

01149  
49



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**Facultad de Ingeniería  
División de Estudios de Posgrado**

**Aplicación del Ciclo de Kalina  
al Proceso de Destilación del Petróleo**

**TESIS**

Que para obtener el grado de:  
**Maestro en Ingeniería**  
( **Mécanica - Termofluidos** )

Presenta:  
**Ing. Adrián Vidal Santo**

**Director**

**Co-Director**

**Dr. Ricardo Rivero Rodríguez**

**Dr. Jaime G. Cervantes de Gortari**

**México, D.F.**

**Septiembre de 2002**

**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.



PROGRAMA DE POSGRADO EN INGENIERÍA

RECIBI COPIA DE TESIS DESARROLLADA POR EL ALUMNO: ADRIAN VIDAL SANTO.

PARA PRESENTAR EXAMEN DE GRADO DE MAESTRIA EN INGENIERIA EN EL CAMPO DEL CONOCIMIENTO INGENIERIA MECANICA.

JURADO

	FIRMA	FECHA
PRESIDENTE: DR. JAIME CERVANTES DE GORTARI	<i>[Signature]</i>	12/07/02
VOCAL: DR. RICARDO RIVERO RODRIGUEZ	<i>[Signature]</i>	9 VII 2002
SECRETARIO: DR. WILFRIDO RIVERA GOMEZ FRANCO	<i>[Signature]</i>	5/9/200-
SUPLENTE: DR. ROBERTO BEST BROWN	<i>[Signature]</i>	9/08/02
SUPLENTE: DR. ALEJANDRO LARA MARQUEZ	<i>[Signature]</i>	10/VII/02

APROBACION DEL TRABAJO DE TESIS POR EL DEPARTAMENTO \_\_\_\_\_

*[Signature]*  
ING. MECHANICA 12/7/02

BJS\*jac.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

# *Dedicatoria*

A mi madre, Maria E. Santo Aguilar

Por el gran cariño, el apoyo y la confianza que siempre me ha brindado.

A mis hermanas, Araceli y Norma

Porque han sido grandes amigas, cariñosas y pacientes conmigo.

A mis sobrinas Sully y Caro.

Porque le dan una chispa de alegría a mi vida.

A mi tío, Ricardo Vidal

Por todo su apoyo y confianza.

A mi querida abuelita, Josefina Aguilar Hernández (†)

Por tanto amor que supo brindarme, aún en sus últimos días.

Y a todas las amables y bellas personas que me han brindado amor, cariño y amistad en esta difícil etapa de estudiante.

# *Agradecimientos*

Al Dr. Jaime G. Cervantes de Gortari por haber sido mi profesor y co-director de tesis y por haberme transmitido parte de su conocimiento y experiencia.

Al Dr. Ricardo Rivero Rodríguez por su apoyo, por haber sido mi profesor y director de tesis.

Al Ing. Eduardo H. Buendía, por su amistad y sobre todo por el conocimiento que supo trasmitirme en las áreas de Plantas Termoeléctricas y Cogeneración.

A mis compañeros:

M.I. Carlos Pineda Catalán

M.I. Leodegario Monroy Vargas

M.C. Consuelo C. Rendón Caravantes

Por contribuir con sus conocimientos, consejos y sugerencias en el desarrollo de la tesis.

A todos mis compañeros y amigos, cuyos nombres no incluiré por temor a olvidar el nombre de alguno.

Muy especialmente al Dr. Christopher L. Heard por compartir parte de su experiencia conmigo, por sus consejos, sugerencias y sobre todo por haberme “aguantado” por más de un año como compañero de cubículo en el IMP.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca brindada durante mis estudios de maestría.

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por el apoyo económico, que con carácter de beca, proporcionó para la realización de esta tesis a través del programa de Investigación en Medio Ambiente y seguridad (PIMAS).

Finalmente deseo expresar mi agradecimiento a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería (DEPFI) de la UNAM y a todos los profesores que compartieron sus conocimientos a través de las clases que tuve el privilegio de tomar.

Adrián Vidal Santo  
Septiembre de 2002

<b>ÍNDICE</b>	i
PRÓLOGO	iii
LISTA DE FIGURAS Y TABLAS	iv
NOMENCLATURA	vi
INTRODUCCIÓN	1
<b>CAPÍTULO I FUNDAMENTOS DE TERMODINÁMICA</b>	<b>4</b>
I 1 Primera ley de la termodinámica y balance de energía	4
I 2 Segunda ley de la termodinámica y producción de entropía	5
I 3 Análisis de exergía	7
I 3 1 Balance de Exergía	9
I 3 2 Parámetros exérgicos	13
<b>CAPÍTULO II COGENERACIÓN</b>	<b>15</b>
II 1 Definición de cogeneración	15
II 2 Tecnología de la cogeneración	15
II 3 Sistemas de cogeneración	16
II 4 Consideraciones básicas para la aplicación de un sistema de cogeneración	18
<b>CAPÍTULO III ASPECTOS TEORICOS DEL CICLO DE KALINA</b>	<b>23</b>
III 1 Antecedentes del ciclo de Kalina	23
III 2 Descripción del ciclo de Kalina	23
III 3 Comparación de la utilidad del agua pura y la mezcla agua – amoniaco en la caldera de recuperación de calor (HRSG)	26
III 4 Subsistema de destilación - condensación (SSDC)	32
III 5 Configuraciones del ciclo de Kalina	35
<b>CAPÍTULO IV CARACTERÍSTICAS DE LA MEZCLA AGUA-AMONIACO Y ESTRATEGIA DE SELECCIÓN DEL MÉTODO DE PROPIEDADES</b>	<b>38</b>
IV 1 Características de la mezcla agua-amoniaco	38
IV 2 Ecuaciones de estado disponibles en el simulador de procesos Aspen Plus para la mezcla agua – amoniaco	39
IV 3 Modelos termodinámicos del sistema agua – amoniaco citados en la literatura	40
IV 4 Ecuaciones cúbicas de estado	40
IV 5 Correlación de los datos experimentales de la mezcla agua – amoniaco	43
<b>CAPÍTULO V PLANTEAMIENTO Y SOLUCIÓN DEL PROBLEMA</b>	<b>48</b>

V 1	Problema: El suministro de energía eléctrica en el proceso de destilación del petróleo	48
V 2	Suposiciones y parámetros fijos	52
V 2	Descripción del proceso	53
CAPÍTULO VI CONCLUSIONES		62
BIBLIOGRAFÍA		85



## PREFACIO

El desarrollo de esta tesis se llevó a cabo dentro del Grupo de Exergia, en el marco del Programa Institucional de Investigación del Medio Ambiente y Seguridad (PIMAS), proyecto D 00018 “Investigación y Desarrollo Tecnológico de procesos de Destilación Diabática” a cargo del Dr Ricardo Rivero Rodríguez y en el departamento de termoenergía de la UNAM

Para el desarrollo de la investigación se contó con la asesoría del Dr Ricardo Rivero Rodríguez, Jefe del grupo de Exergia del IMP y director de la tesis Por parte de la UNAM, la asesoría fue brindada por el Dr Jaime G Cervantes de Gortari, co-director de la tesis

La realización de esta tesis fue posible gracias al apoyo económico otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)

Para la simulación de los ciclos de potencia de esta tesis se utilizó el simulador de procesos Aspen Plus 10 2

La presente tesis consta de seis capítulos En el primer capítulo se describen los fundamentos termodinámicos aplicables a esta tesis, en el segundo capítulo se describe a la cogeneración y su tecnología, en el tercer capítulo se describen los antecedentes del ciclo de Kalina, en el capítulo cuarto se menciona las características de la mezcla agua – amoníaco y la estrategia seguida para la selección del método de propiedades, en el capítulo cinco se menciona el problema del suministro de energía eléctrica en las refinerías de PEMEX y se plantea una posible solución, en el capítulo seis se comparan los resultados y se dan las conclusiones

Adrián Vidal Santo  
Septiembre de 2002

# Figuras y Tablas

## Figuras

Figura 1.1.	Diagrama T- S para los ciclos: (a) de Carnot; (b) de potencia real	6
Figura 1.2.	Proceso en estado estacionario en un volumen de control	10
Figura 2.1.	Esquema de los sistemas de cogeneración	16
Figura 3.1.	Arreglo esquemático del ciclo de Kalina	25
Figura 3.2.	Perfiles de temperatura de los gases de combustión, agua pura y la mezcla agua - amoniaco en una caldera de recuperación de calor	27
Figura 3.3a.	Perfiles de temperatura de los gases de combustión, agua y la mezcla agua - amoniaco, a las mismas condiciones de frontera térmica, caso I, T vs Q	29
Figura 3.3b.	Perfiles de temperatura de los gases de combustión, agua y la mezcla agua - amoniaco, a las mismas condiciones de frontera térmica, caso I, $\theta$ vs Q	30
Figura 3.4.	Perfiles de temperatura de los gases de combustión, agua y la mezcla agua - amoniaco, caso II, (a) T vs Q, (b) $\theta$ vs Q	31
Figura 3.5.	Subsistema de destilación-condensación	34
Figura 3.6.	Arreglo esquemático del ciclo de Kalina con cogeneración	36
Figura 3.7.	Ciclo de Kalina con aplicación geotérmica	37
Figura 4.1.	Gráfica de equilibrio vapor - líquido de datos experimentales y datos generados con Aspen Plus para tres ecuaciones de estado a (a) 32.5 °C y (b) 108.78 °C	45
Figura 4.2.	Diagrama de flujo del ciclo de Kalina	46
Figura 4.3.	Gráfica de equilibrio vapor - líquido de datos experimentales y datos generados con Aspen Plus para tres ecuaciones de estado a (a) 178.4 °C y (b) 253 °C	47
Figura 5.1.	Diagrama de generación de vapor para potencia y calentamiento	49
Figura 5.2.	Diagrama de flujo del ciclo de Kalina con cogeneración	57
Figura 5.3.	Diagrama de flujo del ciclo de Rankine con cogeneración	60
Figura 6.1.	Comparación de las efectividades de los cK y cR sin cogeneración para el rango de temperatura de 300 a 550 °C	64
Figura 6.2.	Comparación de las pérdidas de exergía en los cK y cR para el rango de temperatura de 300 a 550 °C	65
Figura 6.3.	Pérdidas de exergía en los equipos del cK sin cogeneración	67
Figura 6.4.	Pérdidas de exergía en los equipos del cR sin cogeneración	67
Figura 6.5.	Comparación de los cK y cR, (a) Eficiencia de cogeneración, (b) Efectividad exérgica, para el modelo de turbina de gas W251B11/12 y para el rango de temperatura de 300 a 450 °C	71

<b>Figura 6.6.</b>	Comparación de los cK y cR, (a) Eficiencia de cogeneración, (b) Efectividad exérgica, para el modelo de turbina de gas V64 3A y para el rango de temperatura de 300 a 500 °C	72
<b>Figura 6.7.</b>	Comparación de las pérdidas de exergía en los cK y cR con cogeneración, para el modelo de turbina de gas (a) TG W251B11/12, (b) IG V64 3A	74
<b>Figura 6.8.</b>	Pérdidas de exergía en los equipos del cK con cogeneración, para el modelo de turbina de gas W251B11/12	75
<b>Figura 6.9.</b>	Pérdidas de exergía en los equipos del cR con cogeneración, para el modelo de turbina de gas (a) W251B11/12, (b) V64 3A	76
<b>Figura 6.10.</b>	Pérdidas de exergía en los equipos del cK con cogeneración, para el modelo de turbina de gas V64 3A	77

## Tablas

<b>Tabla 1.1.</b>	Formas de Exergía	8
<b>Tabla 1.2.</b>	Balace de exergía e irreversibilidad de equipos de proceso	11
<b>Tabla 2.1.</b>	Características básicas de motores térmicos	18
<b>Tabla 2.2.</b>	Rangos para seleccionar la tecnología de cogeneración	19
<b>Tabla 3.1.</b>	Parámetros del ciclo de Kalina	26
<b>Tabla 3.2.</b>	Composición típica del gas de refinería y del gas natural	28
<b>Tabla 3.3.</b>	Comparación de la eficiencia de usar la mezcla agua – amoniaco en un HRSG en vez de agua pura	29
<b>Tabla 3.4.</b>	Comparación de la eficiencia de usar la mezcla agua – amoniaco en un HRSG en vez de agua pura, caso II	30
<b>Tabla 4.1.</b>	Constantes para cuatro ecuaciones cúbicas de estado	42
<b>Tabla 5.1.</b>	Especificaciones de dos modelos de turbinas en condiciones ISO	50
<b>Tabla 5.2.</b>	Resultados de la simulación de las turbinas de gas en condiciones del sitio	51
<b>Tabla 5.3.</b>	Valores de suposiciones y parámetros fijos	52
<b>Tabla 5.4.</b>	Parámetros del ciclo de Kalina con cogeneración para el modelo de turbina de gas W251B11/12	56
<b>Tabla 5.5.</b>	Parámetros del ciclo de Ránkine con cogeneración para el modelo de turbina de gas W251B11/12	61
<b>Tabla 6.1.</b>	Resultados del ciclo inferior de la configuración en ciclo combinado sin cogeneración	63
<b>Tabla 6.2.</b>	Equipos del ciclo de Kalina	66
<b>Tabla 6.3.</b>	Equipos del ciclo de Rankine	66
<b>Tabla 6.4.</b>	Resultados del ciclo inferior de la configuración en ciclo combinado con cogeneración para el modelo de IG W251B11/12	70

<b>Tabla 6.5.</b>	Resultados del ciclo inferior de la configuración en ciclo combinado con cogeneración para el modelo de IG V64 3A	70
<b>Tabla 6.6.</b>	Producción total de energía eléctrica y de calor operando 2 turbinas de gas en ciclo combinado con cogeneración	70

# INTRODUCCIÓN

El ciclo de Rankine es el más utilizado para la generación de energía eléctrica; sin embargo, éste no opera eficientemente con fuentes de calor de desecho. Debido a la importancia que ha tomado el ahorro de energía se han propuesto sistemas energéticos avanzados para producir energía eléctrica en forma eficiente con fuentes de energía de baja temperatura como son: el ciclo de Kalina, el ciclo Trilateral y el ciclo de Cheng.

La escala de las operaciones realizadas en la destilación del petróleo es generalmente grande, debido a que tales operaciones se realizan en varios procesos en las refinerías, que cuentan con equipos que demandan grandes cantidades de energía; por lo tanto, la optimización del diseño y de la operación es muy importante, lo cual conduce a buscar nuevas alternativas en materia de ahorro de energía como es el caso de la aplicación del ciclo de Kalina para suministrar los requerimientos de energía eléctrica demandados por las refinerías. El ciclo de Kalina [11] fue creado en 1984 para sustituir al ciclo de Rankine en la parte baja de un ciclo combinado. La característica principal de este ciclo es que utiliza la mezcla agua – amoníaco como fluido de trabajo en vez de agua pura. Cuando se calienta esta mezcla en un ciclo de potencia, el amoníaco se evapora más rápidamente y a menor temperatura que el agua pura; este efecto hace que se pueda transferir mayor cantidad de calor y evaporar, por lo tanto mayor flujo másico de la mezcla. Se genera así, mayor energía eléctrica de manera más eficiente que con el ciclo de Rankine. Esta tecnología fue probada en 1991 en una planta piloto de 3 MW ubicada en Canoga Park, California, USA.

El objetivo de esta tesis es integrar el ciclo de Kalina con cogeneración al proceso de destilación del petróleo y mostrar que termodinámicamente es mejor que el ciclo de Rankine. Se tomó como base la demanda eléctrica y de vapor de la refinería “Ing. Antonio M. Amor” ubicada en Salamanca, Guanajuato.

Se realizó el análisis exérgico de ambos ciclos para conocer cómo se está utilizando la energía en los diferentes componentes del ciclo. Los resultados obtenidos fueron representados gráficamente para su mejor interpretación.

Los ciclos de Kalina y de Rankine fueron simulados con el simulador de procesos Aspen Plus versión 10.2. [17]

En el Capítulo I, **Fundamentos de Termodinámica**, se describen los conceptos de la primera y segunda ley de la Termodinámica, el análisis de exergía, los balances de energía y exergía y los parámetros exérgicos. Se incluye también una Tabla con los balances de exergía y la generación de irreversibilidad de los principales equipos de proceso que se simularon en esta tesis.

En el Capítulo II, **Cogeneración**, se define qué es la cogeneración, se describen las tecnologías y sistemas de la cogeneración y se enuncian las consideraciones básicas para su implementación. Por último se exponen algunos de los índices necesarios para medir la eficiencia de los sistemas de cogeneración.

En el Capítulo III, **Aspectos teóricos del ciclo de Kalina**, se mencionan los antecedentes del ciclo de Kalina, se describe la operación de la configuración original del ciclo de Kalina, se menciona y se muestra esquemáticamente por qué el ciclo de Kalina es mejor que el ciclo de Rankine. Se menciona también la importancia de usar el subsistema de destilación - condensación para lograr la condensación de la mezcla agua - amoníaco y se concluye con las configuraciones y aplicaciones más importantes que se han dado para el ciclo de Kalina.

En el Capítulo IV, **Características de la mezcla agua - amoníaco y estrategia de selección del método de propiedades**, se dan a conocer las características del fluido de trabajo del ciclo de Kalina (la mezcla agua - amoníaco), se mencionan las ecuaciones de estado recomendadas para esta mezcla y se comparan con datos experimentales disponibles en la literatura. Estas comparaciones se muestran en gráficas de equilibrio vapor - líquido.

En el Capítulo V, **Planteamiento y solución del problema**, se plantea el problema que se tiene con el suministro de energía eléctrica en el proceso de destilación del petróleo y se muestra esquemáticamente cómo se suministra la energía eléctrica y térmica en la mayoría de las plantas de PEMEX.

Se plantea como una solución al problema de suministro de energía eléctrica la integración de un arreglo de ciclo combinado operando con el ciclo de Kalina en la parte inferior del ciclo. Se describe la simulación de los ciclos de Kalina y de Rankine como componentes en la parte inferior del ciclo combinado y se anexan los esquemas de las configuraciones y la tabla de parámetros.

En el Capítulo VI, **Resultados y Conclusiones**, se detallan y comparan los resultados de cuatro configuraciones: dos con el ciclo de Kalina y dos con el ciclo de Rankine. Se muestra gráficamente el porcentaje de las pérdidas de exergía para tales configuraciones con dichos ciclos y con base en los resultados obtenidos se concluye cuál de las configuraciones es más eficiente. Por último, se dan algunas recomendaciones que deberán tomarse en cuenta si se desea instalar el ciclo de Kalina y se señalan aquellos aspectos que se podrían considerar como continuación a este trabajo de tesis.

## CAPÍTULO I

## FUNDAMENTOS DE TERMODINÁMICA

En este primer capítulo se describen aquellos conceptos de termodinámica que constituyen: la primera y la segunda ley de la termodinámica, el análisis de exergía, los balances de energía y exergía y los parámetros exérgicos; importantes herramientas en el desarrollo de esta tesis

**1.1 Primera ley de la termodinámica y balance de energía.**

En el diseño y análisis termodinámico de sistemas que involucren el uso o la generación de energía, se usa la primera ley de la termodinámica para determinar la condición del fluido de trabajo a través del sistema. Esta ley establece que la energía se conserva a través de un sistema; por lo tanto, se puede hacer un balance de energía en un proceso o sistema para explicar el cambio en la energía. Para un sistema sin movimiento se tiene entonces:

$$Q - W = \Delta U \quad (1.1)$$

donde

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial} \quad (1.2)$$

Para un sistema en movimiento se tiene:

$$Q - W = \Delta E \quad (1.3)$$

donde

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_{cinética} + \Delta E_{potencial} \quad (1.4)$$

Para un proceso cíclico se tiene, en forma diferencial:



$$\oint dQ = \oint dW \quad (1.5)$$

La primera ley de la termodinámica trata con las cantidades de energía transferida entre el sistema y sus alrededores y con los cambios en la energía almacenada en el sistema; sin embargo, no proporciona información acerca de la calidad de la energía. Se necesita a la segunda ley de la termodinámica para establecer la diferencia en calidad entre la energía mecánica y térmica y para indicar las direcciones de los procesos espontáneos.

## 1.2 Segunda ley de la termodinámica y producción de entropía

Para un sistema aislado la entropía nunca puede disminuir, lo cual se expresa como:

$$(\Delta S)_{\text{aislado}} \geq 0 \quad (1.6)$$

donde el signo de igualdad corresponde al caso ideal de un proceso reversible.

Los procesos reversibles no ocurren en el mundo real y por lo tanto los procesos de transferencia de calor o la conversión de calor a trabajo siempre resultan con alguna pérdida de trabajo. El hecho de que estas pérdidas ocurran en los procesos energéticos significa que cada vez que el fluido de trabajo en un sistema pasa a través de un proceso, algo del trabajo disponible inicial en el fluido se pierde. Debido a estas pérdidas, el fluido de trabajo no puede regresar a su estado inicial, previo al proceso, sin la ayuda de un trabajo externo; bajo estas condiciones el proceso es irreversible. La irreversibilidad de un proceso se explica en la segunda ley de la termodinámica y se indica por un incremento en la producción de entropía.

La segunda ley de la termodinámica establece que el ciclo de Carnot es el ciclo más eficiente para desarrollar la conversión de calor a trabajo; sin embargo, esta máxima eficiencia está disponible únicamente bajo condiciones de desempeño ideales. En el ciclo de Carnot, que está formado por procesos reversibles, Figura 1.1 (a), el proceso de compresión (4-1) y de expansión (2-3) son isentrópicos y el incremento en la entropía durante el suministro de calor

$(s_2-s_1)$  es igual a la disminución de entropía durante el rechazo de calor  $(s_4-s_3)$ . En ciclos de potencia reales, ver figura 1.1 (b), los procesos de compresión (4-1') y expansión (2-3') son irreversibles y no isentrópicos, de manera que se tiene un incremento en la entropía de  $(s_1 - s_4)$  y  $(s_3 - s_2)$  respectivamente. La transferencia de calor a través de una diferencia finita de temperatura es otro de los factores en la producción de entropía en los sistemas energéticos. Las pérdidas irreversibles causadas por este fenómeno habían sido generalmente despreciadas en el análisis termodinámico de los sistemas energéticos y diseño; sin embargo, con la importancia que está tomando el ahorro de energía, estas pérdidas llegan a ser representativas porque la tendencia a operar ciclos combinados y sistemas energéticos integrados y novedosos va en aumento.

