específica del combustible ϵ , la irreversibilidad será:

$$I = m \epsilon \quad (D.4)$$

Pérdidas de combustible en la chimenea. Estas son igual a la exergía de los gases descargados por la chimenea a la atmósfera. Los gases en la chimenea se componen principalmente de sustancias comunes en el medio ambiente tales como, hollín, CO_2 , NO , SO_2 y más raramente, CH_4 e H_2 . Una vez que la composición, la presión y la temperatura de los gases de la chimenea son determinadas, la exergía de tal mezcla, Ex_G , puede ser calculada.

Por lo tanto:

$$I = Ex_G \quad (D.5)$$

Nótese que Ex_G incluye las siguientes contribuciones:

- Exergía Química: tanto en exergía reaccionan debido a los componentes sin reaccionar (sin quemar), es decir, el hollín, el CO_2 , etc., como exergía concentracional debido a la diferencia de composición entre los productos de combustión y el medio ambiente (principalmente la atmósfera).
- Así mismo de exergía física: tanto en exergía térmica debido a la diferencia de temperatura entre la corriente y el medio ambiente como posiblemente en exergía mecánica debido a una diferencia de presiones.
- Y también posiblemente exergía cinética, debido a su velocidad.

D.3 PRECALENTAMIENTO DE AIRE.

Los Calentadores A Fuego Directo (CAFD^{*}) representan el mayor medio de calentamiento de que se dispone en refinerías y plantas petroquímicas; se utilizan siempre que los niveles de temperatura deseados en una corriente de proceso son demasiado elevados como para utilizar cambiadores de calor convencionales. En refinerías, por ejemplo, la proporción de calor transferido que representa el uso de CAFD, es del 70%.

Al mismo tiempo, es en los CAFD en donde se presentan la mayores pérdidas de energía del sector industrial de nuestra economía; esto se debe a la gran cantidad de energía de alta calidad que está involucrada en los procesos de combustión.

En términos generales, ha sido y sigue siendo válido el diseñar estos equipos para reducir los consumos de combustible. A partir de la crisis energética de 1973, se hizo patente la necesidad de aprovechar al máximo la energía proveniente de los hidrocarburos y diversificar las fuentes energéticas.

El mecanismo principal de transferencia de calor en un CAFD, es la radiación producida por la combustión de hidrocarburos; y justamente el consumo de hidrocarburos el que se pretende reducir mediante el precalentamiento del aire que se utiliza para su combustión.

Ahora bien, el primer mecanismo que se implementó para ahorrar energía en CAFD, fue la inclusión de una zona de convección para aprovechar el calor residual de los gases de combustión. Esto permitió que la eficiencia térmica de los equipos a fuego directo, entendida como el cociente entre el calor absorbido y el calor liberado por el combustible, ascendiera de un 50 o 60% a un 75 u 80%. Sin embargo, con este mecanismo aún no se aprovechaba la energía de forma adecuada, por lo que generalmente, se ha agregado un Sistema de Precalentamiento de Aire (SIPA) en calderas y hornos de proceso, que permite que la eficiencia térmica ascienda a un 90%.

* CALENTADORES A FUEGO DIRECTO.

Cuando se efectúa el precalentamiento de aire y disminuye la temperatura de gases de combustión, se tienen las siguientes limitaciones:

- Corrosión. Se refiere principalmente a la corrosión por azufre cuando la temperatura es demasiado baja.
- Tiro. Se reduce el efecto de tiro puesto que se adiciona cierta caída de presión a la circulación del gas. Los ductos deben contar con ventiladores de tiro forzado e inducido.
- Contaminación. Debe verificarse la altura de la chimenea para considerar la menor temperatura de gases.
- Combinaciones de operación. el agrupamiento de calentadores con un solo sistema de precalentamiento debe considerar las diferentes combinaciones de operación normal y paros.
- Precalentamiento primario de aire. Por razones económicas, es mejor que este precalentamiento se haga con energía de bajo valor.