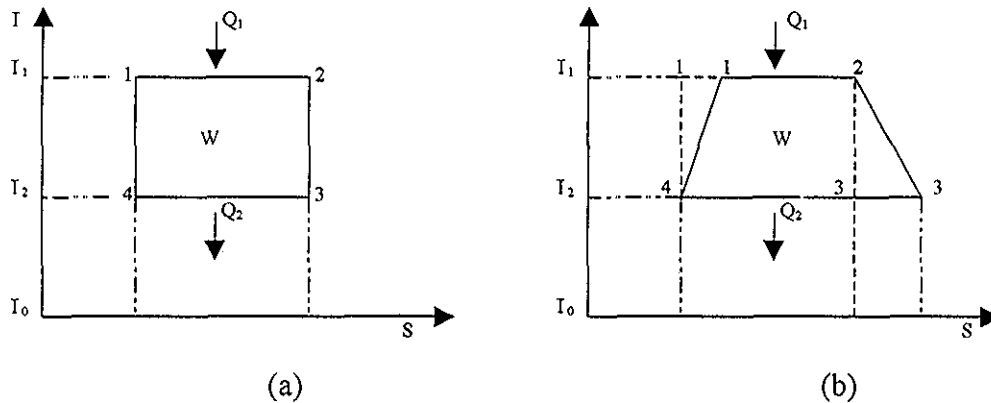


Figura 1.1. Diagrama I-S para los ciclos: (a) de Carnot; (b) de potencia real, adaptada de la referencia [6]

Lo que se aprende al trabajar con la segunda ley de la termodinámica es que la producción de entropía se debe minimizar para tener un ahorro de energía eficiente. El trabajo perdido a través de la producción de entropía se analiza a través del método de exergía, el cual se describe enseguida.

### I.3 Análisis de exergia.

La primera ley de la termodinámica establece que en todo proceso la energía se conserva, que no puede ser creada ni destruida. La segunda ley establece que en todo proceso la energía se degrada, que su calidad disminuye [1]

Según este principio de la termodinámica, el trabajo es una forma de energía de más calidad que el calor. En efecto, el trabajo puede transformarse íntegramente en calor, pero sólo una parte del calor cedido por una fuente puede ser transformado en trabajo.

Para aplicar prácticamente la segunda ley de la termodinámica, es decir, para cuantificar, localizar y reducir la degradación de la energía en sistemas industriales reales, se utiliza una herramienta muy poderosa que se denomina el análisis de exergia o simplemente análisis de segunda ley [1]

**Exergia:** La exergia se define como el trabajo máximo que se puede obtener de una forma dada de energía usando los parámetros del medio ambiente como estado de referencia. La palabra exergia fue acuñada por Rant en 1956 (“Exergie”). La exergia de un sistema se define mediante la expresión general:

$$Ex = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (17)$$

donde: H = Entalpía, S = Entropía, T = temperatura y el subíndice 0 indica las condiciones del ambiente.

Las características fundamentales de la exergia son:

- La exergia de un sistema es la energía neta (útil) que se puede obtener del conjunto sistema – medio ambiente al llevarlo al equilibrio.
- La exergia de un sistema es la capacidad del sistema para producir un cambio, para hacer que un proceso se efectúe.
- La exergia de un sistema es la medida de la calidad de la energía contenida en el sistema.

La exergía tiene entonces implicaciones no sólo energéticas sino al mismo tiempo implicaciones económicas y ecológicas, por tal motivo se realizan también análisis exergoeconómicos y exergoecológicos formándose así el modelo de las 3E S Energía-Economía-Ecología [2]

Además de la energía transformable, existe la energía de la que no puede obtenerse trabajo, como por ejemplo, el calor a la temperatura ambiente o la energía interna de un fluido en equilibrio termodinámico con el medio ambiente. Esta energía, que no tiene capacidad para ser transformada en trabajo, no se debe considerar como si no tuviera ningún interés, ya que existe la posibilidad de “bombear” calor del ambiente mediante una bomba de calor y elevar su calidad con respecto a su reservorio para ser utilizado con fines de calefacción [3]

En la Tabla 1.1 se muestra esquemáticamente las formas de exergía<sup>1</sup>

Tabla 1.1. Formas de Exergía, tomada de la referencia [4].

<i>Función de transferencia</i>		Forma de energía asociada
Exergía del Trabajo	$Ex_w = W$	Ordenada
Exergía del Calor	$Ex_Q = Q\theta = Q(1 - T_0 / T)$	Desordenada
 <i>Función de Estado</i>		
Exergía de la Materia	$Ex_m = Ex_i + Ex_s$	
Exergía Inercial	$Ex_i = Ex_g + Ex_v$	Ordenada
Exergía Potencial	$Ex_g = g(z - z_0)$	
Exergía Cinética	$Ex_v = \frac{1}{2}(v - v_0)^2$	
Exergía Sustancial	$Ex_s = Ex_f + Ex_q$	Desordenada

<sup>1</sup> Si se quiere profundizar más al respecto se recomienda consultar las referencias [4, 5, 6]

Exergia Física	$Ex_f = [(H - H_0) - T_0(S - S_0)]$ a X constante
Exergia Química	$Ex_q = [(H - H_0) - T_0(S - S_0)]$ a T, P constante

Usualmente los análisis de procesos físicos requieren la diferencia en exergias físicas de dos estados en vez de la del estado de referencia; para tal caso se tiene:

$$Ex_{f1} - Ex_{f2} = (h_1 - h_2) - T_0(s_1 - s_2) \quad (1.8)$$

### 1.3.1 Balance de Exergia

Tomando en cuenta la superficie de control de la Figura 1.2 el balance de exergia se puede escribir como:

$$\dot{E}x_e + \dot{E}x_{Qe} = \dot{E}x_s + \dot{W}_f + \dot{I} \quad (1.9)$$

donde:

$$\dot{E}x_e = \sum_{ent} \dot{m}e_x \quad (1.10)$$

$$\dot{E}x_s = \sum_{sal} \dot{m}e_x \quad (1.11)$$

$$\dot{E}x_{Qe} = Q\theta = Q\left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) \quad (1.12)$$

$$\dot{I} = T_0 \left[ \sum_{sal} \dot{m}_s s_s - \sum_{ent} \dot{m}_e s_e - \sum_H \frac{\dot{Q}}{T_H} \right] \quad (1.13)$$

$$e_x = (h - T_0s) - (h_0 - T_0s_0) + e_{xq} + \frac{v_0^2}{2} + gZ_0 \quad (1.14)$$

La velocidad  $v_0$  y la altitud  $Z_0$  se evalúan con respecto a los niveles del medio ambiente.

La exergía química,  $e_{xq}$ , se puede evaluar separadamente o se puede obtener de tablas de exergía química estándar, como las del modelo de Szargut et al. [7]. En los casos de procesos físicos en los cuales no haya intercambio de materia entre la región de control y el medio ambiente, la exergía química y el término  $(h_0 - T_0 s_0)$  se cancelarán en el balance de exergía. La ecuación (1.9) con base en la Figura 1.2 expresa la *ley de la degradación de la energía*, la cual en términos de exergía se expresa como:

*El flujo de exergía que entra a la región de control es siempre mayor que el que sale. La diferencia entre las dos, es decir, la rapidez de pérdida de exergía, se le llama rapidez de generación de irreversibilidad. Este enunciado es aplicable a todos los procesos reales. A la ecuación (1.13) se le ha denominado también teorema de Gouy–Stodola.*

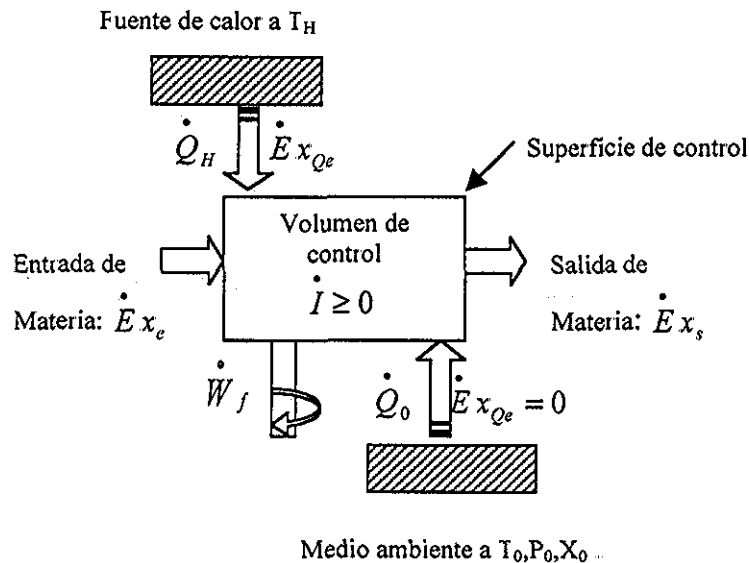
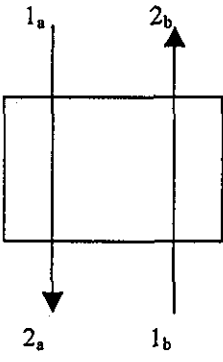
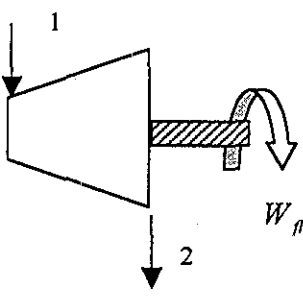
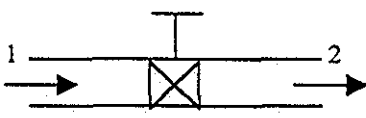
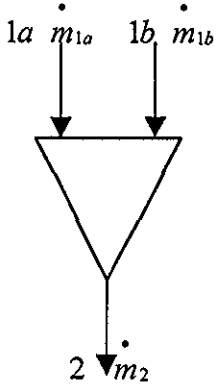
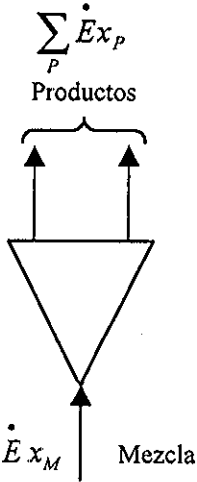
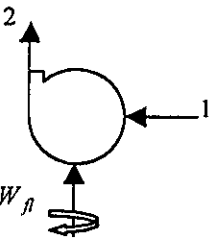


Figura 1.2. Proceso en estado estacionario en un volumen de control, adaptada de la referencia [5]

La Tabla 1.2 resume el balance de exergía para los diferentes equipos que se simularon en este trabajo.

Tabla 1.2. Balance de exergia e irreversibilidad de equipos de proceso.

Equipo de proceso	Balance de exergia	Irreversibilidad
<p><b>Intercambiadores de calor del tipo contraflujo:</b> Condensadores, Calentadores, Recalentadores y HRSG</p>  <p>a = corriente caliente b = corriente fría</p> <p><b>Suposición de irreversibilidad:</b> Se supone la diferencia finita de temperatura <math>\Delta T</math> como única fuente de irreversibilidad.</p>	<p>En condiciones de enfriamiento a <math>P_a</math> y calentamiento a <math>P_b</math> y de forma isobárica, los cambios en la exergia de las corrientes son igual a los componentes térmicos de la exergia:</p> $\dot{E}x_{1a} - \dot{E}x_{2a} = (\Delta \dot{E}x_a)_{\Delta T}$ $\dot{E}x_{2b} - \dot{E}x_{1b} = (\Delta \dot{E}x_b)_{\Delta T}$ <p>con <math>W_{fl} = 0</math> y <math>\dot{E}x_Q = 0</math></p> <p>y tomando en cuenta la suposición de irreversibilidad, el balance de exergia para este tipo de intercambiador de calor es:</p> $(\Delta \dot{E}x_a)_{\Delta T} - (\Delta \dot{E}x_b)_{\Delta T} = \dot{I}_{\Delta T}$	<p>Del teorema de Gouy – Stodola y tomando en cuenta la suposición de irreversibilidad la rapidez de irreversibilidad se denota mediante la siguiente expresión:</p> $\dot{I}_{\Delta T} = T_0 \left[ \left( \dot{S}_{2b} - \dot{S}_{1b} \right) + \left( \dot{S}_{2a} - \dot{S}_{1a} \right) \right]$
<p><b>Turbina</b></p> 	<p>En cantidades específicas y con <math>e_{xQ} = 0</math>, el balance de exergia se expresa como:</p> $e_{x1} - e_{x2} = w_{fl} + i$	<p>Si se considera que la turbina trabaja adiabáticamente, el teorema de Gouy – Stodola se expresa como:</p> $i = T_0 (s_2 - s_1)_{adia}$
<p><b>Válvula de estrangulamiento</b></p> 	<p>Con <math>q = 0</math> y <math>e_{xQ} = 0</math> el balance de exergia se expresa como:</p> $e_{x1} = e_{x2} + i$	<p>Del balance de exergia, se tiene para el teorema de Gouy – Stodola:</p> $i = (h_1 - h_2) - T_0 (s_1 - s_2)$ <p>si el proceso es adiabático, caracterizado por <math>h = \text{constante}</math> se tiene:</p> $i = T_0 (s_2 - s_1)$

Equipo de proceso	Balance de exergia	Irreversibilidad
<p><b>Mezclador</b></p> 	<p>Para un proceso de mezclado sin transferencia de calor el balance de exergia se expresa como:</p> $\dot{E}x_{1a} + \dot{E}x_{1b} - \dot{E}x_2 = \dot{I}$	<p>El teorema de Gouy – Stodola para un proceso de mezclado sin transferencia de calor se expresa como:</p> $\dot{I} = T_0 \left[ \dot{m}_{1a}(s_2 - s_{1a}) + \dot{m}_{1b}(s_2 - s_{1b}) \right]$
<p><b>Tanque separador</b></p>  <p><math>\sum_P \dot{E}x_P</math> Productos</p> <p><math>\dot{E}x_M</math> Mezcla</p> <p><b>Observación para el balance:</b> Generalmente en el proceso de separación en un tanque de flasheo no existe transferencia de calor y/o trabajo.</p>	<p>El balance de exergia para un tanque separador tomando en cuenta la observación para el balance se expresa como:</p> $\dot{E}x_M - \sum_P \dot{E}x_P = \dot{I}$ $\dot{E}x_M = (H_M - H_0) - T_0(S_M - S_0)$ $\dot{E}x_{P1} = (H_{P1} - H_0) - T_0(S_{P1} - S_0)$ $\dot{E}x_{P2} = (H_{P2} - H_0) - T_0(S_{P2} - S_0)$	<p>El teorema de Gouy – Stodola se puede obtener fácilmente del balance de exergia</p>
<p><b>Bomba</b></p> 	<p>El balance de exergia se expresa de la siguiente manera:</p> $W_{fl} = \dot{E}x_2 - \dot{E}x_1 + \dot{I}$	<p>Del balance de exergia se tiene para el teorema de Gouy – Stodola:</p> $\dot{I} = T_0(s_2 - s_1)$



### I.3.2 Parámetros exérgicos.

**Eficiencia de segunda ley** En general, cualquier clase de eficiencia  $\eta$  se puede expresar como:

$$\eta = \frac{\textit{salida}}{\textit{entrada}} \quad (1.15)$$

o bien

$$\eta = \frac{\textit{lo que se obtiene}}{\textit{lo que se paga}} \quad (1.16)$$

Si todas las magnitudes que aparecen en la ecuación (1.15) o en la (1.16) se expresan como unidades de exergía, se obtiene entonces una eficiencia exérgica o de segunda ley. Dado que puede haber diferentes interpretaciones de lo que se entiende por salida y por entrada, se puede entonces tener diferentes expresiones para la eficiencia de segunda ley para un mismo proceso. Sin embargo, independientemente de cómo se interprete lo que es salida y entrada en un proceso determinado, lo importante es observar que el límite superior de la eficiencia de segunda ley es del 100 %, que corresponde al caso ideal en que no se presente una destrucción de exergía [8]. Se expresa entonces de manera general la eficiencia de segunda ley como:

$$\eta_{II} = \frac{\sum Ex_{\textit{salida}}}{\sum Ex_{\textit{entrada}}} = 1 - \frac{\textit{Irreversibilidades}}{\sum Ex_{\textit{entrada}}} \quad (1.17)$$

O bien

$$\eta_{II} = \frac{\eta_I}{\eta_C} \quad (1.18)$$

La eficiencia de segunda ley es independiente de la función del sistema [1], puesto que no todas las entradas de exergía al sistema son “combustibles” ni todas las salidas son “productos útiles”. Con objeto de considerar si el sistema cumple adecuadamente su función, es decir, el efecto al que está destinado, se requiere otro parámetro: la efectividad exérgica de

proceso; que es la relación de la exergía neta producida ( $Ex_{ntp}$ ) a la a la exergía neta suministrada ( $Ex_{nts}$ ):

$$\varepsilon_{proceso} = \frac{Ex_{ntp}}{Ex_{nts}} = \frac{W_{prod.}}{\Delta Ex_{gases\ comb} + W_{bombas} - \Delta Ex_{agua\ enf}} = 1 - \frac{Irreversibilidades}{Ex_{nts}} \quad (1\ 19)$$

La Exergía neta producida para el caso con cogeneración es la suma del trabajo producido ( $W_{prod}$ ) más la energía térmica producida ( $\Delta Ex_{vapor}$ )

Como lo menciona Rivero [1]: “La efectividad exérgica es entonces la medida de la capacidad del sistema para producir el efecto deseado. En otras palabras es la fracción de la exergía neta suministrada requerida por el sistema para efectuar su función”

“El término “neto” implica aquí que ya no se consideran sumas de exergía como en el caso de la eficiencia de segunda ley, sino restas o “deltas” tanto en el numerador como en el denominador de la ecuación (1 19). La exergía neta producida por un sistema es igual al incremento de exergía que experimentan las corrientes de exergía que representan los depósitos (los productos) mientras que la exergía neta suministrada es igual a la disminución de exergía que experimentan las corrientes de exergía que representan las fuentes (los combustibles)”

“La eficiencia y la efectividad son dos parámetros de funcionamiento consistentes desde el punto de vista de la segunda ley y aplicables a cualquier sistema”

Además de la irreversibilidad ( $I$ ), definida en la sección anterior, y las ecuaciones (1 17) a (1 19), existen otros parámetros exérgicos, pero no hubo la necesidad de aplicarlos en este trabajo.

## CAPÍTULO II

### COGENERACIÓN

Este capítulo describe de manera breve los sistemas y tecnologías de la cogeneración, así como las consideraciones básicas para su implementación

#### II.1 Definición de cogeneración

La cogeneración se define como la producción simultánea de potencia (eléctrica o mecánica) y calor útil (p ej; vapor para proceso) con el calor rechazado de un proceso, siendo utilizado este último como energía de entrada a un proceso subsecuente, de manera que el combustible se usa más eficazmente. La cogeneración es un proceso efectivo para incrementar la eficiencia de la energía y reducir los costos de esta última.

Los procesos de cogeneración aprovechan el calor de desecho, con esto se ahorra dinero usando una sola fuente de combustible para producir dos formas de energía útil [9]

#### II.2 Tecnología de la cogeneración

La tecnología de la cogeneración se refiere al procedimiento ingenieril expresado para el diseño y construcción de cualquier sistema capaz de generar potencia eléctrica y energía térmica secuencialmente de la misma fuente de combustible

Dependiendo de cómo la cogeneración se integra dentro de un proceso de producción, la tecnología de la cogeneración se clasifica en dos grupos: ciclo superior (“topping cycle” en inglés) y ciclo inferior (“bottoming cycle”)

En el **ciclo superior**, que es el tipo más frecuente de cogeneración [3], la energía eléctrica (o mecánica) es generada en la primera etapa, a partir de la energía química de un combustible; y la energía térmica resultante, el denominado calor residual, es suministrada a los procesos térmicos constituyendo la segunda etapa, ver Figura 2 1

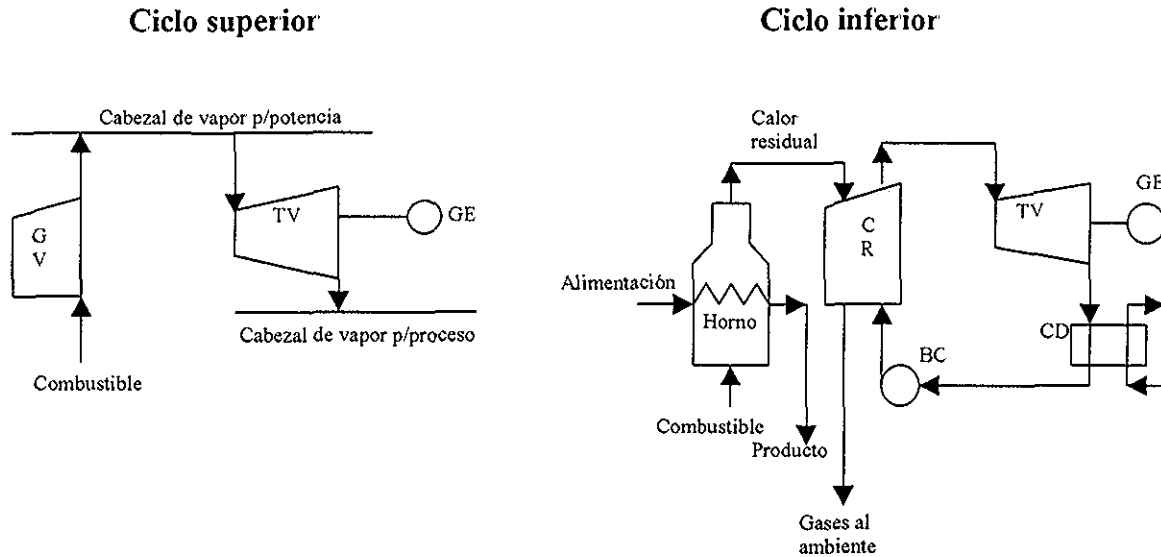


Figura 2.1 Esquema de los sistemas de cogeneración, adaptada de la referencia [3]

En un **ciclo inferior** la energía térmica residual de un proceso se utiliza para producir electricidad. Los ciclos inferiores están normalmente asociados con procesos industriales en los que se presentan altas temperaturas; por ejemplo las que se encuentran en la producción de productos químicos, tales como amoníaco, etileno, etc.

Los ciclos superiores, por el contrario, pueden ser aplicados a procesos que requieren temperaturas moderadas o bajas. Por esta razón tienen un campo de aplicación mucho más amplio y permiten una mayor versatilidad en la selección del equipo.

### II.3 Sistemas de cogeneración

Generalmente un sistema de cogeneración consiste de un dispositivo para generar energía térmica (p.ej; una caldera), un dispositivo impulsor (p.ej; una turbina de vapor), un generador eléctrico y un intercambiador de calor.

Los sistemas de cogeneración disponibles comercialmente incluyen turbinas de vapor, turbinas de gas con intercambiadores para el calor de desecho, ciclos combinados y máquinas

diesel Tradicionalmente las turbinas de vapor han sido más frecuentemente usadas por la industria de la cogeneración para producir cantidades relativamente pequeñas de electricidad que no excedan la potencia eléctrica necesaria de los procesos industriales y como consecuencia extraer grandes cantidades de vapor

La principal clasificación de los sistemas de cogeneración, es la que se basa en el motor principal empleado para la generación de energía térmica:

**Cogeneración con Turbina de Vapor** - En este sistema, la energía térmica del vapor sobrecalentado, generado por una caldera convencional, se transforma en energía mecánica producida por una turbina de vapor, la cual se convierte en energía eléctrica por ésta a través de un generador Las turbinas de vapor se dividen en tres tipos: a contrapresión, a extracción y a condensación El vapor de salida de las turbinas a contrapresión a una presión superior a la atmosférica, así como el de las extracciones, es el que se envía directamente a procesos Las turbinas de vapor de condensación, en las cuales se tiene extracciones de vapor para uso en procesos y el vapor de escape, a una presión inferior a la atmosférica, se envía a un condensador donde el fluido de trabajo pasa de la fase de vapor a la fase líquida

**Cogeneración con Turbina de Gas** - En este sistema se genera energía eléctrica con una turbina de gas, y los gases de escape producidos a alta temperatura por dicho equipo son aprovechados como energía térmica en diferentes procesos, siendo uno de los principales la generación de vapor sobrecalentado

**Cogeneración con Ciclo Combinado** - Éste se caracteriza porque emplea una turbina de gas y una turbina de vapor para la generación de energía eléctrica Los gases de escape producidos por la turbina de gas, se emplean para la generación de vapor sobrecalentado mediante una caldera del tipo recuperación de calor, el cual es posteriormente alimentado a la turbina de vapor En este caso, se presentan diferentes arreglos para la producción de energía térmica utilizada en el proceso

**Cogeneración con Motor Alternativo** - En este sistema el motor alternativo genera la energía eléctrica requerida Como este tipo de equipo tiene una alta eficiencia de generación, los gases

residuales producidos por éste, son aprovechados en la generación de vapor de baja presión, o calentamiento de agua, útil para proceso

La Tabla 2.1 resume los rangos de capacidad y algunas de las características más importantes de los motores térmicos utilizados en los sistemas de cogeneración

Tabla 2.1. Características básicas de motores térmicos [10]

CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DE MOTORES TÉRMICOS EMPLEADOS EN SISTEMAS DE COGENERACIÓN DE ENERGÍA					
Tipo de motor	Motor de combustión interna		Turbina de gas	Turbina de vapor	
	Alta velocidad	Media y baja velocidad		De contrapresión	De condensación
Tipos de combustibles usados	Gas, diesel	Gas, diesel, gasóleo, combustóleo	Gas, diesel	Prácticamente todo tipo de combustibles	
Eficiencia de generación eléctrica (%)	15 a 35	30 a 40	25 a 33	25 a 30	25 a 35
Eficiencias posibles de uso de energía térmica (%)	≈ 52	≈ 50	≈ 50	≈ 40	≈ 30
Eficiencia total esperada (%)	67 a 87	50 a 90	76 a 83	65 a 70	55 a 65

#### II.4 Consideraciones básicas para la aplicación de un sistema de cogeneración.

Se deben tomar en cuenta en el análisis del sistema de cogeneración las siguientes consideraciones:

- 1 - Las características de consumo de energía eléctrica y de energía térmica, es decir, los perfiles de demandas en periodos diferentes: diarias, semanales, mensuales, etc
- 2 - Relación calor/electricidad, la cual es de gran importancia para saber qué tipo de tecnología se puede aplicar en el sistema de cogeneración. En la Tabla 2.2 se pueden observar los rangos de la relación de megawatts térmicos ( $MW_t$ ) entre megawatts eléctricos para las diferentes tecnologías, además de las potencias y temperaturas disponibles

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.2. Rangos para seleccionar la tecnología de cogeneración [10].

TIPO DE SISTEMA	RELACIÓN MW/MW <sub>e</sub>	RANGOS DE POTENCIAS MW	TEMPERATURAS DISPONIBLES °C	COMBUSTIBLES
CON TURBINA DE VAPOR	4.4-mayores	0.75-1000	120-400	Sólidos líquidos gaseosos
CON TURBINA DE GAS	2.3-4.8	0.5-200	120-500	Líquidos gaseosos
CON MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA	0.6-1.2	0.00746-47.76	80-120	Líquidos gaseosos

3.- El tipo, disponibilidad y precio de la fuente energética primaria, ya sea que se trate de un combustible industrial, un subproducto de algún proceso interno o una fuente alterna como la energía solar o la energía geotérmica. El gas natural es quizá el combustible ideal para las turbinas de gas, ya que se obtienen combustiones completas empleando un menor exceso de aire que el usado por otros combustibles y los productos de la combustión están exentos de azufre por lo que no producen acciones corrosivas, como ocurre con otros combustibles, éstas y otras características hacen que el consumo del gas natural vaya en aumento, pero se deberá verificar que en el lugar donde se vaya a instalar la planta de cogeneración haya un gasoducto cerca, ya que de no ser así el proyecto de cogeneración podría resultar incosteable.

4.- El modo de utilización de las energías. El número de horas de funcionamiento debe ser el mayor posible. Ello permitirá obtener una más rápida amortización de la inversión requerida. Así mismo, es obvio que la máquina elegida debe funcionar el mayor tiempo posible a su potencia nominal.

5.- Protección ambiental. Los límites de emisiones establecidos para la protección ambiental son de suma importancia en la evaluación de un proyecto, por su impacto en los costos de inversión y operación de las plantas de cogeneración.

6.- Variación del consumo de vapor. Cualquier tipo de caldera, recuperador o intercambiador de calor requiere de un cierto tiempo para satisfacer cambios en la demanda de vapor o agua caliente, mientras que las turbinas de vapor responden inmediatamente a variaciones en el flujo. Esto significa que en el caso de procesos que impliquen variaciones rápidas en el consumo de

vapor se recomienda el uso de turbinas de vapor con extracción y a condensación en forma directa o integradas en un ciclo combinado. Esta solución requiere que las calderas generen una cantidad mayor que la demanda del proceso. El vapor excedente va a condensación y la electricidad excedente a la red pública.

7.- Agua de enfriamiento. En zonas de escasez de agua, donde se deben considerar sistemas de enfriamiento tipo seco, la turbina de gas tiene claras ventajas frente a la turbina de vapor.

8.- Los costos de inversión, de operación y de mantenimiento del sistema de cogeneración comparados con los costos sin cogeneración.

9.- Situación geográfica. Por razones técnicas y económicas las plantas de cogeneración deberán instalarse lo más cerca posible al consumidor de vapor de proceso. Los factores ambientales más importantes son: altura sobre el nivel del mar y temperatura ambiente. Con la consideración apropiada de estos factores en los criterios de selección y el conocimiento de los diferentes elementos que integran el sistema, se puede lograr un proyecto "a la medida" de las necesidades de cada usuario.

Para poder comparar las eficiencias de los sistemas de cogeneración y de estos con el sistema convencional de generación se utilizan diferentes índices, los tres más empleados se citan a continuación:

- a) **Índice de Calor Neto (Net Heat Rate):** Este índice expresa la relación entre el combustible utilizado que se puede atribuir a la energía eléctrica producida y la producción de electricidad de las instalaciones. El combustible que se atribuye a la energía eléctrica generada se calcula restando del combustible total utilizado el que hubiera sido necesario para producir el vapor generado en una caldera de vapor convencional.

$$ICN = \frac{Q_s - Q_{\text{útil}} / \eta_{\text{caldera}}}{kW_{\text{neto}} + kW_{\text{aux cald}}}$$



donde

$Q_s$  (kWt) = Energía suministrada

$Q_{\text{útil}}$  (kWt) = Energía útil para proceso

$\eta_{\text{caldera}}$  = Eficiencia de la caldera que se va a sustituir

$kW_{\text{neto}}$  (kWe) = Energía eléctrica generada excluyendo auxiliares

$kW_{\text{aux cald}}$  (kWe) = Energía eléctrica de auxiliares de la caldera a sustituir.

Evidentemente, cuanto más bajo es el valor de este índice, significa que tan eficientemente se ha utilizado el combustible para la generación de energía eléctrica.

- b) **Índice de Energía Calor/Electricidad (Power to Heat Rate):** Esta relación también se usa a la inversa, es decir, expresada como Electricidad/Calor y su manejo es de forma indistinta. Es un índice de gran importancia para saber, en cada caso, el tipo de tecnología que se puede aplicar.

$$IEC = \frac{kW_t}{kW_e}$$

- c) **Ahorro de Combustible:** Otro criterio también utilizado consiste en comparar el consumo de combustible en la planta de cogeneración con el que se requeriría para satisfacer esa misma demanda de electricidad y calor, si ambas fueran producidas de forma convencional en instalaciones independientes, esto es, en una central de potencia con eficiencia  $\eta_c$  y en una caldera con eficiencia  $\eta_b$ .

$$\Delta F = \frac{Q_u}{\eta_b} + \frac{W_e}{\eta_c} - F$$

donde:

$F = m_f PCI$  = Combustible suministrado al sistema.

$m_f$  = Consumo de combustible en el intervalo de tiempo considerado.

$PCI$  = Poder Calorífico Inferior por unidad de masa.

$Q_u$  = Calor Útil.

Relacionado con este concepto, se define también el denominado Índice de Ahorro de Energía (IAE) esto es el ahorro de combustible  $\Delta F$  por unidad de energía requerida en la situación convencional,

$$IAE = \frac{\Delta F}{\frac{Q_u}{\eta_b} + \frac{W_e}{\eta_c}}$$

En ingeniería se hace uso extensivo de estos índices de rendimiento; sin embargo, las expresiones que definen a éstos están basadas en la aplicación de la primera ley de la termodinámica. Cuando se realizan análisis de la segunda ley todos estos índices son innecesarios ya que el parámetro de efectividad nos mide directamente la capacidad que tiene el sistema con respecto a otro para producir el efecto deseado que en este caso sería la producción de electricidad y vapor.

## CAPÍTULO III

### ASPECTOS TEÓRICOS DEL CICLO DE KALINA

En este capítulo se explica por qué es atractivo usar el ciclo de Kalina [11] para la generación de potencia. Se describe la operación del ciclo con el esquema original propuesto por su creador y se anexa la tabla de parámetros con los cuales operaba el ciclo originalmente. También se detalla el funcionamiento del Subsistema de Destilación Condensación (SSDC), ya que éste forma parte importante dentro de este nuevo ciclo de potencia. Se concluye con los esquemas de algunas de las configuraciones más importantes que se han desarrollado desde la creación del ciclo de Kalina.

#### III.1 Antecedentes del ciclo de Kalina

El ciclo de Kalina (en adelante cK) fue creado para reemplazar al ciclo de Rankine (en adelante cR) de la parte inferior del arreglo de ciclo combinado y generar electricidad usando fuentes de calor de baja temperatura. La característica principal del cK es el uso de la mezcla agua-amoniaco ( $H_2O-NH_3$ ); con este ciclo se pudo lograr una eficiencia de casi 2 veces más que con el ciclo de Rankine y un incremento en la eficiencia total del ciclo combinado de 20% a las mismas condiciones de operación. La teoría del cK ha sido validada por una planta piloto de 3 MW ubicada en Canoga Park, California, EUA. Las pruebas de operación de esta planta comprendieron el periodo de diciembre de 1991 a octubre de 1992. En 1996 la planta fue convertida para generar 6 MW de potencia nominal [12,13].

#### III.2 Descripción del ciclo de Kalina

A continuación se describe la operación del cK, tomando como base el arreglo originalmente propuesto, ver Figura 3.1. Vale la pena mencionar que para el caso propuesto en este trabajo, se harán algunas modificaciones de este esquema, que serán descritas más adelante.

Este ciclo opera de la siguiente manera: El flujo en el punto 1 es un fluido completamente condensado llamado “composición básica”, éste se bombea a la presión y temperatura indicada en el punto 2 de la Tabla 3.1, el cual se calienta en un economizador a

contraflujo (proceso de 2 a 3) y después en un calentador a contraflujo (proceso de 3 a 4) para después ser separado en una corriente líquida “pobre en amoniaco” y en una corriente de vapor “rica en amoniaco” (corrientes 6 y 5 respectivamente); una parte del líquido pobre en amoniaco (corriente 7) se añade al vapor “rico en amoniaco” para obtener la concentración deseada de amoniaco en el fluido de trabajo (corriente 8), este fluido de trabajo se envía al economizador de contraflujo para precalentar al fluido entrante descrito anteriormente (proceso de 8 a 10) y después se condensa completamente (proceso de 10 a 13), este líquido se bombea a una alta presión (proceso de 13 a 14) y se envía a la caldera donde se evapora completamente y se sobrecalienta (proceso de 14 a 15). La caldera es del tipo de recuperación de calor, en este ejemplo se recuperan los gases de escape de la turbina de gas del ciclo superior (corriente 25). El fluido de trabajo que sale de la caldera como vapor sobrecalentado se envía a seis turbinas consecutivas del tipo radial, donde es expandido para producir el trabajo mecánico (procesos de 15 a 21), el cual es considerado superior al logrado con el cR convencional. El vapor caliente que sale de la última turbina se enfría en el calentador (proceso de 21 a 22) y en el economizador (proceso de 22 a 23) respectivamente. Después el fluido de trabajo se combina con el líquido obtenido del separador, este líquido fue previamente enfriado en el economizador (proceso de 9 a 11), después se hace pasar a través de un reductor de presión para igualar la presión a la del fluido de trabajo de la corriente 23 (proceso de 11 a 12). Como resultado de dicha combinación se obtiene la composición del punto 24, donde el ciclo inicia nuevamente.

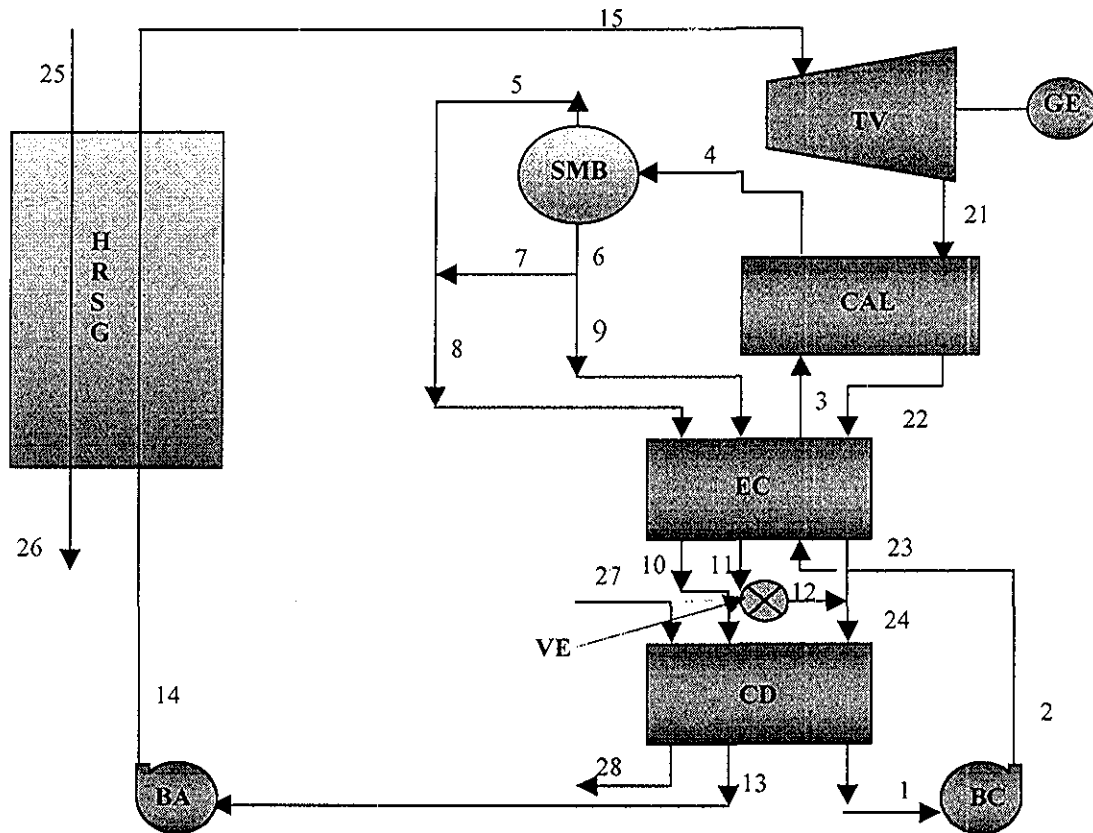


Figura 3.1. Arreglo esquemático del ciclo de Kalina.

donde:

- |     |   |                       |      |   |  |
|-----|---|-----------------------|------|---|--|
| BA  | = | Bomba de alimentación | GE   | = | Generador eléctrico                    |
| BC  | = | Bomba de condensado   | HRSG | = | Caldera del tipo recuperación de calor |
| CAL | = | Calentador            | SMB  | = | Separador de mezcla básica             |
| CD  | = | Condensador           | IV   | = | Turbina de vapor                       |
| EC  | = | Economizador          | VE   | = | Válvula de expansión                   |

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Tabla 3.1. Parámetros del ciclo de Kalina, adaptada de la referencia [11]

Corriente	T (°C)	P (kPa)	Fracc. Masa NH <sub>3</sub>	h (kJ/kg)	$\dot{m}_x / \dot{m}_{15}$ <i>x = #corriente</i>
1	15.55	58.61	0.2954	-145.55	5.1670
2	15.55	229.60	0.2954	-145.55	5.1670
3	54.44	229.60	0.2954	80.90	5.1670
4	61.11	229.60	0.2954	190.23	5.1670
5	61.11	229.60	0.9312	1446.87	0.3704
6	61.11	229.60	0.2463	93.23	4.7966
7	61.11	229.60	0.2463	93.23	0.6296
8	61.11	229.60	0.5000	594.67	1.0000
9	61.11	229.60	0.2463	93.23	4.1670
10	46.17	229.60	0.5000	355.87	1.0000
11	45.42	229.60	0.2463	19.87	4.1670
12	29.52	58.61	0.2463	19.87	4.1670
13	15.55	229.60	0.5000	-185.42	1.0000
14	15.55	8273.71	0.5000	-185.42	1.0000
15	532.22	8273.71	0.5000	3037.47	1.0000
16	482.32	6032.92	0.5000	2916.14	1.0000
17	420.69	3964.49	0.5000	2768.88	1.0000
18	353.89	2482.11	0.5000	2613.00	1.0000
19	234.92	861.85	0.5000	2346.89	1.0000
20	109.3	220.63	0.5000	2080.55	1.0000
21	69.44	158.61	0.5000	1892.32	1.0000
22	61.11	58.61	0.5000	1327.31	1.0000
23	40.11	58.61	0.5000	702.02	1.0000
24	31.63	58.61	0.2954	151.85	5.1670
25	560.00		Gas	519.66	6.2019
26	65.55		Gas	0	6.2019
27	12.78		Agua		
28	29.44		Agua		

### III.3 Comparación de la utilidad del agua pura y la mezcla agua – amoníaco en el HRSG.

El que el cK sea mejor que el cR se debe principalmente a que las pérdidas de exergía se ven reducidas al lograrse un mayor acercamiento de perfiles de temperaturas ( $\Delta T$ ) de la fuente de calor sensible y del fluido de trabajo (mezcla agua-amoniaco). Dos trabajos importantes en los que se puede apreciar la eficiencia de los intercambiadores de calor al sustituir el agua pura por la mezcla agua amoniaco son los de: Le Goff y Rivero [14] y Kustrin y Tuma [15]. Si el fluido de trabajo fuera agua pura como en el cK se necesitaría suministrar una gran cantidad energía para lograr la ebullición del agua, ya que el proceso de cambio de fase se lleva a cabo a presión y temperatura constante, lo que no ocurre con la mezcla agua-amoniaco. El punto de ebullición del amoniaco a presión atmosférica es de  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el del agua es de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; por lo tanto, esta mezcla zeotrópica y a la composición adecuada, para

obtener la máxima potencia de salida, inicia a cambiar de fase desde que comienza a recibir energía calorífica de la fuente de calor; de esta manera el calor sensible de la fuente de calor se aprovecha mejor reduciendo con ello las pérdidas de exergía. Esto se puede apreciar mejor en la Figura 3.2.

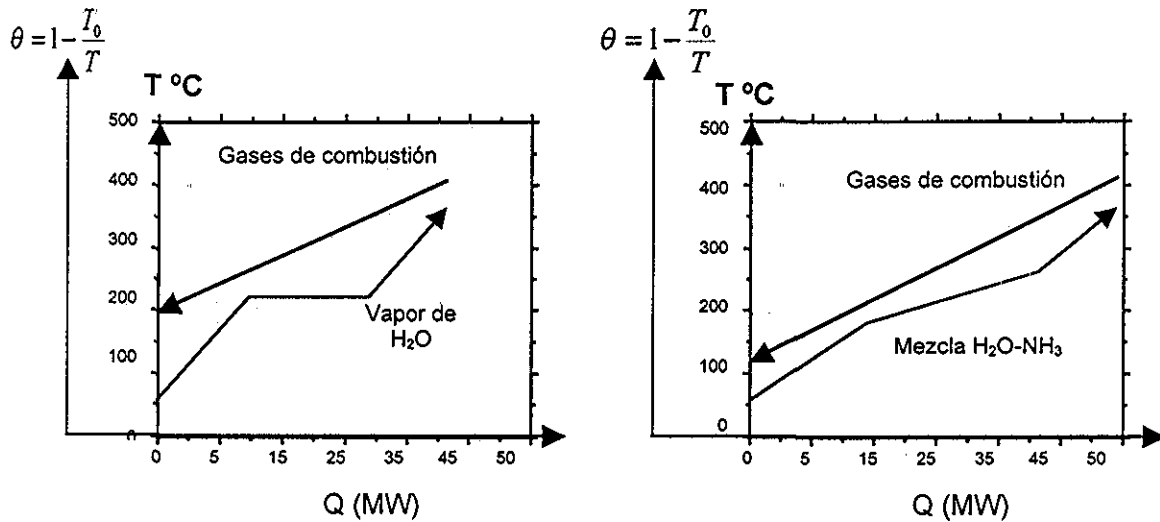


Figura 3.2. Perfiles de temperatura de los gases de combustión, agua pura y la mezcla agua - amoníaco en una caldera del tipo recuperación de calor.