Consecuentemente, la cuestión más importante es establecer la temperatura mínima de gases de combustión. Teóricamente el punto de rocío del agua es de 50°C y la presencia de cantidades de óxidos de azufre, aun en baja proporción, eleva considerablemente el punto de rocío por propiedades coligativas. Generalmente el punto de rocío se encuentra entre 110°C y 140°C , pero con combustibles de alto contenido de azufre (hasta 5% en el combustible), puede incrementarse hasta 150°C ; por lo que es conveniente utilizar gas combustible desulfurado. Para restringir los problemas de corrosión puede utilizarse una temperatura mínima de 170°C y emplear un precalentador primario de vapor cuando se opera con combustibles con alto contenido de azufre.

Otra limitación importante es la temperatura máxima de entrada del aire precalentado a los quemadores. Para quemadores pequeños de materiales convencionales, la temperatura máxima del aire es de 150°C ; sin embargo, para quemadores con suministro de aire independiente a los registradores, la temperatura máxima del aire puede ser de 300°C .

SIMULACION DE BOMBAS.¹⁶

D.1 ANALISIS ENERGETICO EN LAS BOMBAS BO-101 Y BO-102.

En este apéndice se presenta la simulación de las bombas BO-101 y BO-102 mediante el Sistema Avanzado para Ingeniería de Procesos (ASPEN).

Debido a que el Simulador de Procesos (SIMPROC) no contiene un módulo para la simulación de bombas, el estimado de éstas se hizo determinando las propiedades del fluido a la entrada y salida, utilizando el módulo de equilibrio de fases en ambos puntos, sin embargo, mediante este procedimiento el comportamiento del proceso de compresión es diabático ($calor = 0$). Considerar diabático el proceso de bombeo trae como consecuencia algunas incongruencias en el análisis energético, lo que hace necesario utilizar un simulador alternativo que considere este proceso adiabático.

La compresión de un líquido dentro de una bomba puede ser tratado como un proceso adiabático, tal como lo presenta Szargut¹⁶ en la siguiente ecuación para el consumo total de trabajo de flecha:

$$W_f = \frac{v(P_1 - P_2)}{\eta_m \eta_i} \quad (E.1)$$

donde:

- $(P_1 - P_2)$ = La diferencia de presiones en la bomba.
- v = El volumen específico del fluido (Diesel).

¹⁶ Szargut, A., Morris, R. G., Stewart, F. R.; 1988.

- η_m = La eficiencia mecánica de la bomba.
 η_c = La eficiencia de compresión del fluido.

A continuación en la Tabla E.1 se presenta un análisis comparativo para la Bomba BO-102 usando los Simuladores **SIMPROC** y **ASPEN** y la ecuación E.1.

| TABLA E.1 ANÁLISIS COMPARATIVO PARA LA BOMBA BO-102. | | | |
|---|-------------|-------------|------------|
| Tipo de Proceso | ADIABÁTICO | | DIABÁTICO |
| | Ec. Szargut | SIMULADORES | |
| Forma de cálculo | | ASPEN | SIMPROC |
| Trabajo de Flecha Neto GJ/h | 142.56 | 142.59 | No reporte |
| ΔH GJ/h | --- | 142.59 | 82.8 |

Bajo la restricción de Proceso adiabático el valor del trabajo neto debe de corresponder al del ΔH entre los dos puntos del proceso, esto es:

$$Q - W = (\Delta H + \Delta E_p + \Delta E_k) m$$

0 0 0
 Proceso $z \rightarrow 0$ $u \rightarrow 0$
 adiabático

El simulador **ASPEN** cumple con esta restricción y da un valor muy similar para el trabajo comparado con el calculado con la Ec. E.1.

Aunque **SIMPROC** no reporta el valor de Trabajo de Flecha Neto necesariamente es el mismo al calculado mediante la ecuación de Szargut ya que son las mismas condiciones, independientemente de que $Q = 0$ ó $Q \neq 0$.