La eficiencia lograda en las calderas del tipo recuperación de calor (HRSG, del inglés Heat Recovery Steam Generator) al usar la mezcla agua - amoníaco como fluido de trabajo depende de varios factores como: el combustible que se quema en la turbina de gas, el acercamiento de temperatura mínimo de la fuente de alta y de baja (punto pinch), la temperatura a la que entra el fluido de trabajo al HRSG y la temperatura mínima a la que deben ser expulsados los gases al ambiente.

Los trabajos hasta ahora realizados para demostrar la efectividad del cK han utilizado los productos de la combustión del gas natural (con casi nulo contenido de azufre) en el HRSG, logrando con esto expulsar los gases al ambiente a temperaturas de aproximadamente 100 °C, mejorando así la eficiencia del HRSG, lo cual conduce a una mayor efectividad del ciclo.

En este trabajo se utilizaron los productos de la combustión del gas de refinería para simular el cK; pero este gas contiene azufre, ver Tabla 3.2, por lo que fue necesario elevar la temperatura de los gases expulsados al ambiente para evitar problemas de corrosión. Lo anterior provoca una separación en el punto pinch que evita la optimización del HRSG y consecuentemente resulta menos eficiente que usar agua pura. Se construyeron gráficas para mostrar estos efectos, tomando en cuenta las mismas condiciones térmicas de frontera para el agua pura y la mezcla agua –amoníaco (caso I), las cuales son:

- Temperatura de los gases de escape a la entrada del HRSG = 400 °C.
- Temperatura del fluido de trabajo a la entrada del HRSG = 60 °C.
- Diferencia de temperatura mínima entre los gases de escape y el fluido de trabajo al comienzo de la ebullición (punto pinch)  $\Delta T = 17$  °C.
- Diferencia de temperatura mínima entre los gases de escape y el fluido de trabajo al final del sobrecalentamiento  $\Delta T = 30$  °C.
- Flujo másico de los gases de escape: 130.3 kg/s.

Tabla 3.2. Composición típica del gas de refinería y del gas natural [16]

Gas de refinería		Gas natural	
Componente	% Mol	Componente	% Mol
CH <sub>4</sub>	66.9	CO <sub>2</sub>	0.86
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8.7	N <sub>2</sub>	0.30
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.4	CH <sub>4</sub>	95.71
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.9	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.94
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.7	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.16
IC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.7	IC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.02
NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.6	NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.01
NC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.2		
IC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.2		
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.2		
CO <sub>2</sub>	0.6		
H <sub>2</sub> S	1.8		
H <sub>2</sub>	10.0		
N <sub>2</sub>	5.1		



En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de la efectividad del HRSG para ambos ciclos. Se utilizó la ecuación (1.19) del Capítulo I, para el cálculo de ésta.

Tabla 3.3. Comparación de la eficiencia de usar la mezcla agua – amoniaco en un HRSG en vez de agua pura.

Comparación, caso I	Agua	Mezcla
Efectividad exérgica del HRSG	38.32	73.86
Temperatura de los gases de escape al ambiente °C	205	110
Presión de trabajo bar	35	100
Fracción masa de NH <sub>3</sub>		0.65

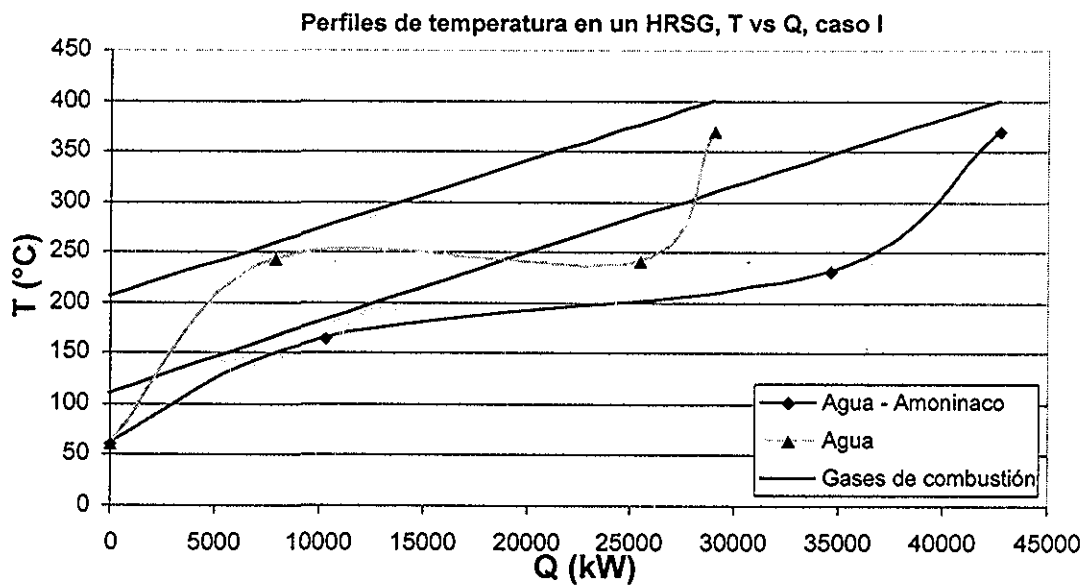


Figura 3.3a. Perfiles de temperatura de los gases de combustión, agua y la mezcla agua - amoniaco, a las mismas condiciones de frontera térmica, caso I, T vs Q.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

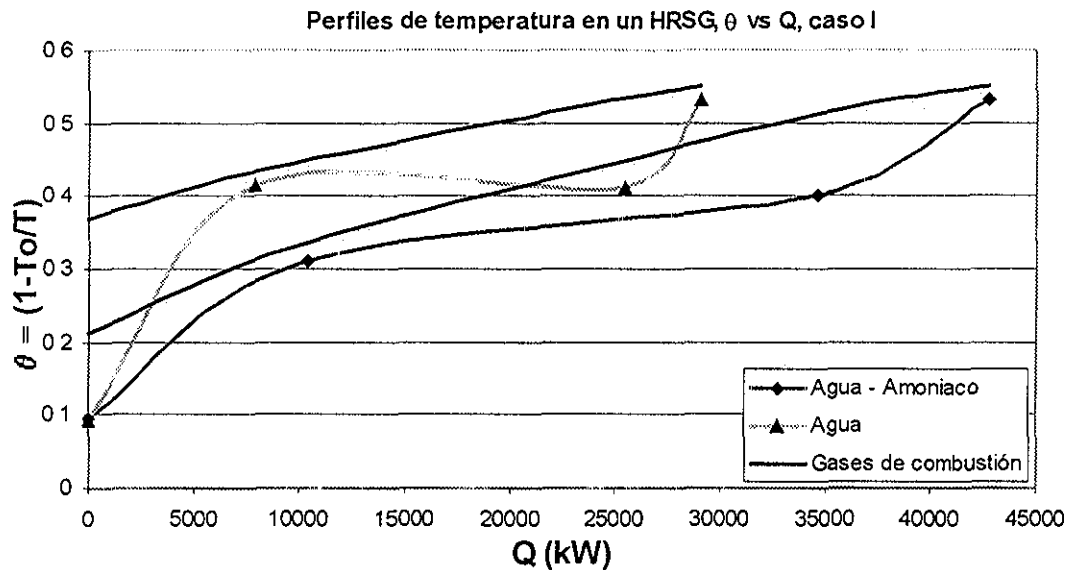


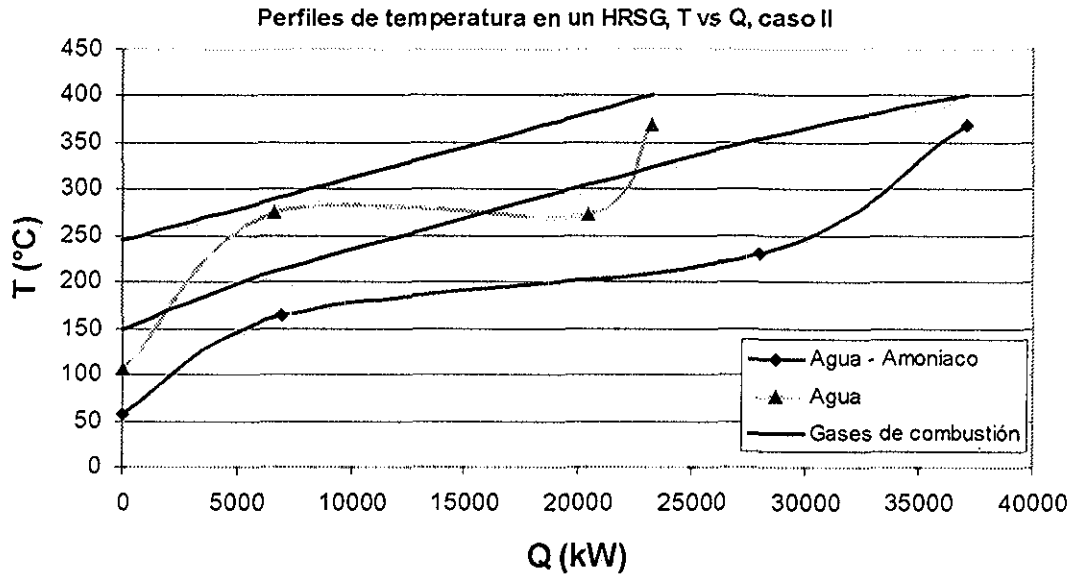
Figura 3.3b. Perfiles de temperatura de los gases de combustión, agua y la mezcla agua - amoniaco, a las mismas condiciones de frontera térmica, caso I,  $\theta$  vs Q

Como se puede apreciar en la Tabla 3.3, la efectividad exérgica en el HRSG es mayor utilizando la mezcla; sin embargo, esta comparación es poco realista ya que normalmente el agua pura antes de entrar al HRSG pasa por un proceso de precalentamiento de manera que la temperatura a la entrada del HRSG es del orden de los 115 °C. Los productos de la combustión del gas de refinería deberán ser arrojados al ambiente a no menos de 150 °C. Tomando en cuenta estas consideraciones se volvió a evaluar la efectividad exérgica del HRSG y los resultados se muestran en la Tabla y Figura 3.4.

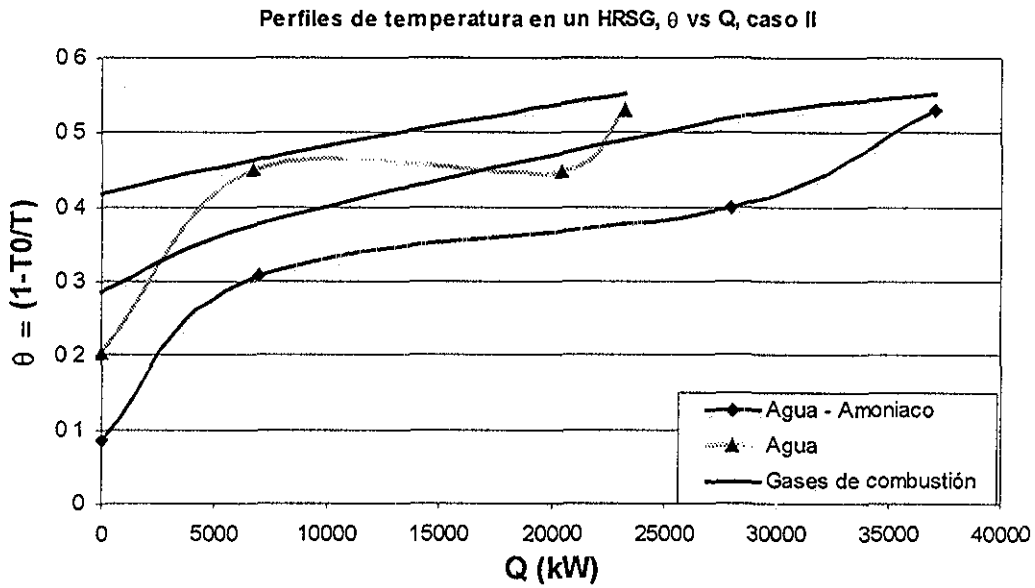
Tabla 3.4. Comparación de la eficiencia de usar la mezcla agua - amoniaco en un HRSG en vez de agua pura, caso II.

Comparación, caso II	Agua	Mezcla
Efectividad exérgica del HRSG	76.72	72.81
Temperatura de los gases de escape al ambiente °C	240	150
Presión de trabajo bar	35	100
Fracción masa de NH <sub>3</sub>	-	0.65
Temperatura del fluido de trabajo a la entrada del HRSG	115	60
$\Delta T$ (punto pinch) °C	17	50

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



(a)



(b)

Figura 3.4, perfiles de temperatura de los gases de combustión, agua y la mezcla agua - amoníaco, caso II, (a)  $T$  vs  $Q$ , (b)  $\theta$  vs  $Q$

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Como se había predicho, la efectividad exérgica del HRSG resultó ser menor para la mezcla debido a que no se puede lograr un mayor acercamiento del punto pinch por limitaciones en la temperatura de los gases que se arrojan al ambiente; pero aún cuando el HRSG resultó con menor efectividad exérgica, se logró tener mayor efectividad de proceso con el cK que con el cR, como se detallará en el Capítulo VI

#### III.4 Subsistema de destilación - condensación (SSDC)

Se ha mencionado anteriormente la ventaja de usar la mezcla agua - amoniaco en un generador de vapor; sin embargo, si ésta se tratara de condensar de la manera convencional como en el cR, usando agua de enfriamiento a temperatura ambiente, sólo se lograría una condensación parcial; esto se debe a que la mezcla también se condensa a temperatura variable. La mezcla comenzaría a condensarse suministrando agua de enfriamiento en el condensador a temperaturas por debajo del ambiente y conforme el vapor vaya teniendo menor contenido de amoniaco la temperatura de condensación iría incrementando hasta lograr la condensación completa; este procedimiento, si se realizara, resultaría ineficiente ya que se necesitaría un sistema de refrigeración para el agua de enfriamiento, lo que conduciría a un alto consumo de energía. La alternativa para condensar la mezcla de manera convencional sería elevar la presión de escape de la turbina de vapor, con lo que se incrementaría también la temperatura de condensación y entonces podría haber una condensación total usando agua de enfriamiento a temperatura ambiente. Este procedimiento también resultaría ineficiente ya que la potencia de salida se vería disminuida considerablemente y de nada habría servido el ahorro de energía logrado en el generador de vapor.

Para resolver este problema Kalina aplicó los principios de refrigeración por absorción, ver Figura 3.5, usando el calor remanente del escape de la turbina de vapor para crear un compresor térmico, mejor conocido como SSDC, el cual consta de una serie de intercambiadores de calor de tubos y coraza y de separadores. El objetivo del SSDC será, entonces, condensar la mezcla agua - amoniaco a bajas presiones y a la temperatura ambiente del agua de enfriamiento; esto se logra disminuyendo la concentración de la corriente de escape de la turbina de vapor.

Un modelo del SSDC creado con el simulador de procesos Aspen Plus 10.2 [17] se puede ver en la Figura 3.5. El parámetro principal usado para asegurar el buen desempeño del SSDC es la diferencia de presiones creada entre los condensadores de alta y baja presión. La presión del condensador de baja, que corresponde a la del escape de la turbina, se fija por la temperatura y composición del líquido saturado saliendo del condensador de baja (CB). La presión del condensador de alta, que corresponde a la del separador, se determina por la temperatura y composición del líquido saturado saliendo del condensador de alta (CA).

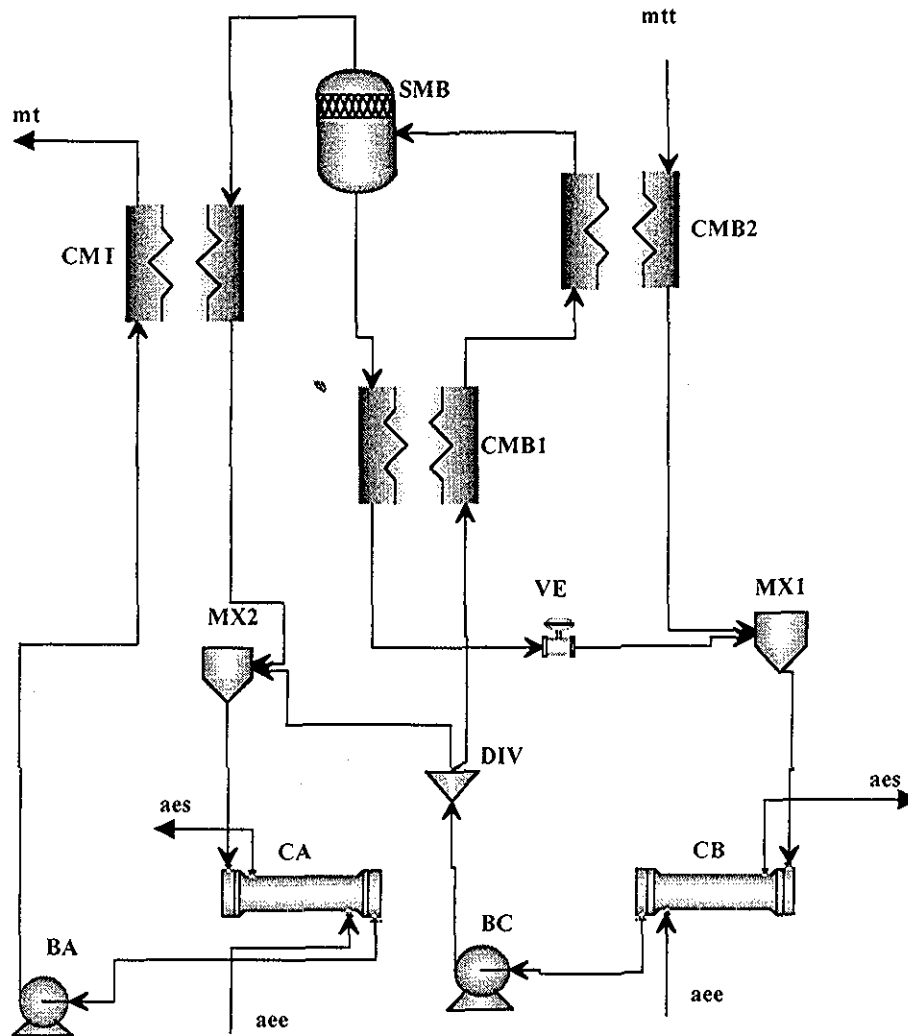


Figura 3.5. Subsistema de destilación - condensación

donde:

aee	=	Agua de enfriamiento de entrada	CMI	=	Calentador de mezcla de trabajo
aes	=	Agua de enfriamiento de salida	DIV	=	Divisor
BA	=	Bomba de alimentación	mt	=	Mezcla de trabajo
BC	=	Bomba de condensado	mtt	=	Mezcla de trabajo de la turbina de vapor
CB	=	Condensador de baja presión	MX	=	Mezclador
CA	=	Condensador de alta presión	SMB	=	Separador de mezcla básica
CMB	=	Calentador de mezcla básica	VE	=	Válvula de expansión

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.5 Configuraciones del ciclo de Kalina

La configuración del cK dependerá de la fuente o fuentes de calor de desecho que se tengan; lo más común es acoplar el cK en la parte inferior de un ciclo combinado y aprovechar los gases de escape de la turbina de gas para vaporizar la mezcla agua - amoniaco. Después de la configuración propuesta por Kalina en 1984 han surgido muchas variantes; entre las más importantes está el trabajo de Olsson et al. [18], que consiste en un ciclo combinado con cogeneración aplicando la tecnología del cK como se observa en la Figura 3.6. Otro trabajo importante es el de Marston et al. [19], que aprovecha un fluido geotérmico como fuente de energía para vaporizar la mezcla agua-amoniaco en el ciclo Kalina como se indica en la Figura 3.7. También se pueden usar los gases de escape, agua de enfriamiento y el aceite de lubricación de un motor de combustión interna como fuente de energía en el cK. Todas estas configuraciones han demostrado en diferentes proporciones ser más eficientes que el ciclo de Rankine, no así, la configuración propuesta por Dejfors et al. en 1998 [20], la cual resultó ser menos eficiente que el ciclo de Rankine; esto se debió principalmente a que la presión de condensación no era tan baja y consecuentemente la generación de potencia se veía reducida.