Por lo tanto, para el caso de **SIMPROC** donde existe una transferencia de calor, este puede ser calculado fácilmente mediante:

$$Q = (\Delta H) m + W$$

sustituyendo valores,

$$Q = 82.8 - 142.56 = -60.36 \text{ GJ/h}$$

Esta cantidad de calor además de ser muy grande no es considerado por SIMPROC para el incremento de la entalpia y por consiguiente para el incremento de exergia, por esta razón se dan algunas incongruencias en el análisis exérgico.

Por otra parte, ASPEN considera este calor, como el calor de fricción hidráulica, el cual es absorbido por el líquido durante el proceso adiabático y este provoca un incremento en la temperatura final del líquido.

En seguida se presentan algunas ecuaciones para calcular dicho calor y el cambio de exergia (ΔEx) para un proceso adiabático.

El incremento de exergia del líquido puede ser determinado por la ecuación que presenta Szargut a continuación:

$$\Delta Ex = v(P_1 - P_2) + q_f \left(\frac{T_m - T_0}{T_m} \right) \quad (E.2)$$

donde:

- q_f = El calor por fricción absorbido por el líquido por unidad de masa.
- T_m = La temperatura media del líquido dentro de la bomba.
- T_0 = La temperatura del medio ambiente.

El calor por fricción hidráulica puede ser determinado de la diferencia entre el trabajo real hecho por la bomba y el trabajo teórico requerido para producir algún incremento en la presión del fluido:

$$q_f = v(P_1 - P_2) \left(\frac{1}{h_l} - 1 \right) \quad (E.3)$$

Asumiendo que el calor por fricción hidráulica sólo es absorbido por el líquido. Sustituyendo en la Ec. E.2 la Ec. E.3 tenemos:

$$\Delta Ex = v(P_1 - P_2) \left(1 + \frac{T_m - T_0}{T_m} \left(\frac{1}{h_l} - 1 \right) \right) \quad (E.4)$$

El segundo término de la Ec. E.4 representa el cambio isobárico ($P = cte.$) de exergia, resultado de la absorción del calor por fricción dentro de la bomba.

Sustituyendo valores en la Ec. E.3

$$q_f = 32.5 \text{ GJ/h}$$

y sustituyendo el valor obtenido de q_f en la Ec. E.4

$$\Delta Ex = 115.7 \text{ GJ/h}$$

En la siguiente Tabla se presenta los valores obtenidos para el incremento de exergia:

| TABLA E.3 INCREMENTO DE EXERGIA | | | |
|------------------------------------|-----------|--------------|---------|
| Tipo de Proceso | ADIBÁTICO | DIABÁTICO | |
| Forma de cálculo | Ec. E.4 | SIMULACIONES | |
| | | ASPEN | SIMPROC |
| Incremento de Exergia (GJ/h) | 115.7 | 116.38 | 111.15 |

Como se puede observar el valor de **ASPEN** es similar al valor calculado con la Ec. E.4, la diferencia entre estos y el valor que reporta **SIMPROC** es debido a que este no considera el cambio por aumento de temperatura.

Este análisis aplica para el caso de la bomba **BO -101**.

A continuación se presenta las simulaciones desarrolladas por **ASPEN** para ambas bombas y las respectivas propiedades termodinámicas para el fluido, tanto para las condiciones del proceso de compresión como para las condiciones de estado muerto ($T_0 = 25^\circ\text{C}$ y $P_0 = 11.3 \text{ psia}$).

ASPEN PLUS VER: PC-DOS REL: 8.5-4 INST: unam-pc 02/14/95 PAGE 5
 CONDICIONES DE ESTADO MUERTO
 STREAM SECTION

A B
 STREAM ID
 FROM: --- BOMBA
 TO : BOMBA --- CONDICIONES DE ESTADO MUERTO

SUBSTREAM: MIXED
 PHASE: LIQUID LIQUID
 COMPONENTS: LBMOL/HR

| | | |
|--------|----------|----------|
| NBP195 | 8.9881 | 8.9881 |
| NBP197 | 14.5193 | 14.5193 |
| NBP214 | 56.4178 | 56.4178 |
| NBP215 | 20.1887 | 20.1887 |
| NBP239 | 51.3015 | 51.3015 |
| NBP240 | 21.5715 | 21.5715 |
| NBP261 | 120.0261 | 120.0261 |
| NBP264 | 61.8107 | 61.8107 |
| NBP287 | 43.9727 | 43.9727 |
| NBP290 | 128.3229 | 128.3229 |
| NBP311 | 464.3408 | 464.3408 |
| NBP314 | 72.7347 | 72.7347 |
| NBP335 | 158.7442 | 158.7442 |
| NBP361 | 67.7567 | 67.7567 |
| NBP362 | 11.6154 | 11.6154 |
| NBP384 | 63.4700 | 63.4700 |
| NBP386 | 17.0083 | 17.0083 |

TOTAL FLOW:
 LBMOL/HR 1382.7900 1382.7900
 LB/HR 3.2027+05 3.2027+05
 CUFT/HR 7936.8019 7932.8176

STATE VARIABLES:
 TEMP F 77.0000 77.4082
 PRES PSI 11.3000 105.4500
 VFRAC 0.0 0.0
 LFRAC 1.0000 1.0000
 SFRAC 0.0 0.0

ENTHALPY:
 BTU/LBMOL -3.1597+04 -3.1435+04
 BTU/LB -136.4208 -135.7200
 BTU/HR -4.3692+07 -4.3468+07

ENTROPY:
 BTU/LBMOL-R -30.2405 -30.1048
 BTU/LB-R -0.1305 -0.1299

DENSITY:
 LBMOL/CUFT 0.1742 0.1743
 LB/CUFT 40.3529 40.3732
 AVG MW 231.6141 231.6141

MIXED SUBSTREAM PROPERTIES:

*** ALL PHASES ***
 AVAILMX BTU/LBMOL -1.5378+04 -1.5278+04

ASPEN PLUS VER: PC-DOS REL: 8.5-4 INST: unam-pc 12/06/95 PAGE 5
 BOMBA BO-101 A/B @ T Y P DE OPERACION
 STREAM SECTION

A B
 STREAM ID A B
 FROM : --- BOMBA
 TO : BOMBA ---

SUBSTREAM: MIXED
 PHASE: LIQUID LIQUID
 COMPONENTS: LBMOL/HR

| | | |
|--------|----------|----------|
| NBP195 | 8.9881 | 8.9881 |
| NBP197 | 14.5193 | 14.5193 |
| NBP214 | 56.4178 | 56.4178 |
| NBP215 | 20.1887 | 20.1887 |
| NBP239 | 51.3015 | 51.3015 |
| NBP240 | 21.5715 | 21.5715 |
| NBP261 | 120.0261 | 120.0261 |
| NBP264 | 61.8107 | 61.8107 |
| NBP287 | 43.9727 | 43.9727 |
| NBP290 | 128.3229 | 128.3229 |
| NBP311 | 464.3408 | 464.3408 |
| NBP314 | 72.7347 | 72.7347 |
| NBP335 | 158.7442 | 158.7442 |
| NBP361 | 67.7567 | 67.7567 |
| NBP362 | 11.6154 | 11.6154 |
| NBP384 | 63.4700 | 63.4700 |
| NBP386 | 17.0083 | 17.0083 |

TOTAL FLOW:
 LBMOL/HR 1382.7900 1382.7900
 LB/HR 3.2027+05 3.2027+05
 CUFT/HR 8342.1445 8249.9652

STATE VARIABLES:
 TEMP F 240.0000 244.6603
 PRES PSI 37.1200 1026.0500
 VFRAC 0.0 0.0
 LFRAC 1.0000 1.0000
 SFRAC 0.0 0.0