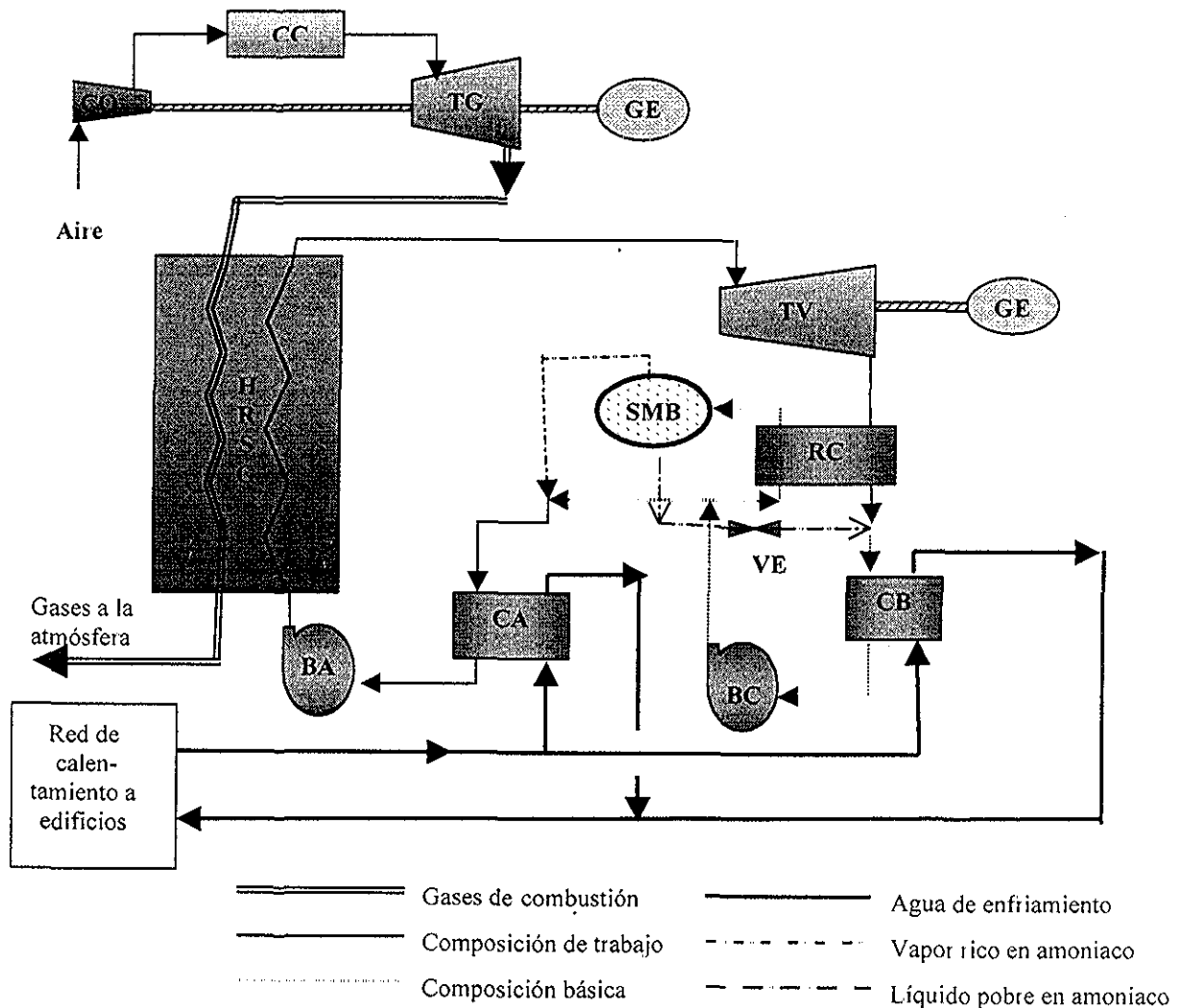


Figura 3.6. Arreglo esquemático del ciclo de Kalina con cogeneración, adaptada de la referencia [18].

donde:

- |    |   |                             |      |   |  |
|----|---|-----------------------------|------|---|--|
| BA | = | Bomba de alimentación       | HRSG | = | Caldera del tipo recuperación de calor |
| BC | = | Bomba de condensado         | SMB  | = | Separador de mezcla básica             |
| CA | = | Condensador de alta presión | IG   | = | Turbina de gas                         |
| CB | = | Condensador de baja presión | IV   | = | Turbina de vapor                       |
| CO | = | Compresor de aire           | VE   | = | Válvula de expansión                   |
| GE | = | Generador eléctrico         |      |   |  |

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



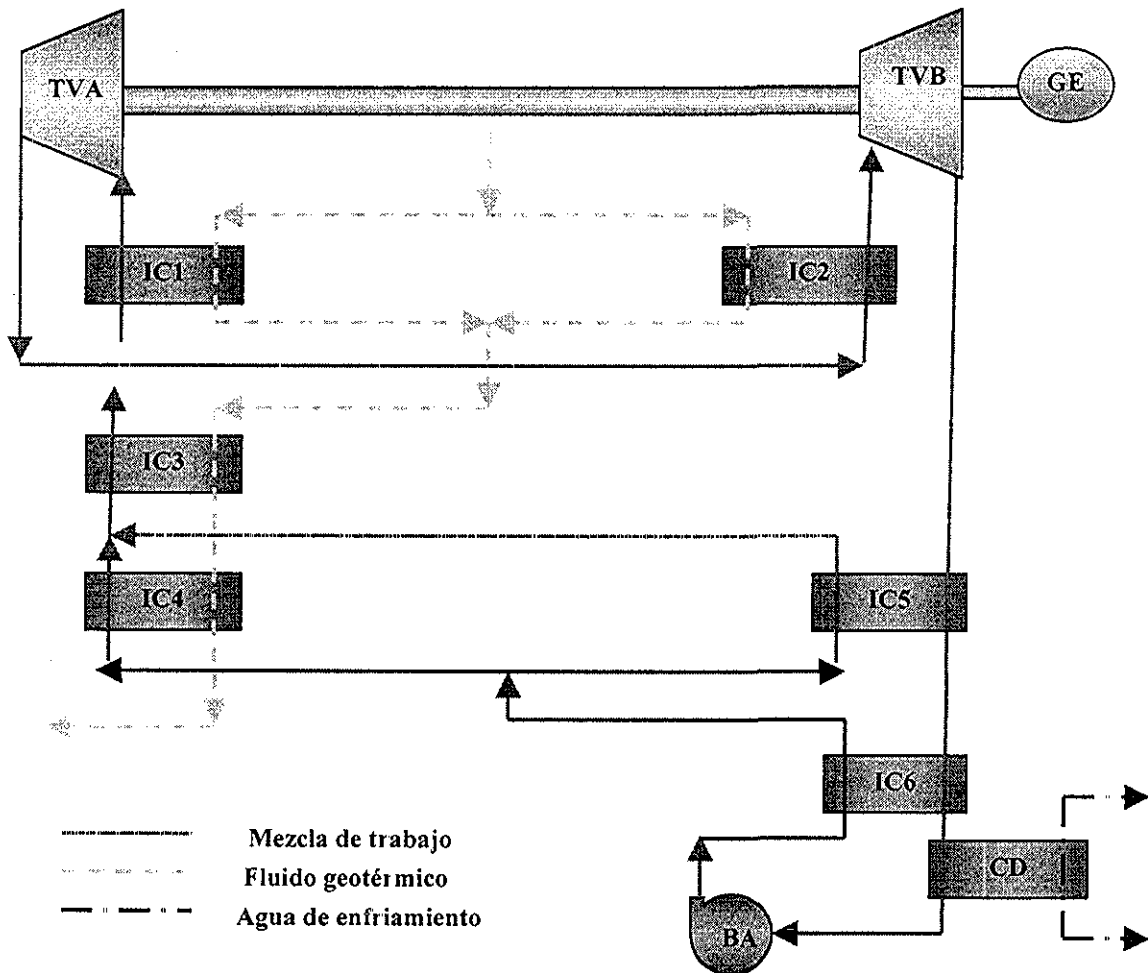


Figura 3.7. Ciclo de Kalina con aplicación geotérmica, adaptada de la referencia [19]

donde:

- |    |   |                       |     |   |                                  |
|----|---|-----------------------|-----|---|----------------------------------|
| BA | = | Bomba de alimentación | IC  | = | Intercambiador de calor          |
| CD | = | Condensador           | IVA | = | Turbina de vapor de alta presión |
| GE | = | Generador eléctrico   | TVB | = | Turbina de vapor de baja presión |

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

## CAPÍTULO IV

### CARACTERÍSTICAS DE LA MEZCLA AGUA-AMONIACO Y ESTRATEGIA DE SELECCIÓN DEL MÉTODO DE PROPIEDADES.

En este capítulo se dan a conocer las características de la mezcla agua - amoniaco y se describe la estrategia seguida para seleccionar la ecuación de estado que proporcione a determinados rangos de presión y temperatura propiedades termodinámicas confiables

#### IV.1 Características de la mezcla agua - amoniaco

La mezcla agua - amoniaco es un importante fluido de trabajo en los ciclos de refrigeración por absorción y bombas de calor. Esta mezcla ha sido considerada recientemente como un fluido de trabajo en plantas futuras de generación de potencia basadas en la tecnología del cK.

La mezcla agua-amoniaco se considera como zeotrópica debido a que en un proceso de destilación se pueden obtener ambos componentes de la mezcla en su estado puro. Una mezcla zeotrópica contiene al menos dos componentes, éstos con diferentes puntos de ebullición.

La mezcla agua-amoniaco es altamente polar. Se dice que una sustancia es polar si sus moléculas tienen un momento de dipolo ( $\mu$ ) distinto de cero. El agua tiene un momento de dipolo\*  $\mu = 1.9 D$  y el amoniaco  $\mu = 1.5 D$  por lo tanto ambas sustancias son consideradas como fuertemente polares [21].

Para el diseño y simulación del cK se necesita una correcta descripción de las propiedades termodinámicas de la mezcla agua - amoniaco para un amplio rango de presión y

---

\*  $\mu$  tiene dimensiones de carga  $\times$  longitud y su unidad en el SI es el coulomb (C)  $\cdot$  metro (m)  
1 debye (D) =  $3.3357 \times 10^{-30}$  C  $\cdot$  m

temperatura; por eso es importante analizar las diferentes ecuaciones de estado o métodos de propiedades físicas que modelen adecuadamente la mezcla.

#### **IV.2 Ecuaciones de estado disponibles en el simulador de procesos Aspen Plus para la mezcla agua – amoniaco**

Para estudiar procesos continuos en la industria petroquímica que implican redes de flujo complejas, las cuales incluyen intercambiadores de calor, turbinas, bombas, mezcladores, separadores, tanques de flasheo, etc., se utilizan los simuladores de proceso. El uso de estos simuladores requiere seleccionar modelos termodinámicos apropiados, suministrados en el simulador, tal como la ecuación de estado de Peng-Robinson (PR). Alternativamente el usuario puede incorporar un modelo termodinámico desarrollando un código computacional apropiado [22].

Aspen Plus recomienda para sistemas con componentes polares usar los siguientes métodos de propiedades: SR-POLAR, PRWS, PRMHV2, RKSWS, RKSMHV2, PSRK, WILSON, NRTL, VANLAAR o UNIQUAC.

Por medio del soporte técnico de Aspen Plus, particularmente para la simulación del cK, se ha recomendado el método de propiedades SR-POLAR. Por otro lado la literatura recomienda ampliamente la ecuación de estado de Peng-Robinson (Kalina [11] y Enick [22,23]). Éste último autor realizó un excelente trabajo, para el cual consultó una amplia literatura, seleccionando las fuentes más recientes y que tuvieran datos en rangos de presión y temperatura asociados con el cK, vale la pena citar de esa literatura el trabajo minucioso de Reiner Tillner-Roth y Friend (1998) [24].

### IV.3 Modelos termodinámicos del sistema agua-amoniaco citados en la literatura

En 1976 Peng y Robinson propusieron un modelo termodinámico para estudiar el comportamiento de la fase de la mezcla agua-amoniaco (A New Two-Constant Equation of State), este trabajo ha sido el punto de partida de otros investigadores que han modificado la ecuación de estado logrando ampliar el rango de temperatura y presión para asociarlos con ciclos de potencia. Se pueden mencionar trabajos muy importantes como Ziegler y Trepp (1984) que presentó correlaciones para las propiedades de la mezcla agua - amoniaco y que más tarde fueron incorporadas en un código computacional por Herold et al (Ammwat 1988). El-Sayed y Tribus (1985) propusieron un modelo para el sistema agua - amoniaco basado en correlaciones para el punto de burbuja, el punto de rocío, energía libre de Gibbs, etc. Marston (1989) creó después un programa computacional para la correlación de El-Sayed y Tribus. Otro trabajo relevante y de gran importancia es el de Jarvis (1995), quien propuso una ecuación de estado de cuatro parámetros y la incorporó en el simulador de procesos Aspen para el diseño de ciclos de potencia Kalina. Fue una combinación de la ecuación de estado de Lee-Kesler, la cual modeló el comportamiento general del sistema agua - amoniaco, y la ecuación de estado de Keenan, la cual fue usada por la naturaleza polar del sistema [22]. Este modelo fue incorporado a Aspen como modelo de usuario y no está disponible de manera comercial.

También fue creado el Software WATAM, el cual es un código apropiado para calcular las propiedades termodinámicas y de transportes de la mezcla agua-amoniaco. Este código fue desarrollado por Exergy, la compañía fundada por Alexander Kalina, para ser usado en el diseño de ciclos Kalina [22].

### IV.4 Ecuaciones cúbicas de estado

La ecuación simple de estado es la ley del gas ideal:

$$p = \frac{RT}{V} \quad (4.1)$$

La ley del gas ideal supone que las moléculas no tienen tamaño (el volumen ocupado por las propias moléculas es insignificante en comparación con el volumen total) y que no existe interacciones intermoleculares. Para los gases reales ambos factores son apreciables y la magnitud de ellos depende de la naturaleza, temperatura y presión gaseosa.

Van der Waals fue el primero en reconocer la influencia del tamaño molecular y las fuerzas intermoleculares en la presión de un gas e introdujo una ecuación cúbica de estado en 1873, la cual fue concebida como una corrección a la ecuación del gas ideal. Desde entonces se han hecho muchos intentos para predecir las propiedades termodinámicas y el equilibrio vapor-líquido (EVL) de mezclas usando ecuaciones cúbicas de estado, además de que son más simples de usar que otras formas.

La ecuación de van der Waals ha sido modificada para mejorar las predicciones de las propiedades termodinámicas [22]. Estas modificaciones han resultado en ecuaciones cúbicas de estado, de las cuales destacan las ecuaciones de Redlich-Kwong (RK) 1949, Soave (SRK) 1972 y Peng-Robinson (PR) 1976 y pueden ser generalizadas mediante la expresión:

$$p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2 + uV + wb^2} \quad (4.2)$$

Una forma equivalente de la ecuación (4.2) es el polinomio cúbico en la compresibilidad ( $Z$ ):

$$Z^3 - (1 + B^* - uB^*)Z^2 + (A^* + wB^{*2} - uB^* - uB^{*2})Z - A^*B^* - wB^{*2} - wB^{*3} = 0 \quad (4.3)$$

donde

$$A^* = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (4.4)$$

Y

$$B^* = \frac{bP}{RT} \quad (4.5)$$

Para estas ecuaciones,  $u$  y  $w$  toman valores enteros enlistados en la Tabla 4.1

Tabla 4.1. Constantes para cuatro ecuaciones cúbicas de estado, tomada de la referencia [26]

Ecuación	$u$	$w$	$b$	$a$
van der Waals	0	0	$\frac{RT_c}{8P_c}$	$\frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$
Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c T^{1/2}}$
Soave	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c} [1 + f\omega(1 - Tr^{1/2})]^2$ donde $Tr = T/T_c$ $f\omega = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0.07780RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} [1 + f\omega(1 - Tr^{1/2})]^2$ donde $f\omega = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

Posteriormente se fijó la atención en mejorar la predicción del EVL de mezclas, comprendiendo las altamente polares y de moléculas asimétricas. Las nuevas aproximaciones para las mezcla están basadas en la modificación de las reglas de mezclado para los parámetros en la ecuación. Típicamente una regla de mezclado expresa un parámetro de mezcla  $Q_m$  en términos de composición y parámetros de los componentes puros de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij} \quad (4.6)$$

En la ecuación (4.6) la fracción mol  $y_i$  y  $y_j$  pueden aplicarse a la fase líquida o vapor.  $Q_{ii}$  y  $Q_{jj}$  involucran propiedades de los componentes puros  $i$  y  $j$ . Por ejemplo,  $Q_{ii}$  puede ser la temperatura crítica del componente puro  $i$ . La dificultad crece cuando los términos de

interacción  $Q_{ij}$  son considerados. Las reglas usadas para encontrar  $Q_{ij}$  son llamadas reglas combinadas. Si  $Q_{ij}$  es igual al promedio aritmético o media geométrica, la doble sumatoria en la ecuación (4.6) se reduce a una simple sumatoria.

$$\text{Para } Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2} \quad Q_m = \sum_i y_i Q_i \quad (4.7)$$

$$\text{Para } Q_{ij} = (Q_{ii} Q_{jj})^{1/2} \quad Q_m = \left( \sum_i y_i Q_i^{1/2} \right)^2 \quad (4.8)$$

Donde  $Q_{ii}$  y  $Q_i$  son la misma cantidad. Las ecuaciones (4.7) y (4.8) corresponden a las reglas combinadas y de mezclado propuestas originalmente por van der Waals para su ecuación. Para mejorar el desempeño, se acostumbra añadir parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$  a las expresiones para  $Q_{ij}$ . Una posibilidad podría ser:

$$Q_{ij} = \frac{k_{ij} (Q_{ii} + Q_{jj})}{2} \quad (4.9)$$

Los valores de  $k_{ii}$  pueden ser tomados como la unidad [26] y los valores de  $k_{ij}$  para todos los pares binarios posibles podrían ser determinados a partir de datos experimentales. Los parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$  para muchos pares de componentes están disponibles en los simuladores de proceso.

#### IV.5 Correlación de los datos experimentales de la mezcla agua-amoniaco

Se ha mencionado en este trabajo diferentes ecuaciones de estado para modelar la mezcla agua - amoniaco a altas presiones y temperaturas como se usa en ciclos de potencia, pero surge la duda a cerca de qué ecuación de estado proporcionará propiedades termodinámicas confiables. Para despejar esta duda se han correlacionado datos

experimentales de la mezcla con las ecuaciones cúbicas de estado mencionadas en la literatura y la recomendada por Aspen Plus.

Los datos experimentales fueron tomados del trabajo de Rizvi [25] y las ecuaciones cúbicas de estado fueron PR (Peng-Robinson), PR-BM (Peng-Robinson- Boston-Matías), SR-POLAR (Schwarzentruber y Renon) y PRMHV2 (Peng-Robinson Matías Heron-Vidal 2)

El trabajo de correlación consistió en comparar las predicciones del EVL de los datos experimentales y los generados por Aspen Plus con las ecuaciones cúbicas de estado, ya mencionadas, para temperaturas desde 305.6 a 618 K (32.5 a 345 °C)

En las gráficas de la Figura 4.1 se puede observar que las ecuaciones de PR y PR-BM son adecuadas para la mezcla en el rango de temperaturas entre 32.5 °C y 108.78 °C y hasta una presión máxima de 7400 kPa, esto en ambas fases; no así para la ecuación SRP, la cual sólo se ajusta a los datos experimentales en la fase de vapor, por lo que las propiedades termodinámicas de la mezcla que circula por los intercambiadores de calor del SSDC (corriente mtt a mt de la Figura 4.2) se obtuvieron con la ecuación de estado de PR. La ecuación PRMHV2 no se incluyó en estas gráficas porque los resultados fueron muy distantes de los datos experimentales para el rango de temperaturas especificado.

Las propiedades termodinámicas de la mezcla que circula por el economizador (EC) y el evaporador (EV) del HRSG-II (ver Figura 4.2), en un rango de temperaturas de 50 °C a 230 °C y a una presión de 10 000 kPa, también fueron obtenidas con la ecuación de estado de PR, la cual se ajusta mejor a los datos experimentales de la Figura 4.3. En el sobrecalentador (SC), en el cual la mezcla circula totalmente en forma de vapor fue apropiado usar la ecuación de estado PRMHV2.

Si se requiere ser más riguroso en la obtención de las propiedades termodinámicas de la mezcla agua – amoníaco se puede, como ya se ha mencionado, incorporar en el simulador de procesos un modelo termodinámico, desarrollando un código computacional apropiado.



Instituciones de investigación como el Instituto Americano de Ingenieros Químicos (Aiche) o la Dechema han realizado trabajos experimentales con mezclas binarias como el agua - amoniaco, los cuales están disponibles comercialmente

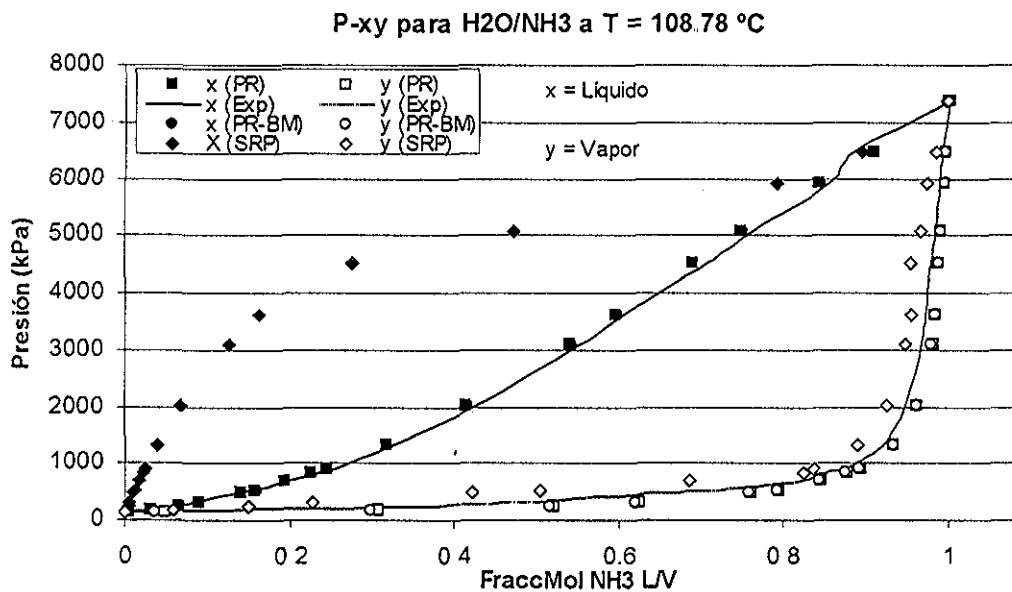
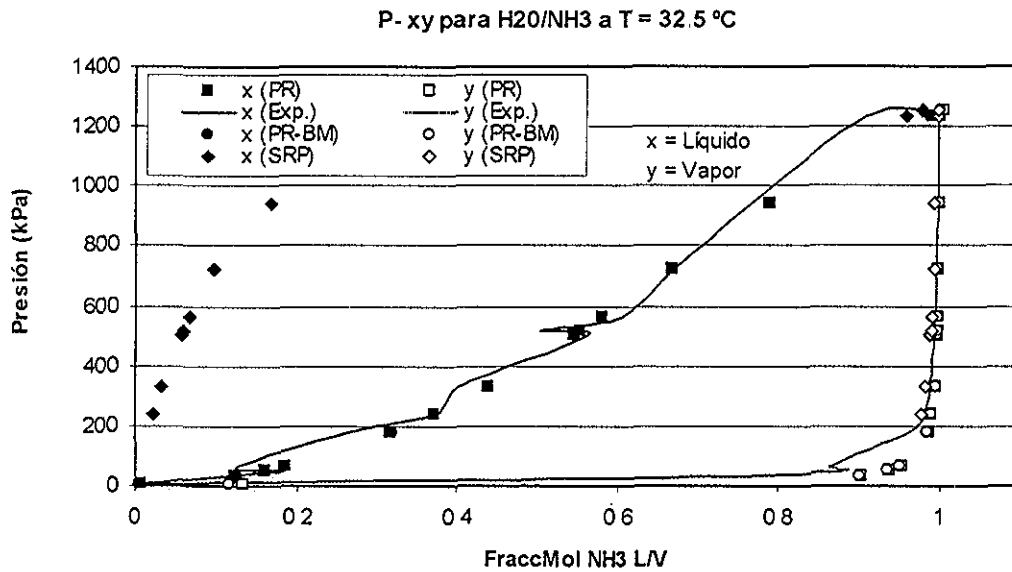


Figura 4.1. Gráfica de equilibrio vapor - líquido de datos experimentales y datos generados con Aspen Plus para tres ecuaciones de estado a (a) 32.5 °C y (b) 108.78 °C

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

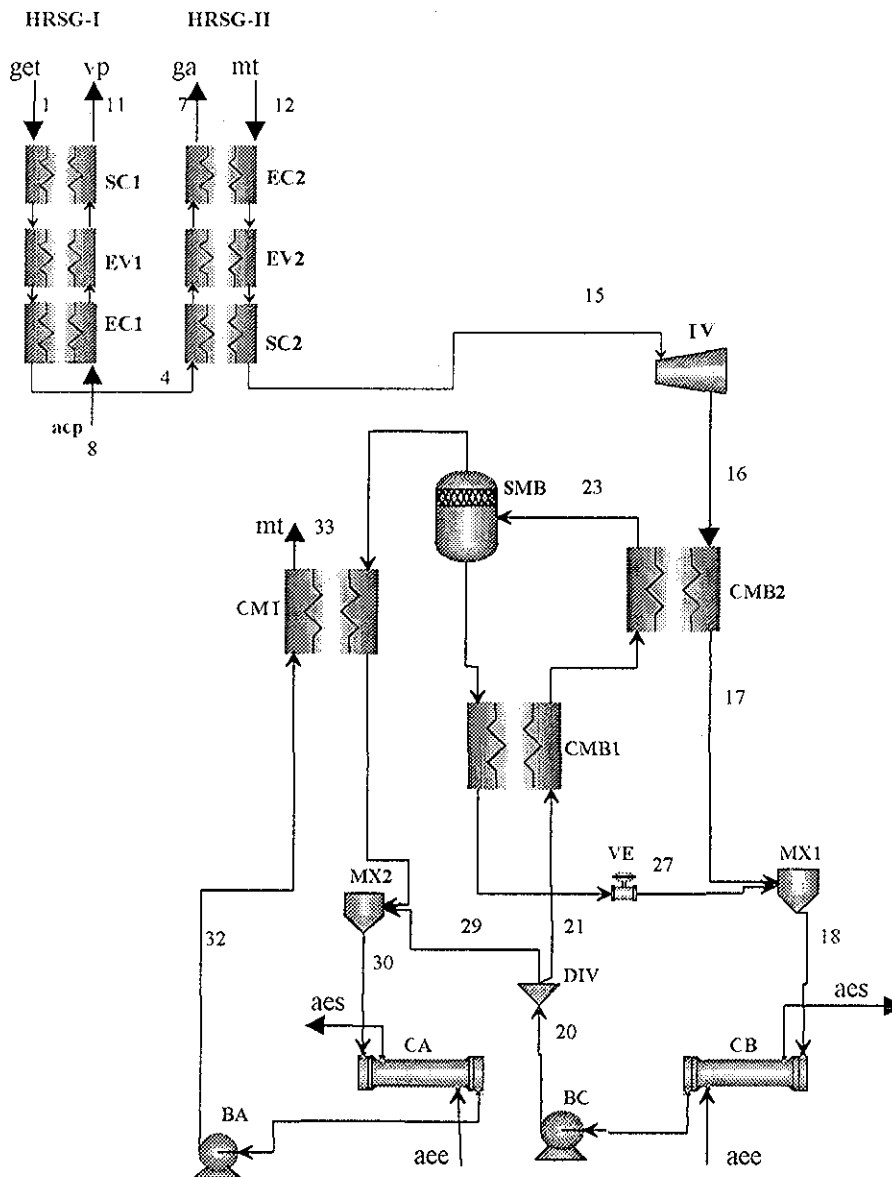


Figura 4.2. Diagrama de flujo del ciclo de Kalina

donde:

acp	=	Agua condensada de proceso	EV	=	Evaporador
ace	=	Agua de enfriamiento de entrada	ga	=	Gases al ambiente
aes	=	Agua de enfriamiento de salida	get	=	Gases de escape de la turbina de gas
BA	=	Bomba de alimentación	mt	=	Mezcla de trabajo
BC	=	Bomba de condensado	mtt	=	Mezcla de trabajo de la turbina de vapor
CB	=	Condensador de baja presión	MX	=	Mezclador
CA	=	Condensador de alta presión	SC	=	Sobrecalentador
CMB	=	Calentador de mezcla básica	SMB	=	Separador de mezcla básica
CMT	=	Calentador de mezcla de trabajo	IV	=	Turbina de vapor
DIV	=	Divisor	VE	=	Válvula de expansión
EC	=	Economizador	vp	=	Vapor para proceso

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

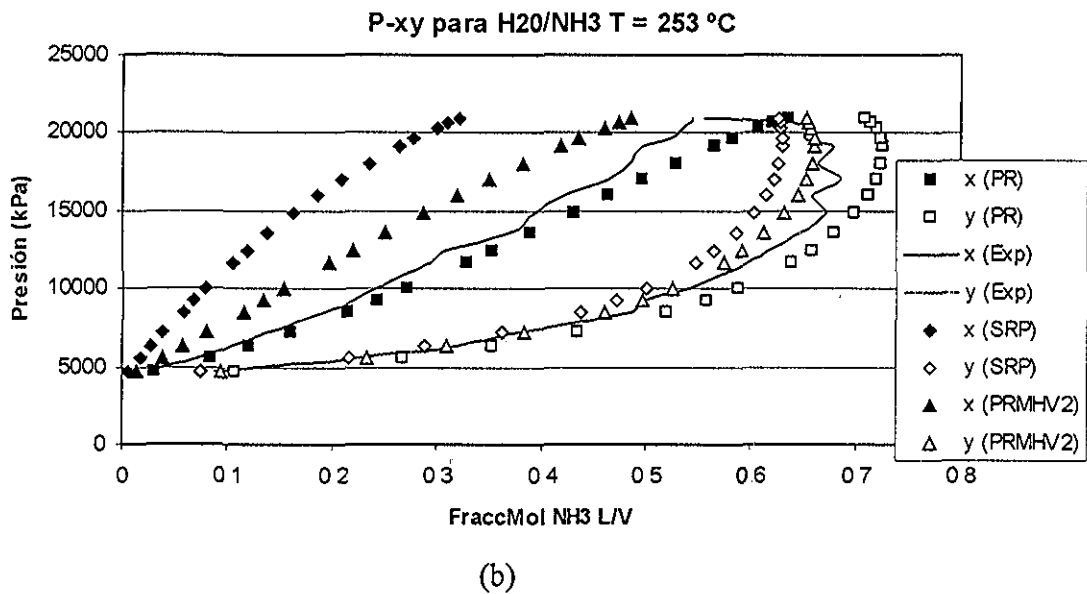
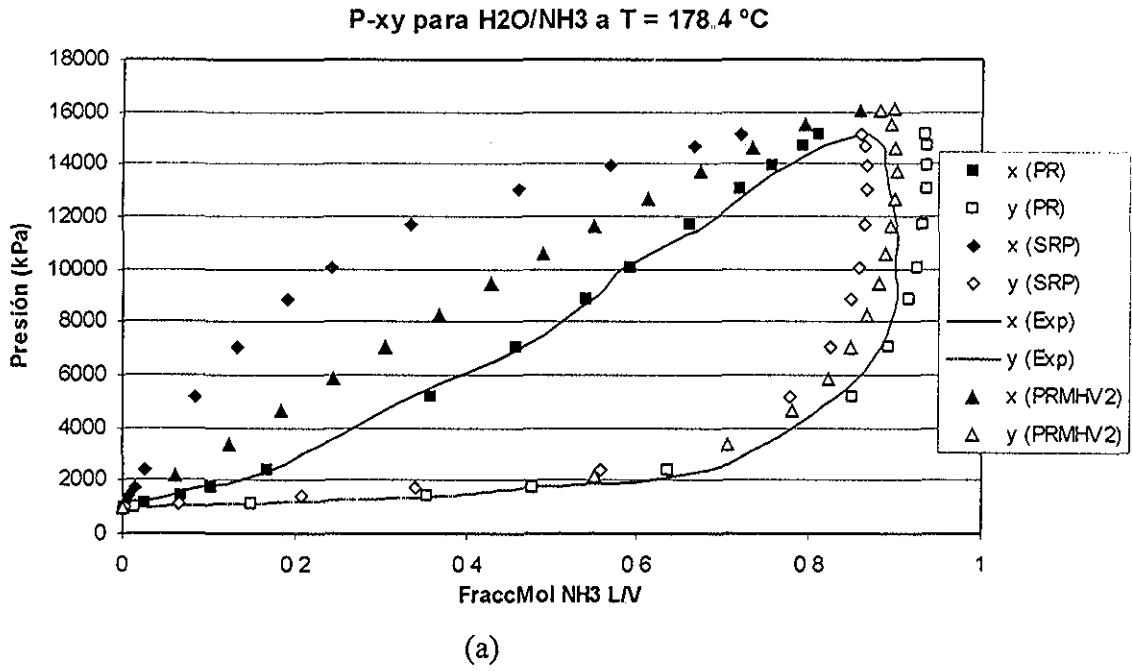


Figura 4.3. Gráfica de equilibrio vapor - líquido de datos experimentales y datos generados con Aspen Plus para tres ecuaciones de estado a (a) 178.4 °C y (b) 253 °C

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## CAPÍTULO V

### PLANTEAMIENTO Y SOLUCIÓN DEL PROBLEMA

En este capítulo se plantea el problema de suministro de energía eléctrica y de vapor en la refinería de PEMEX Ing Antonio M Amor (RIAMA), ubicada en Salamanca, Guanajuato. Para la solución del problema se planteó la integración del ciclo de potencia de Kalina en la parte baja de un ciclo combinado para producir electricidad de manera más eficiente que con el ciclo convencional de Rankine; ambos ciclos fueron simulados y evaluados termodinámicamente como se describe en este capítulo.

#### **V.1. Problema: El suministro de energía eléctrica en el proceso de destilación del petróleo.**

En el proceso de refinación del petróleo se obtienen por destilación los hidrocarburos o familias de hidrocarburos. Para obtener los diversos productos (combustibles, asfaltos, grasas, azufre, materia prima para la industria petroquímica base, etc.) es necesario someter la materia prima a una serie de pasos de transformación, que se dividen en tres grupos principales: a) destilación, b) desintegración y c) purificación. En cada etapa del proceso de refinación del petróleo se requiere de energía eléctrica y térmica, esta energía se genera por medio de calderas que operan a fuego directo y a diferentes niveles de presión; la presión a la que sale el vapor depende del uso que se le vaya a dar, ya sea para operar los turbogeneradores, turbocompresores o como vapor para proceso, ver Figura 5.1.

El esquema de la Figura 5.1 ha sido y continúa siendo en la mayoría de las plantas de PEMEX la forma de generar la energía eléctrica y térmica, esta última al 100 %, mientras que con la CFE se tienen convenios de respaldo de la energía eléctrica; sin embargo, muchas veces se presentan fallas con el suministro [16] que repercuten en horas de paro de la planta y consecuentemente en pérdidas económicas; por esta razón la tendencia, no sólo de PEMEX sino, de muchas industrias es generar su propia energía eléctrica y térmica.

El cR es el más utilizado para la generación de energía eléctrica con turbinas de vapor, pero cuando la fuente de calor es de baja temperatura (300 a 400 °C) [37] su efectividad se

reduce considerablemente con respecto al cK, por tal motivo surgió el interés en el Grupo de Exergia del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y en este proyecto de tesis en demostrar termodinámicamente que el cK es más eficiente que el cR a las mismas condiciones térmicas de frontera.

Se propuso generar el 100% de energía eléctrica en un arreglo de ciclo combinado turbina de gas – ciclo de Kalina y se comparó con el arreglo turbina de gas – ciclo Rankine; se obtuvieron eficiencias de primera ley y se realizó el análisis exérgico. En un segundo caso se simuló el ciclo combinado con cogeneración para ambos ciclos de Kalina y Rankine e igualmente se evaluaron termodinámicamente.

Tomando como base la demanda energética de la refinería RIAMA [16] se tienen que generar 81 MW de energía eléctrica y 691 t/h de vapor de media presión ( $19 \text{ kg/cm}^2$ ). Existe también consumo de vapor de alta y baja presión, pero para el caso de cogeneración sólo se simuló la producción de vapor de media, el cual se requiere a  $280^\circ\text{C}$ . Para cubrir esta demanda se seleccionaron dos modelos de turbinas de gas: La W251B11/B12 y la V64 3A, ambas de Siemens Westinghouse [28], cuyas especificaciones se detallan en la Tabla 5.1.

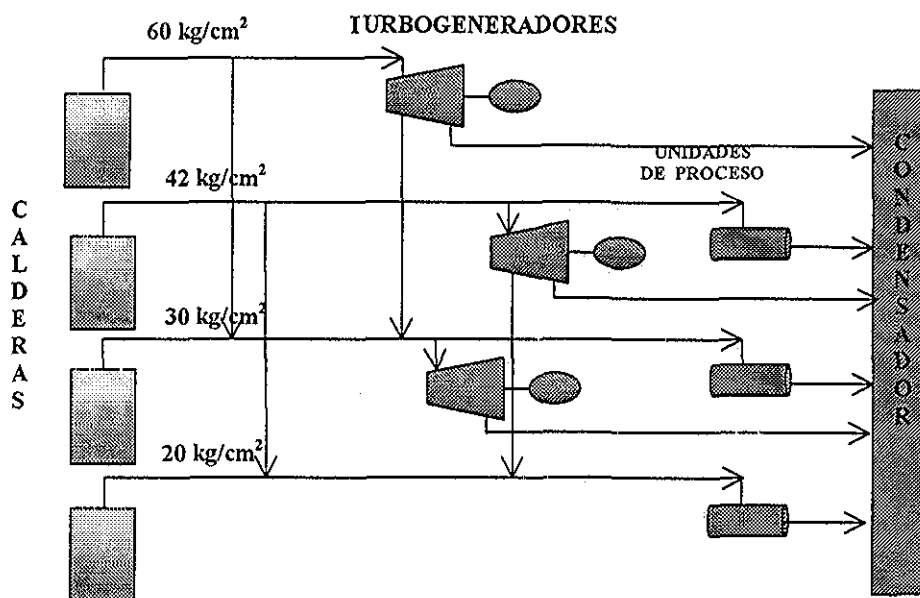


Figura 5.1. Diagrama de generación de vapor para potencia y calentamiento, adaptada de la referencia [27]

Tabla 5.1. Especificaciones de dos modelos de turbinas en condiciones ISO\*

Modelo	W251B11/12	V64.3A
Año	1982	1996
Potencia MW	49.50	67.00
Consumo específico de combustible kJ/kWh	11 024	10 371
Relación de compresión	15.3	15.8
Flujo másico kg/s	175.25	191.13
Velocidad rpm	5425	5400
Temp. entrada a la TG °C	1177	1315
Temp. Escape de la TG °C	514	589

Los modelos de turbinas de la Tabla 5.1 se simularon con el software Thermal [29], a las condiciones del sitio que son:

#### Condiciones climatológicas del lugar (Salamanca, Gto.):

Elevación sobre el nivel del mar: 1723 m

Presión atmosférica: 631 mmHg = 0.8413 bar = 84.13 kPa

Temperatura	Bulbo seco (°C)	Bulbo húmedo (°C)
Máxima	42.0	
Mínima	3.5	
Promedio	21.0	
Media Anual	28.8	28.0
Humedad Relativa	Porcentaje	
Máxima	90.0	
Mínima	19.0	
Promedio en 30 días	45.0	

Los resultados de la simulación de las turbinas de gas en condiciones del sitio se detallan en la Tabla 5.2

\* Condiciones ISO: P = 1 atm, T = 15 °C

Tabla 5.2. Resultados de la simulación de las turbinas de gas en condiciones del sitio

Modelo	W251B11/12	V64.3A
Potencia MW	33.56	45.72
Consumo específico de combustible kJ/kWh	11 763 25	11 155 60
Flujo másico kg/s	130.45	142.27
Temp. Escape °C	550	628
Eficiencia Térmica %	30.607	32.275

Para cubrir la demanda eléctrica se deberán instalar dos de cada uno de los modelos de las turbinas de gas seleccionadas. En el Capítulo VI se analiza y discute la distribución que se le puede dar a los excedentes de energía eléctrica.

La simulación de la parte baja del ciclo combinado se realizó con el simulador de procesos Aspen Plus 10.2, tanto para el ciclo de Kalina como para el de Rankine. Los datos obtenidos del simulador Thermal fueron introducidos al simulador Aspen plus 10.2. Se consideró el gas de refinería como el combustible a quemar en la cámara de combustión de la turbina de gas y la composición de los gases de escape fueron tomados de la referencia [16].

Se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson – Boston-Matías (PR-BM) para evaluar las propiedades termodinámicas de los gases de escape; esta ecuación de estado es recomendada por Aspen Plus para la simulación de procesos de generación de potencia, para la aplicación particular de la combustión. Las propiedades termodinámicas del agua fueron calculadas con las tablas de vapor y para la mezcla agua – amoníaco se utilizaron las ecuaciones de estado de Peng – Robinson (PR) y Peng – Robinson - Matías – Heron- Vidal (PRMHV2) como se describió en el Capítulo IV.

Por cada modelo de turbina de gas se realizaron cuatro simulaciones, arregladas de la siguiente manera:

- Ciclo combinado de Kalina con turbina de gas: W251B11/12 y V64.3A.
- Ciclo combinado de Kalina con cogeneración, turbina de gas: W251B11/12 y V64.3A.

- Ciclo combinado de Rankine con turbina de gas: W251B11/12 y V64 3A
- Ciclo combinado de Rankine con cogeneración, turbina de gas: W251B11/12 y V64 3A.

Se realizaron ocho simulaciones con estas configuraciones, más 16 que se realizaron con el modelo de turbina W251B11/12 para los casos con y sin cogeneración para temperaturas desde 300 a 550 °C y 10 más con el modelo de turbina V64 3A para el caso con cogeneración para temperaturas entre 300 y 500 °C; todas necesarias para poder demostrar la efectividad del ciclo de Kalina al operar con fuentes de calor de baja temperatura

## V.2 Suposiciones y parámetros fijos

Las suposiciones y parámetros fijos usados en la simulación y cálculos se dan en la Tabla 5.3 Las caídas de presión en los ciclos, se supone que se concentran en los HRSG que aunque ocurren en todo el ciclo, su valor se engloba en esta sección

Tabla 5.3 Valores de suposiciones y parámetros fijos

Parámetros	Valor
Eficiencia isentrópica de la turbina %	0.85
Eficiencia isentrópica de la bomba %	0.80
Eficiencia mecánica y eléctrica %	0.96
Presión de trabajo máxima en el cK bar	100
Presión de trabajo máxima en el cR bar	100
Presión de trabajo mínima en el cR bar	33
Temperatura de entrada del agua de enfriamiento °C	28.8
Calidad mínima del vapor %	0.90
Caída de presión en el HRSG del cK	5 % $P_{trabajo}$
Caída de presión en el HRSG del cR	4 % $P_{trabajo}$
$\Delta T$ mínima en intercambio de calor vapor - vapor °C	30
$\Delta T$ mínima en intercambio de calor vapor - líquido °C	15
$\Delta T$ mínima en intercambio de calor líquido - líquido °C	5
Elevación de temperatura del agua de enfriamiento °C	15

La fracción másica de amoníaco del fluido de trabajo en el cK es función de muchos parámetros de diseño Marston et al [35] obtuvieron la composición óptima utilizando el método de optimización propuesto por Luus y Jaakola [36] En este trabajo la fracción másica de amoníaco en la mezcla fue de 0.7 para  $T = 300$  °C y de 0.6 para temperaturas superiores



Estos valores de fracción de amoníaco fueron los adecuados para obtener la mayor efectividad del ciclo, pero la selección se hizo a “prueba y error”, de manera que si se necesita ser más riguroso en la selección de esta composición es recomendable obtenerla a través de un método de optimización. En el cR la efectividad del ciclo varía con la presión de trabajo, se simuló el ciclo a 33 bar para  $T = 300\text{ °C}$ , a 60 bar para temperaturas de 300 a 400 °C y a 100 bar para temperaturas de 450 a 550 °C. En ambos ciclos se cuidó que la calidad del vapor fuera igual o mayor a 90 %.

### V.3 Descripción del proceso

Se seleccionaron dos configuraciones para ser descritas, una del cK y otra del cR, ambas con cogeneración, las cuales se describen a continuación:

#### Ciclo de Kalina con cogeneración, turbina de gas modelo: W251B11/12

En la Figura 5.2 se presenta el diagrama de flujo del ciclo de Kalina con cogeneración y la Tabla 5.4 detalla los parámetros de operación del ciclo. Es importante mencionar que el simulador de procesos Aspen plus 10.2 no es apto para simular ciclos cerrados, pero la estrategia que se siguió para la simulación de los ciclos es que la corriente de entrada y de salida del fluido de trabajo (p, ej; 12 y 33 de la Figura 5.2) deberán estar a las mismas condiciones para que se puedan tomar como ciclo un cerrado. El objetivo de este ciclo es generar energía eléctrica y vapor de media presión para proceso de manera más eficiente que con el ciclo convencional de Rankine. Este ciclo lo dividiremos en dos secciones para su mejor apreciación: Sección de generación de vapor y trabajo y Sección de condensación.

#### Sección de generación de vapor y trabajo.

El HRSG-I recibe los gases de escape de la turbina de gas a 550 °C, los cuales ceden energía (proceso de 1 a 4) al agua que entra a 115 °C y 19.61 bar y sale como vapor sobrecalentado a 280 °C y 18.63 bar (proceso de 8 a 11). El HRSG-I está formado de: Un economizador (EC), un evaporador (EV) y un sobrecalentador (SC) y opera a un solo nivel de presión.

El HRSG-II recibe los gases de escape del HRSG-I (corriente 4) a 400 °C, para este caso, y ceden energía a la mezcla agua – amoníaco (fluido de trabajo) que entra a 54.5 °C y 100 bar y sale como vapor sobrecalentado a 370 °C y 95 bar. Los gases de escape son arrojados al ambiente (corriente 7) a 150 °C. El HRSG-II tiene las mismas características que el HRSG-I.