ENTHALPY:
 BTU/LBMOL -1.2506+04 -1.1078+04
 BTU/LB -53.9936 -47.8308
 BTU/HR -1.7293+07 -1.5319+07

ENTROPY:
 BTU/LBMOL-R 0.6870 1.1567
 BTU/LB-R 2.9665-03 4.9942-03

DENSITY:
 LBMOL/CUFT 0.1657 0.1676
 LB/CUFT 38.3922 38.8212
 AVG MW 231.6141 231.6141

MIXED SUBSTREAM PROPERTIES:

*** ALL PHASES ***

AVAILMX BTU/LBMOL -1.2874+04 -1.1699+04
 GMX BTU/LBMOL -1.2966+04 -1.1893+04

ASPEN PLUS VER: PC-DOS REL: 8.5-4 INST: unam-pc 02/14/95 PAGE 5
 BOMBA BO-102 A/B @ T Y P DE OPERACION
 STREAM SECTION

A B
 STREAM ID A B
 FROM: --- BOMBA
 TO: BOMBA ---

SUBSTREAM: MIXED

PHASE: LIQUID LIQUID

COMPONENTS: LBMOL/HR

| | | |
|--------|----------|----------|
| NBP195 | 8.9881 | 8.9881 |
| NBP197 | 14.5193 | 14.5193 |
| NBP214 | 56.4178 | 56.4178 |
| NBP215 | 20.1887 | 20.1887 |
| NBP239 | 51.3015 | 51.3015 |
| NBP240 | 21.5715 | 21.5715 |
| NBP261 | 120.0261 | 120.0261 |
| NBP264 | 61.8107 | 61.8107 |
| NBP287 | 43.9727 | 43.9727 |
| NBP290 | 128.3229 | 128.3229 |
| NBP311 | 464.3408 | 464.3408 |
| NBP314 | 72.7347 | 72.7347 |
| NBP335 | 158.7442 | 158.7442 |
| NBP361 | 67.7567 | 67.7567 |
| NBP362 | 11.6154 | 11.6154 |
| NBP384 | 63.4700 | 63.4700 |
| NBP386 | 17.0083 | 17.0083 |

TOTAL FLOW:

| | | |
|----------|-----------|-----------|
| LBMOL/HR | 1382.7900 | 1382.7900 |
| LB/HR | 3.2027+05 | 3.2027+05 |
| CUFT/HR | 8199.7099 | 8194.2328 |

STATE VARIABLES:

| | | |
|----------|----------|----------|
| TEMP F | 190.0000 | 190.3179 |
| PRES PSI | 25.2000 | 94.1500 |
| VFRAC | 0.0 | 0.0 |
| LFRAC | 1.0000 | 1.0000 |
| SFRAC | 0.0 | 0.0 |

ENTHALPY:

| | | |
|-----------|------------|------------|
| BTU/LBMOL | -1.8705+04 | -1.8607+04 |
| BTU/LB | -80.7595 | -80.3364 |
| BTU/HR | -2.5865+07 | -2.5730+07 |

ENTROPY:

| | | |
|-------------|------------|------------|
| BTU/LBMOL-R | -8.4834 | -8.4491 |
| BTU/LB-R | -3.6628-02 | -3.6479-02 |

DENSITY:

| | | |
|------------|----------|----------|
| LBMOL/CUFT | 0.1686 | 0.1687 |
| LB/CUFT | 39.0591 | 39.0832 |
| AVG MW | 231.6141 | 231.6141 |

MIXED SUBSTREAM PROPERTIES:

*** ALL PHASES ***

| | | |
|-------------------|------------|------------|
| AVAILMX BTU/LBMOL | -1.4152+04 | -1.4073+04 |
| GMCX BTU/LBMOL | -1.3194+04 | -1.3115+04 |

BIBLIOGRAFIA.