El Vapor sobrecalentado (corriente 15) generado en el HRSG-II entra a la turbina de vapor, donde se expande, genera trabajo y sale a 103 °C y 2.7 bar.

### Sección de condensación.

En esta sección se lleva a cabo la condensación de la mezcla, la cual se logra a través de un proceso complejo que involucra varios equipos y se detalla a continuación:

La corriente 16, que proviene del escape de la turbina de vapor, a 103 °C, 2.7 bar y 0.60 fracción de amoníaco, se hace pasar a través de un intercambiador de calor a contra flujo, donde cede energía para precalentar la “solución básica”.

Del calentador de mezcla básica CMB2 sale la corriente 17 a 83 °C y 2.7 bar, la cual se mezcla con la corriente 27, que es un líquido “pobre” en amoníaco, a 38.9 °C, a la misma presión que 17 y a 0.2939 fracción de amoníaco. El resultado de la mezcla (corriente 18) es una composición “básica” a 55 °C, 2.7 bar y 0.3733 fracción de amoníaco.

La composición “básica” se convierte en líquido en el condensador de baja presión, el cual sale a 33.8 °C y 2.7 bar. Este líquido se bombea a 7 bar (corriente 20), después se divide en las corrientes 29 y 21. La corriente 29 es una pequeña fracción de 20, que se usa para diluir el vapor rico en amoníaco y restituir la mezcla de trabajo.

La corriente 21, composición “básica”, se deberá separar en vapor “rico” y líquido “pobre” en amoníaco en un tanque de flasheo SMB, por eso se precalienta en el calentador de mezcla básica CMB1 y el CMB2.

La composición básica entra al tanque de flasheo a 82.5 °C y 7 bar. Este tanque opera a presión constante y carga térmica cero. De aquí se obtienen como productos: vapor "rico" en amoníaco a 0.9520 fracción de amoníaco y líquido "pobre" en amoníaco a 0.2939 fracción de amoníaco, ambos productos a las mismas condiciones de T y P que la corriente 23.

El líquido "pobre" se pasa a través del CMB1 para precalentar la composición básica y después se pasa por una válvula reductora de presión, donde disminuye su presión de 7 a 2.7 bar (corriente 27) y se mezcla con la corriente 17 para formar la composición "básica".

El vapor "rico" se pasa a través del calentador de mezcla de trabajo CMI para precalentar la mezcla de trabajo y después se mezcla con la corriente 29 para restituir la composición de trabajo (corriente 30). La corriente 30 a 57 °C, 7 bar y 0.60 fracción de amoníaco se convierte en líquido en el condensador de alta presión, el cual sale a 33.8 °C y 7 bar. Este líquido se bombea a 100 bar (corriente 32), después se precalienta en el calentador CMI a 54.5 °C (corriente 33 ó 12), se envía nuevamente al HRSG-II y el ciclo se repite.

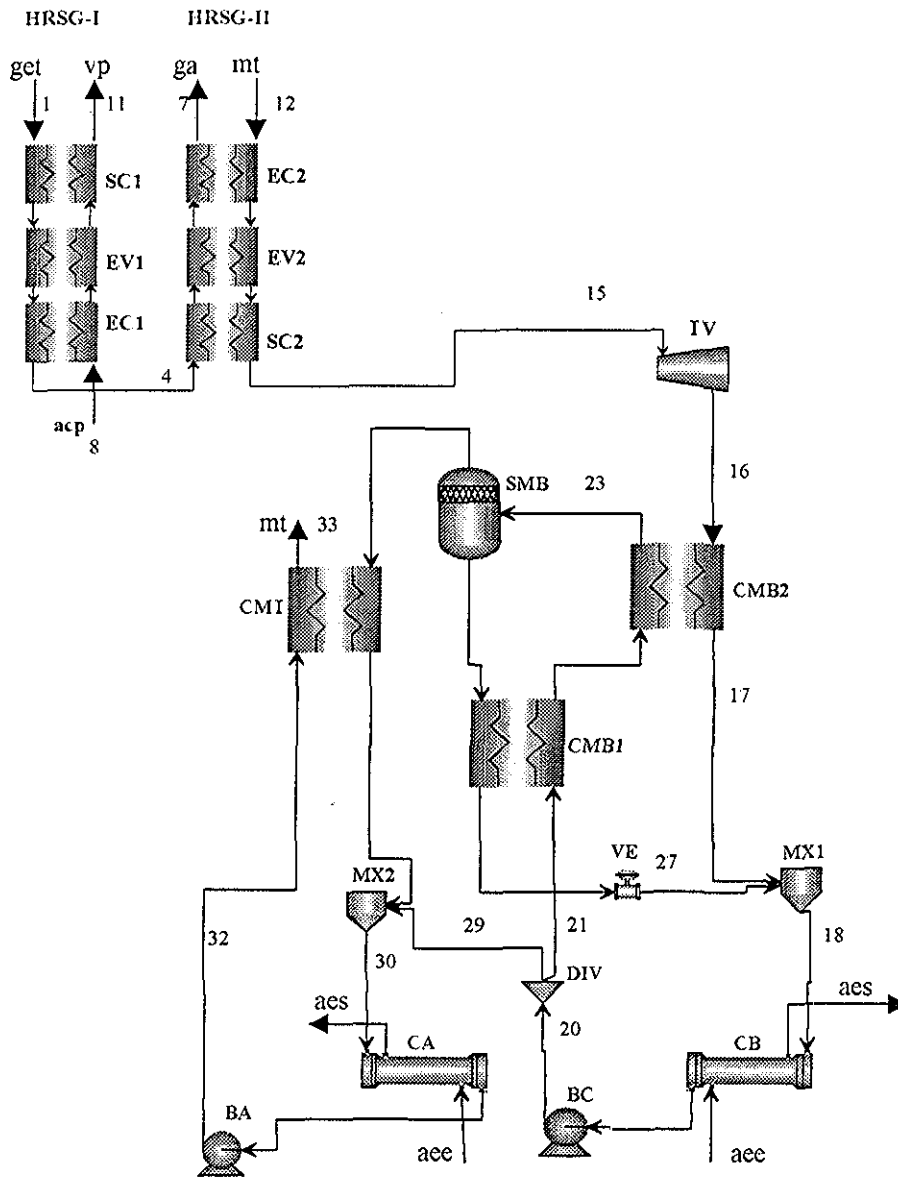


Figura 5.2. Diagrama de flujo del ciclo de Kalina

donde:

- |     |   |                                 |     |   |  |
|-----|---|---------------------------------|-----|---|--|
| acp | = | Agua condensada de proceso      | EV  | = | Evaporador                               |
| aec | = | Agua de enfriamiento de entrada | ga  | = | Gases al ambiente                        |
| aes | = | Agua de enfriamiento de salida  | get | = | Gases de escape de la turbina de gas     |
| BA  | = | Bomba de alimentación           | mt  | = | Mezcla de trabajo                        |
| BC  | = | Bomba de condensado             | mtt | = | Mezcla de trabajo de la turbina de vapor |
| CB  | = | Condensador de baja presión     | MX  | = | Mezclador                                |
| CA  | = | Condensador de alta presión     | SC  | = | Sobrecalentador                          |
| CMB | = | Calentador de mezcla básica     | SMB | = | Separador de mezcla básica               |
| CMT | = | Calentador de mezcla de trabajo | TV  | = | Turbina de vapor                         |
| DIV | = | Divisor                         | VE  | = | Válvula de expansión                     |
| EC  | = | Economizador                    | vp  | = | Vapor para proceso                       |

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Tabla 5.4 Parámetros del ciclo de Kalina con cogeneración para el modelo de turbina de gas W251B11/12

No. de corriente	1	2	3	4	5	6
Temperatura °C	550.00	539.01	425.51	400.05	358.22	216.15
Presión bar	1.10	1.06	1.01	0.99	0.95	0.92
Flujo másico de NH3 kg/hr	0	0	0	0	0	0
Flujo másico total kg/hr	469,468	469,468	469,468	469,468	469,468	469,468
Entalpía kJ/kg	-820.64	-833.93	-969.22	-999.07	-1 047.70	-1 209.40
Entropía kJ/kg K	1.16	1.15	0.99	0.95	0.89	0.61
Fracción vapor	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Fracción líquido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
No. de corriente	7	8	9	10	11	12
Temperatura °C	150.01	115.00	210.90	210.13	280.00	54.50
Presión bar	0.88	19.61	19.42	19.12	18.63	100.00
Flujo másico de NH3 kg/hr	0	0	0	0	0	33.082
Flujo másico total kg/hr	469,468	33,540	33,540	33,540	33,540	55,136
Entalpía kJ/kg	-1 283.10	-15 487.00	-15,069.00	-13 176.00	-12,990.00	-8,764.20
Entropía kJ/kg K	0.46	-7.95	-6.99	-3.07	-2.70	-9.96
Fracción vapor	1.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00
Fracción líquido	0.00	1.00	1.00	0.00	0.00	1.00
No. de corriente	13	14	15	16	17	18
Temperatura °C	172.62	238.37	370.00	103.04	83.29	55.14
Presión bar	98.33	96.66	95.00	2.70	2.70	2.70
Flujo másico de NH3 kg/hr	33,082	33,085	33,085	33,085	33,085	79,526
Flujo másico total kg/hr	55,136	55,141	55,142	55,142	55,142	213,190
Entalpía kJ/kg	-8,136.80	-6,760.00	-6,346.00	-6,959.20	-7,669.30	-11,262.00
Entropía kJ/kg K	-8.33	-5.51	-4.78	-4.49	-6.42	-8.77
Fracción vapor	0.00	1.00	1.00	0.95	0.66	0.17
Fracción líquido	1.00	0.00	0.00	0.05	0.34	0.83
No. de corriente	19	20	21	22	23	24
Temperatura °C	33.80	33.85	33.85	68.29	82.65	82.65
Presión bar	2.70	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
Flujo másico de NH3 kg/hr	79,526	79,526	67,005	67,005	67,005	20,564
Flujo másico total kg/hr	213,190	213,190	179,623	179,623	179,623	21,575
Entalpía kJ/kg	-11,602.00	-11,602.00	-11,602.00	-11,421.00	-11,203.00	-3,094.70
Entropía kJ/kg K	-9.84	-9.84	-9.84	-9.28	-8.66	-6.17
Fracción vapor	0.00	0.00	0.00	0.01	0.12	1.00
Fracción líquido	1.00	1.00	1.00	0.99	0.88	0.00
No. de corriente	25	26	27	28	29	30
Temperatura °C	82.65	38.85	38.94	50.32	33.85	57.39
Presión bar	7.00	7.00	2.70	7.00	7.00	7.00
Flujo másico de NH3 kg/hr	46,440	46,440	46,440	20,564	12,522	33,086
Flujo másico total kg/hr	158,047	158,047	158,047	21,575	33,567	55,143
Entalpía kJ/kg	-12,309.00	-12,515.00	-12,515.00	-3,324.90	-11,602.00	-8,363.30
Entropía kJ/kg K	-9.00	-9.62	-9.61	-6.84	-9.84	-8.66
Fracción vapor	0.00	0.00	0.00	0.92	0.00	0.31
Fracción líquido	1.00	1.00	1.00	0.08	1.00	0.69

No. de corriente	31	32	33	34	35	36
Temperatura °C	33.80	35.32	54.44	28.80	43.89	28.80
Presión bar	7.00	100.00	100.00	2.00	2.00	2.00
Flujo másico de NH <sub>3</sub> kg/hr	33,086	33,086	33,086	0	0	0
Flujo másico total kg/hr	55,143	55,143	55,143	1 152.850	1,152,850	444,435
Entalpia kJ/kg	-8,870.40	-8 854.50	-8,764.40	-15 850.00	-15 787.00	-15,850.00
Entropia kJ/kg K	-10.25	-10.24	-9.96	-9.00	-8.80	-9.00
Fracción vapor	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fracción líquido	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

No. de corriente	37
Temperatura °C	43.88
Presión bar	2.00
Flujo másico de NH <sub>3</sub> kg/hr	0
Flujo másico total kg/hr	444,435
Entalpia kJ/kg	-15,787.00
Entropia kJ/kg K	-8.80
Fracción vapor	0.00
Fracción líquido	1.00

### Ciclo de Rankine con cogeneración, turbina de gas modelo: W251B11/12

En la Figura 5.3 se presenta el diagrama de flujo del ciclo de Rankine con cogeneración y la Tabla 5.5 detalla los parámetros de operación del ciclo. El objetivo de este ciclo es generar energía eléctrica y vapor de media presión para proceso de manera eficiente.

El HRSG-I recibe los gases de escape de la turbina de gas a 550 °C, los cuales ceden energía (proceso de 1 a 4) al agua que entra a 115 °C y 19.61 bar y sale como vapor sobrecalentado a 280 °C y 18.63 bar (proceso de 8 a 11). El HRSG-I está formado de: Un economizador (EC), un evaporador (EV) y un sobrecalentador (SC) y opera a un solo nivel de presión.

El HRSG-II recibe los gases de escape del HRSG-I (corriente 4) a 400 °C, en este caso, y ceden energía al agua (fluido de trabajo) que entra a 111.5 °C y 60 bar y sale como vapor sobrecalentado a 370 °C y 57.6 bar. Los gases de escape son arrojados al ambiente (corriente 7) a 246 °C. El HRSG-II tiene las mismas características que el HRSG-I.

El vapor sobrecalentado (corriente 15) generado en el HRSG-II entra a la turbina de vapor, donde se expande, genera trabajo y sale a 111.5 °C y 1.5 bar.

La corriente 16 se divide en las corrientes 17 y 19, esta última es una pequeña fracción de vapor que será usada para eliminar los gases no condensables en el deareador. La corriente 17, que representa el fluido de trabajo, se condensa y se envía al deareador donde por contacto directo con el vapor (corriente 19) se eliminan los gases no condensables a la misma vez que se precalienta. El resultado es un líquido precalentado (corriente 20) a 111 °C y se bombea a 60 bar y entra nuevamente al HRSG-II a 111.5 °C para repetir el ciclo.

En ambos ciclos Kalina y Rankine el agua que entra al HRSG-I (corriente 8) forma parte del ciclo de vapor para proceso de la refinería y no fue simulado en este trabajo, sólo se simuló la aportación que corresponde a vapor de media, generada en el HRSG-I (corriente de 8 a 11).

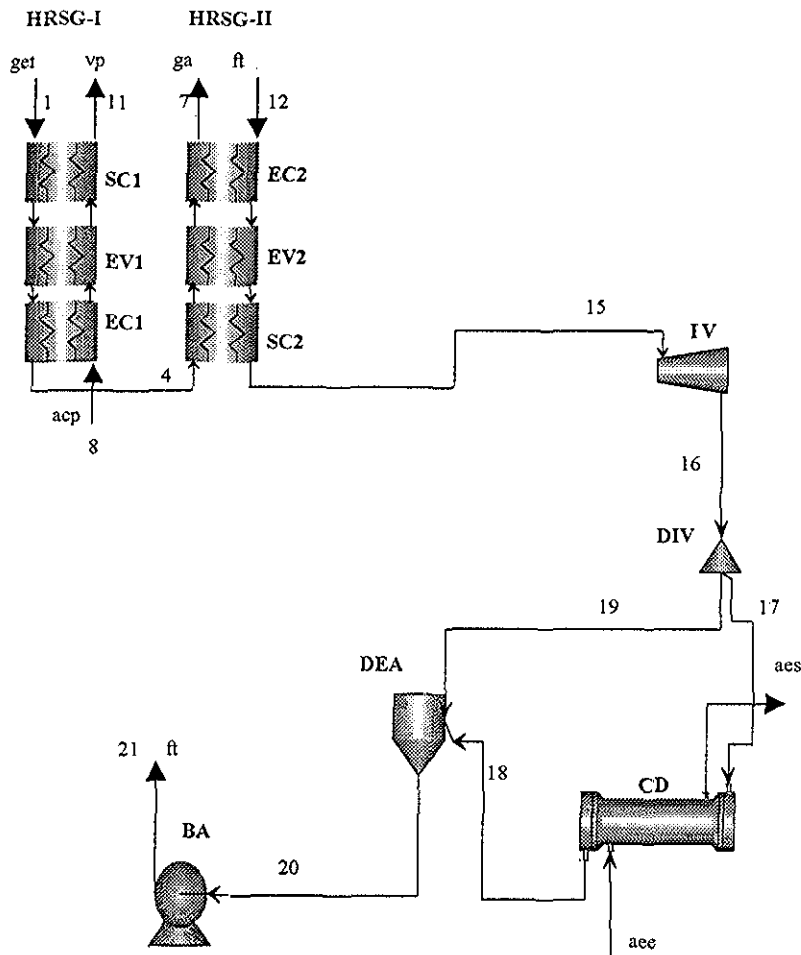


Figura 5.3. Diagrama de flujo del ciclo de Rankine

donde:

- |     |   |                                 |     |   |                                      |
|-----|---|---------------------------------|-----|---|--------------------------------------|
| acp | = | Agua condensada de proceso      | EV  | = | Evaporador                           |
| aee | = | Agua de enfriamiento de entrada | ga  | = | Gases al ambiente                    |
| aes | = | Agua de enfriamiento de salida  | get | = | Gases de escape de la turbina de gas |
| BA  | = | Bomba de alimentación           | ft  | = | Fluido de trabajo                    |
| CD  | = | Condensador                     | SC  | = | Sobrecalentador                      |
| DEA | = | Deaerador                       | IV  | = | Turbina de vapor                     |
| DIV | = | Divisor                         | vp  | = | Vapor para proceso                   |
| EC  | = | Economizador                    |     |   |                                      |

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Tabla 5.5 Parámetros del ciclo de Rankine con cogeneración para el modelo de turbina de gas W251B11/12

No. de corriente	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura °C	550 00	539 09	425 69	400 30	381 84	289 82	246 12
Presión bar	1 10	1 06	1 03	0 99	0 95	0 92	0 88
Flujo másico kg/hr	469,207	469,207	469,207	469,207	469,207	469,207	469,207
Entalpía kJ/kg	-820 61	-833 80	-968 98	-998 75	-1,020 30	-1,126 20	-1 175 70
Entropía kJ/kg K	1 16	1 15	0 98	0 95	0 93	0 77	0 69
Fracción vapor	1 00	1 00	1 00	1 00	1 00	1 00	1 00
Fracción líquido	0 00	0 00	0 00	0 00	0 00	0 00	0 00
No. de corriente	8	9	10	11	12	13	14
Temperatura °C	115 00	210 77	210 98	280 00	111 50	274 72	273 83
Presión bar	19 61	19 37	19 45	18 83	60 00	59 20	58 40
Flujo másico kg/hr	33,475	33,475	33,475	33,475	31,516	31,516	31 516
Entalpía kJ/kg	-15 487 00	-15,070 00	-13 175 00	-12,990 00	-15,499 00	-14,762 00	-13 185 00
Entropía kJ/kg K	-7 95	-6 99	-3 08	-2 71	-7 99	-6 41	-3 52
Fracción vapor	0 00	0 00	1 00	1 00	0 00	0 00	1 00
Fracción líquido	1 00	1 00	0 00	0 00	1 00	1 00	0 00
No. de corriente	15	16	17	18	19	20	21
Temperatura °C	370 00	111 36	111 36	33 80	111 36	110 89	111 71
Presión bar	57 60	1 50	1 50	1 50	1 50	1 50	60 00
Flujo másico kg/hr	31,516	31,516	27,205	27,205	4,311	31,516	31,516
Entalpía kJ/kg	-12,865 00	-13 468 00	-13,468 00	-15 829 00	-13,468 00	-15,506 00	-15 498 00
Entropía kJ/kg K	-2 97	-2 70	-2 70	-8 93	-2 70	-8 00	-7 99
Fracción vapor	1 00	0 91	0 91	0 00	0 91	0 00	0 00
Fracción líquido	0 00	0 09	0 09	1 00	0 09	1 00	1 00
No. de corriente	22	23					
Temperatura °C	28 80	43 81					
Presión bar	2 00	2 00					
Flujo másico kg/hr	1 025,360	1,025,360					
Entalpía kJ/kg	-15,850 00	-15 787 00					
Entropía kJ/kg K	-9 00	-8 80					
Fracción vapor	0 00	0 00					
Fracción líquido	1 00	1 00					

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSIONES

En este capítulo se detallan los resultados del análisis de los ciclos de Kalina y de Rankine, en configuraciones sin y con cogeneración. Se hicieron análisis de la primera y la segunda ley y se obtuvo la efectividad exérgica de cada configuración con las ecuaciones que se presentaron en el Capítulo I y con base en los resultados obtenidos se sugirió la configuración más adecuada. Se concluye con comentarios que se deberán tomar en cuenta a cerca del diseño del cK y del cuidado que se debe tener al manejar la mezcla agua – amoníaco.

#### Resultados

En la Tabla 6.1 se presentan los resultados de la simulación de los ciclos cK y cR, para el caso sin cogeneración en un rango de temperatura de la fuente de calor de 300 a 550 °C. Con estas configuraciones ambos parámetros de medición, eficiencia de la primera ley ( $\eta_I$ ) y efectividad exérgica ( $\epsilon$ ) resultaron ser mayores para el cK en el rango de temperatura establecido.

La presión de trabajo ( $P_t$ ) fue constante para el cK, 100 bar, mientras que para el cR varió de 33 a 100 bar, esta limitación fue impuesta por la temperatura de saturación del agua, ya que, si se intentaba trabajar a 100 bar y a bajas temperaturas, p. ej; 300 °C, la temperatura de saturación del agua era mayor que la temperatura de la fuente de calor (gases de escape de la turbina de gas) y el vapor generado en el HRSG no era adecuado para operar la turbina de vapor por su baja calidad. Otro parámetro importante es la presión de vacío ( $P_v$ ), esta varió desde 8 hasta 2.5 bar para el cK y de 2.2 hasta 1.5 para el cR. El cK normalmente trabaja con  $P_v$  arriba de la presión atmosférica, dependiendo de la composición de la mezcla y de la temperatura del agua de enfriamiento; sin embargo una  $P_v$  por arriba de la presión atmosférica para el cR es relativamente alta, lo que provocó una gran pérdida de exergía en la turbina de vapor, como se puede ver en las gráficas de las Figuras 6.3 y 6.4; sin embargo no hay que olvidar que la configuración de estos ciclos es de un solo nivel de presión y no hay

extracciones en la turbina de vapor para recalentamiento y precalentamiento, por lo que, si tratamos de bajar más la  $P_v$  nos enfrentaríamos al problema de la humedad a la salida de la turbina; lo que conduciría a problemas de erosión de los alabes. Por lo tanto para estas configuraciones del cK y del cR, los valores de las  $P_v$  que se muestran en las tablas resultaron ser las apropiadas para que la calidad del vapor a la salida de la turbina se encuentre en los límites de diseño y, las temperaturas de precalentamiento de la mezcla a través de los precalentadores y del agua a través del deareador sean adecuadas.