REFERENCIAS:

- 1.- Himmelblau D. M., "Principios y Cálculos Básicos de la Ingeniería Química", 7a Edición C.E.C.S.A., México, 1982.
- 2.- Rivero, R., "Innovaciones Tecnológicas en la Administración de la Energía", Reunión Regional sobre Uso y Ahorro de Energía. 50 Aniversario de PEMEX, Petróleos Mexicanos, Tampico, México. Julio 1988.
- 3.- J. M. Smith & H. C. Van Ness; "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química"; 4a. Edición, Ed. McGraw-Hill, México, 1990.
- 4.- Van Wylen, G. J., Sonntag, R. E., "Fundamentos de Termodinámica", 13a Edición Limusa, México, 1988.
- 5.- Kotas, T. J.; "The Exergy Method of Thermal Plant Analysis", Butterworths, London 1985.
- 6.- Rivero, R., Anaya, A., "El Método de Exergia Sistemas Energéticos Económicos y Eficientes", en Aplicaciones Factibles de Conservación y Ahorro de Energía en Fase de Proyecto, M. Bojórquez, Editor, PEMEX, México 1988, pp. 57-72.
- 7.- Rivero, R., Montero, G., Pulido, R., "Terminología para la Aplicación del Método de Exergia", Revista del IMQ, Año XXXII, Vol. 17, Septiembre-Octubre 1990, pp. 7-11.

- 8.- Rivero, R., "Análisis Exergoeconómico de Procesos", Revista del IMIQ, (ISSN: 0188-7319) Año XXXVI, Vol. 7-8. Julio-Agosto 1995 pp. 19-24.
- 9.- Rivero, R., "Análisis Exérgico de una Torre de Destilación Atmosférica de Crudo", Revista del IMIQ, Año XXIII, Convención Nacional, Acapulco, 1988, pp. 23-32.
- 10.- Anaya, A., Rivero, R., "Aplicación del Análisis Exérgico para la Optimización del uso de la Energía en Plantas Industriales", Revista del IMIQ, Año XXX, Vol. 11, Septiembre-Octubre 1989, pp. 11-18.
- 11.- Rivero, R., Gonzalez, G. V., Garcia, V. M., Pulido, R., Escarcega, C., "Exergy Analysis of a Crude Oil Atmospheric Distillation Unit", in Thermodynamic Analysis and Improvement of Energy Systems, R.X.Cai & M.J. Moran, Editors, International Academic Publishers- Pergamon Press, Beijing 1989, pp. 506-511.
- 12.- Coulson, J. M., Richardson, J. F., "Ingeniería Química", Tomo III, Reverté S. A., Barcelona, 1984.
- 13.- Felder, R. M., Rousseau, R. W., "Principios Básicos de los Procesos Químicos", El Manual Moderno S. A. de C. V., México, 1981.
- 14.- Perry, R. H.; Green D. W., "Manual del Ingeniero Químico"; 6a Edición Mc Graw-Hill, México, 1992.
- 15.- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids", 4a Edición, Mc Graw-Hill, New York, 1987.
- 16.- Szargut, J., Morris, D. R., Steward, F. R.; "Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes", Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1988.
- 17.- Rivero, R., Hernandez, R., "Exergoeconomic Analysis of a Refinery's Utilities Plant", in Second Law Analysis of Energy Systems, Towards the 21st Century, E. Sciubba & M.J. Moran Editors, Centro Internazionale di Ricerca e Calcolo Universitario Scientifico-American Society of Mechanical Engineers Roma, 1995, pp 325-334.
- 18.- Rivero, R., "Sistemas de Precalentamiento de Aire en Calentadores a Fuego Directo", Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, Vol. XVIII, No 4, Octubre 1986, pp. 46-65.
- 19.- Rodriguez, L. "Calculation of Available Energy Quantities", in Thermodynamics: Second Law, R. A. Gaggioli, Editor, ACS Symposium Series 122, American Chemical Society, Washington 1980, pp. 39-59.
- 20.- American Petroleum Institute, "Technical Data Book -Petroleum Refining-" Vol III, U.S.A., 1976.
- 21.- American Petroleum Institute, "Technical Data Book -Petroleum Refining-" Vol. III, U.S.A., 1983.

- 22.- Nelson, W. L., "Petroleum Refinery Engineering", Fourth Edition, Mc Graw Hill, New York, 1987.
- 23.- Rivero, R., Coordinador Técnico, "Optimización Energética de las Instalaciones Existentes en la Refinería de Tula, Hidalgo, Utilizando el Método de Exergía", Reporte Final del Proyecto E-227, Tomo I: Fundamentos, IMP, México 1988.

BIBLIOGRAFIA ADICIONAL:

- Tsatsaronis, G., "Thermoeconomic Analysis of a Gasification Combined Cycle Power Plant", Electric Power Research Institute, Report No. AP-4734, August 1986, Palo alto, USA.
- Tsatsaronis, G. Winhold; "Thermoeconomic Anlyale of Power Plant", Electric Power Research Institute, Report No. AP-3651, August 1984, Palo alto, USA.
- Fast, J.D.; "Entropy", Holland, Phillips Technical Library.
- Bejan, Adrian; "Entropy Generation Through Heat and Fluid Flow"; John Wiley and Sons, New York, USA.
- Evans R. B.; "Exergetic Functional Analysis for Process Design and Synthesis"; AIChE-National Meeting, Detroit, USA, August, 1981.
- Fratzscher W.; "Exergetical Efficiency"; B. W.K., 1981, Vol. 13, No. 11, 1981.
- Kotas T.J.; "Exergy Criteria of Performance for Thermal Plant"; int. J. Heat and Fluid Flow, 1980.
- Linnhoff B. And Carpenter K.J.; "Energy Conservation by Exergy Analysis, the Quick and Simple Way"; Proceedings of Second World Congress Of Chemical Engineering Montreal, Canada, October 1981, Vol. II, pp. 248-256.
- Sander, J. S., "Termodinámica para Químicos e Ingenieros Químicos", Interamericana S. A. de C. V., México, 1981.
- Zemansky, M. W., Dittman, R. H., "Calor y Termodinámica", 6a Edición, McGraw-Hill, México, 1984.



Jorge Tamayo Ochoa es Ingeniero Químico, Ing. B de Proceso, Bufete Industrial, Moras 850, Col. del Valle. Antes trabajo en el IMP en el Depto. de Ing. de Sistemas por 2 años, trabajando en un Proyecto de Hidrosulfuración de Diesel. Es egresado de la Facultad de Estudios Superiores "Zaragoza". Su Tesis "Análisis Exérgico de la Sección de Carga de una Planta Hidrosulfuradora de Diesel Pesado", fue dirigida por el Dr. Ricardo Rivero Rodríguez, En Bufete Industrial ha trabajado en Sistemas de Protección ContraIncendio para una Planta de Amoníaco-Urea, así como en el Proyecto Negro de Humo.



Salvador Lopez Huiltrón es Ingeniero Químico, egresado de la Facultad de Estudios Superiores "Zaragoza". Su Tesis "Análisis Exérgico de la Sección de Carga de una Planta Hidrosulfuradora de Diesel Pesado", fue dirigida por el Dr. Ricardo Rivero Rodríguez. Actualmente es Ingeniero de Proceso en la firma de Ingeniería de Bufete Industrial, Moras 850, Col. del Valle. En esta empresa ha participado en dos Proyectos de Plantas Hidrosulfuradoras y en una Planta de Amoníaco-Urea. anteriormente laboro en el Instituto Mexicano del Petróleo donde también participo en un Proyecto de Hidrosulfuración de Diesel.