La fracción de amoníaco que hace óptimo al cK fue de 0.6 para el rango de temperaturas establecido, excepto para la temperatura de 300 °C que fue de 0.7.

En la gráfica de la Figura 6.1 se puede apreciar como varía la efectividad exérgica de los ciclos con la temperatura, la mayor efectividad exérgica se da a los 500 °C y es de 52.58 % para el cK, ésta es 14.9 % mayor que la del cR; sin embargo, como ya se había predicho el cK es aún más ventajoso que el cR al operar con fuentes de calor de baja temperatura. P. ej; la efectividad del cK es de 30 a 60 % mayor que la del cR al operar con fuentes de calor de 400 a 300 °C respectivamente.

Tabla 6.1. Resultados del ciclo inferior de la configuración en ciclo combinado sin cogeneración.

T °C	$\eta_I$ %		$\epsilon$ %		Wn kW		Pt bar		Pv bar		NH3 %	Diferencia $\epsilon$ %
	cK	cR	cK	cR	cK	cR	cK	cR	cK	cR		
300	18.17	17.27	38.08	23.71	3,991.30	1,505.40	100	33	8.0	2.2	0.7	60.61
350	23.41	18.49	48.82	27.02	6,894.60	2,204.50	100	60	2.9	3.8	0.6	80.68
400	24.56	22.89	50.5	38.68	9,095.70	5,181.70	100	60	2.7	1.5	0.6	30.56
450	25.73	25.82	51.76	43.43	11,501.00	7,315.40	100	100	2.6	1.5	0.6	19.18
500	26.75	26.41	52.58	45.73	14,032.00	10,314.10	100	100	2.6	1.5	0.6	14.98
550	26.99	26.56	51.89	46.69	16,275.00	13,329.28	100	100	2.5	1.5	0.6	11.14

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

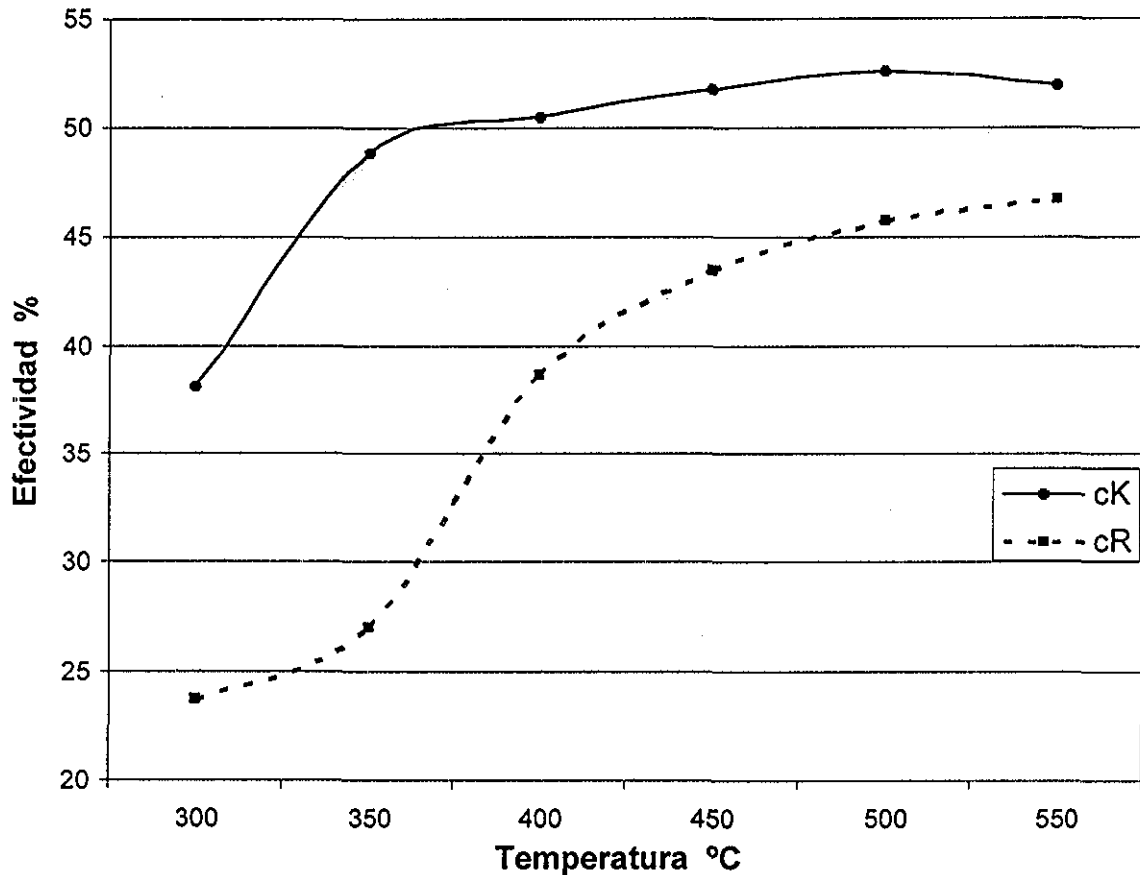


Figura 6.1. Comparación de las efectividades de los cK y cR sin cogeneración para el rango de temperatura de 300 a 550 °C.

En la gráfica de la Figura 6.2 se muestra la producción total de irreversibilidad (pérdidas de exergía) de cada ciclo para el rango de temperaturas establecido, y como se aprecia en dicha gráfica en el rango de temperatura de 350 a 300 °C la diferencia en la producción de irreversibilidad es más pronunciada para el cK que para el cR, 23 a 39 % respectivamente, pero aún así, es en este rango donde el cK es más efectivo.

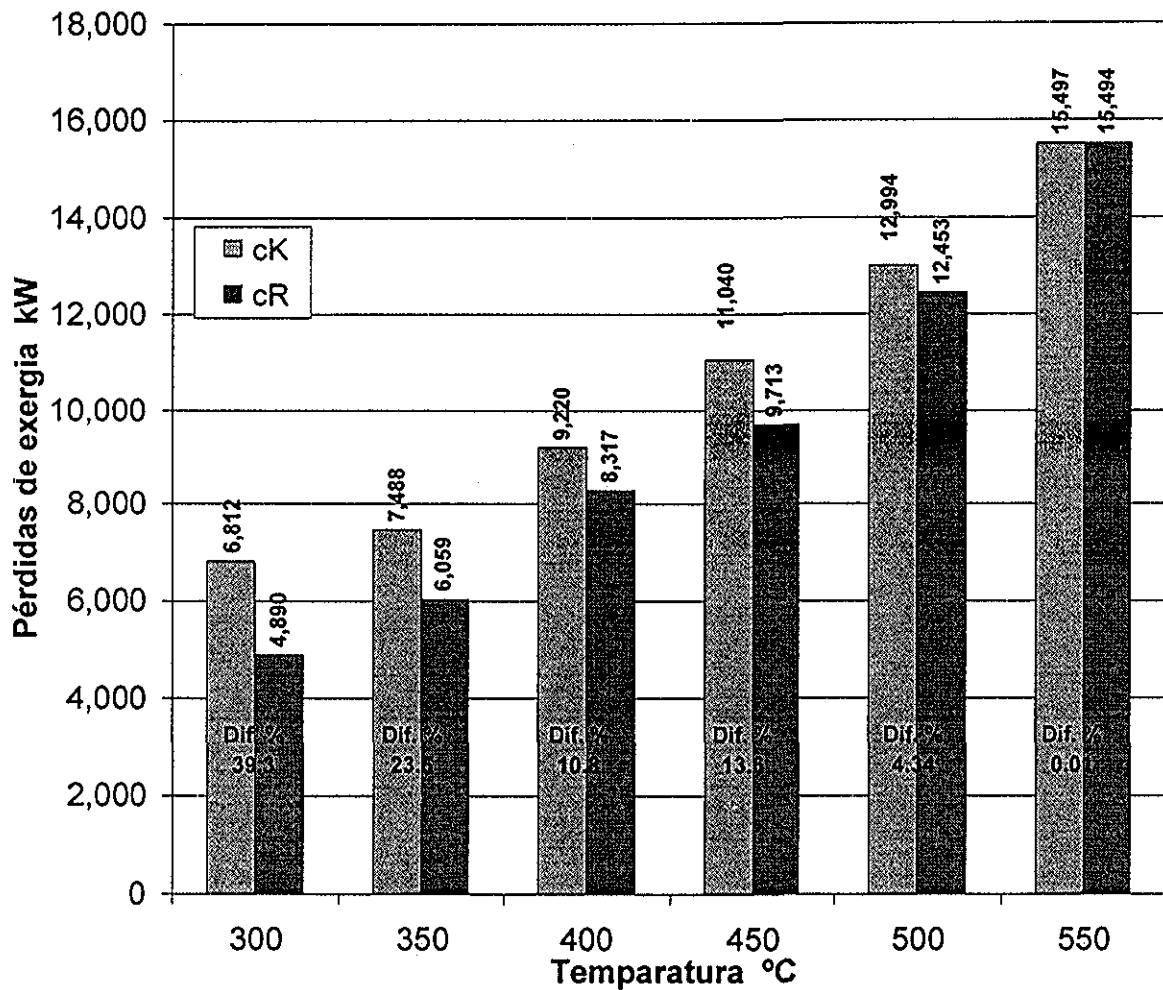


Figura 6.2. Comparación de las pérdidas de exergía en los cK y cR para el rango de temperatura de 300 a 550 °C.

En las Tablas 6.2 y 6.3 se da la descripción de los equipos de los cK y cR respectivamente. En las Figuras 6.3 y 6.4 se presentan gráficamente los kW de pérdidas de exergía para los equipos del cK y el cR sin cogeneración respectivamente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 6.2. Equipos del ciclo de Kalina

Clave	Descripción
HRSG	Caldera del tipo recuperación de calor, simulada en Aspen con el modelo HeatX, ubicado en la carpeta Heat Exchangers.
CMB#	Calentador de mezcla básica 1 y 2, intercambiador de calor a contra flujo simulado en Aspen con el modelo HeatX.
CB	Condensador de baja presión, intercambiador de calor a contra flujo simulado en Aspen con el modelo HeatX.
IV	Turbina de vapor, sin extracciones y a condensación, simulada en Aspen con el modelo Turbine, ubicado en la carpeta Pressure Changers.
MX#	Mezclador 1 y 2, simulado en Aspen con el modelo Mixer, ubicado en la carpeta Mixers and Splitters.
CA	Condensador de alta presión, intercambiador de calor a contra flujo simulado en Aspen con el modelo HeatX.
CMT	Calentador de la mezcla de trabajo, intercambiador de calor a contra flujo simulado en Aspen con el modelo HeatX.
BA	Bomba de alimentación, simulada en Aspen con el modulo Pump, ubicado en la carpeta Pressure Changers.
SMB	Separador de mezcla básica, Tanque separador simulado en Aspen con el modelo Flash 2, ubicado en la carpeta Separators.
VE	Válvula de expansión, válvula reductora de presión simulada en Aspen con el modelo Valve, ubicado en la carpeta Pressure Changers.
BC	Bomba de condensado, simulada en Aspen con el modulo PUMP.

Tabla 6.3. Bloques del ciclo de Rankine (la descripción de estos equipos es igual a las del cK)

Clave	Descripción
HRSG	Caldera del tipo recuperación de calor
IV	Turbina de vapor
CD	Condensador
MX	Deareador
BA	Bomba de alimentación

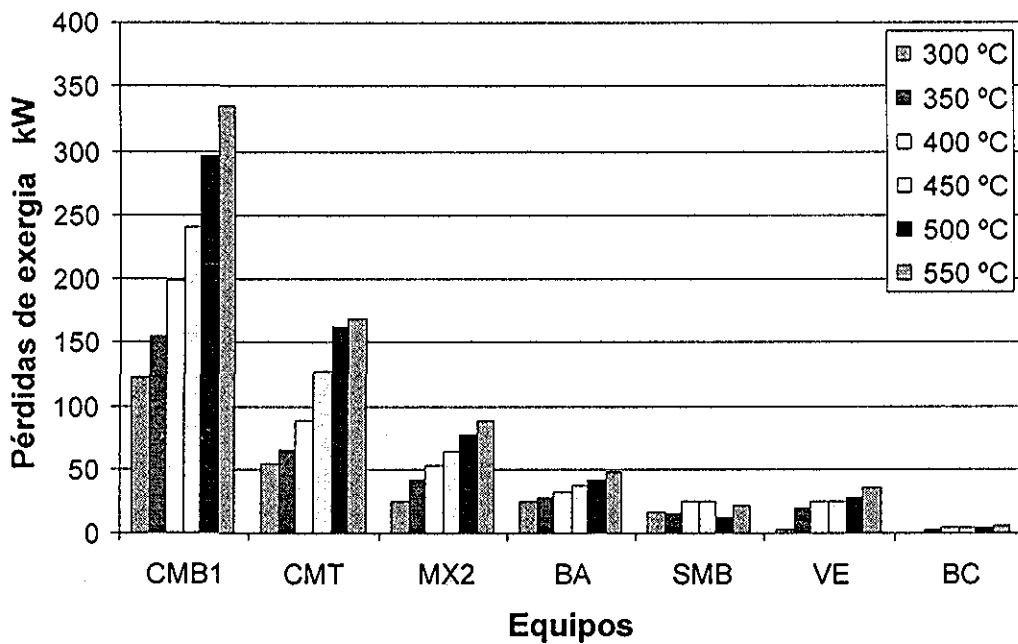
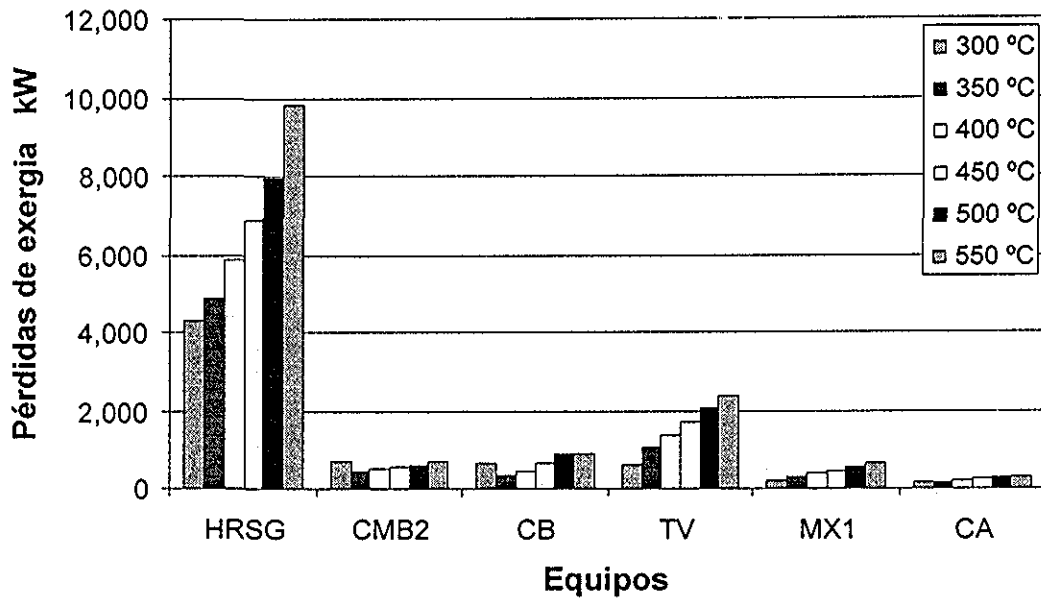


Figura 6.3. Pérdidas de exergía en los equipos del cK sin cogeneración.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

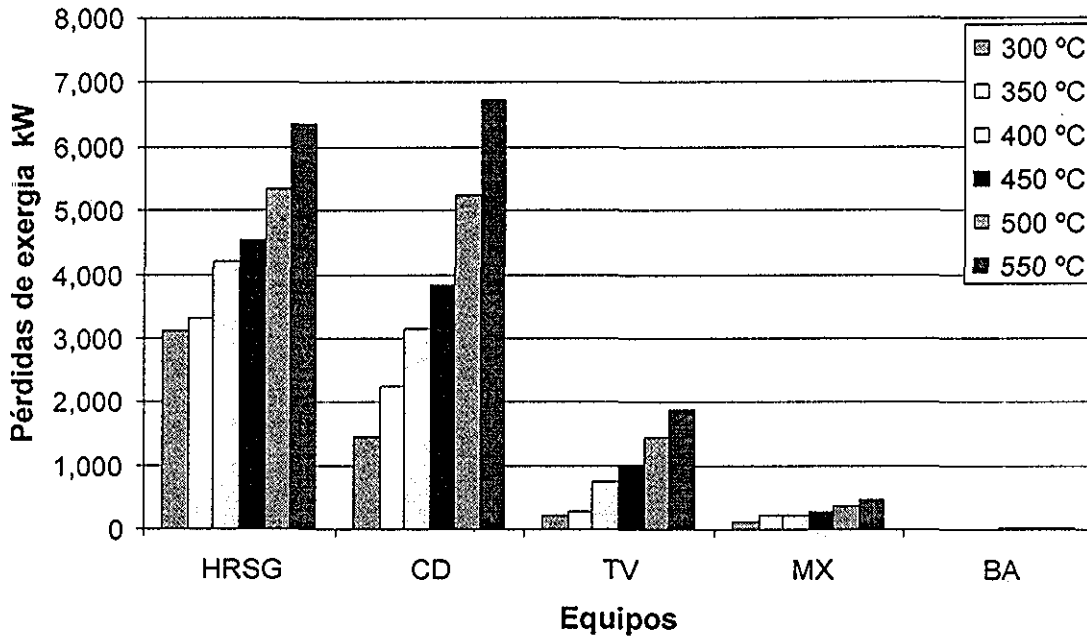


Figura 6.4. Pérdidas de exergía en los equipos del cR sin cogeneración.

En las gráficas de las Figuras 6.3 y 6.4 se puede notar que la mayor pérdida de exergía se dan en los equipos de transferencia de calor particularmente en el HRSG para el cK y en el HRSG y CD para el cR, ésta aumenta con la temperatura de operación de los ciclos; esto se debe a la naturaleza misma de estos equipos, ya que entre mayor sea la temperatura de los fluidos que circulan por el intercambiador mayor es la generación de entropía y por lo tanto mayor es la pérdida de exergía. Sin embargo aunque estos equipos por naturaleza sean muy irreversibles, se han buscado métodos para reducir las pérdidas de exergía, lo cual ha consistido como lo menciona Bejan [38] en cambiar el diseño de éstos, como podría ser el uso de intercambiadores de calor de placas, la reducción del tamaño del paso, el uso de tubos aletados, usar el espesor óptimo del aislamiento e incluso la introducción de mecanismos que generen turbulencia en las corrientes y mejoren el contacto térmico entre la pared y el fluido y consecuentemente disminuyan la generación de entropía, pero se debe tener cuidado porque este último método también aumenta la irreversibilidad generada por la caída de presión. Las TV también forman parte de los equipos con mayores pérdidas de exergía, esto debido las causas que se mencionaron anteriormente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



La fuente de calor para la simulación de ambos ciclos cK y cR sin cogeneración en el rango de temperatura de 300 a 550 °C fue tomada del modelo de la turbina de gas W251B11/12, cuya temperatura de los gases de escape en condiciones del sitio es de 550 °C. Para realizar la simulación a temperaturas menores a 550 °C se fijó la temperatura en el HRSG al valor deseado (300 a 500 °C), esta opción es poco realista dado que la temperatura de 550 °C fue obtenida para las condiciones de sitio, por lo tanto y dado que se necesita vapor para proceso en la refinería, se ideó anexar un primer HRSG para disminuir la temperatura de los gases de escape hasta temperaturas adecuadas para operar eficientemente el cK y a la vez producir parte del vapor de media presión demandado en la refinería; convirtiendo así el ciclo combinado en un ciclo combinado con cogeneración que, aunque no son los usuales ciclos combinados con cogeneración “superior” e “inferior”, sí se puede considerar como un ciclo de cogeneración dado que se está logrando la producción de dos tipos de energía con una sola fuente. Los resultados para este caso se dan en las Tablas 6.4 y 6.5 para los modelos de las turbinas de gas W251B11/12 y V64.3A respectivamente. En las Figuras 6.5 (a) y (b) se presenta gráficamente la variación de la eficiencia de cogeneración y la efectividad exérgica respectivamente, de los cK y cR para el modelo de turbina de gas W251B11/12. En dichas gráficas se puede apreciar que para el caso de cogeneración la diferencia en la eficiencia y la efectividad del cK sobre el cR es relativamente pequeña. En el mejor de los casos la efectividad exérgica del cK fue 9.91 % mayor que la del cR, que corresponde a la temperatura de 400 °C. De la misma forma que en la Figura 6.5, las gráficas de las Figuras 6.6 (a) y (b) corresponden al modelo de turbina de gas V64.3A, en este caso la efectividad exérgica del cK fue de 8.54 % mayor que la del cR, que corresponde a la temperatura de 500 °C.

Las temperaturas reportadas en las Tablas y en las Gráficas para el caso con cogeneración, corresponden a las temperaturas de los gases (fuente de calor) a la entrada del HRSG-II.

Tabla 6.4. Resultados del ciclo inferior de la configuración en ciclo combinado con cogeneración para el modelo de IG W251B11/12<sup>†</sup>.

T °C	$\eta_I$ %		$\eta_{cog}$ %		$\epsilon$ %		Wn kW		Vp <sup>‡</sup> (t/h)	Diferencia $\eta_{cog}$ % cK vs cR	Diferencia $\epsilon$ % cK vs cR
	cK	cR	cK	cR	cK	cR	cK	cR			
300	6.59	3.23	69.35	66.89	55.74	55.45	3,972.8	1,505.4	55.3	3.68	0.52
350	11.46	5.25	65.25	60.75	56.62	51.64	6,907.7	2,214.2	44.5	7.41	9.64
400	15.09	11.41	60.38	56.58	55.13	50.16	9,097.3	5,208.7	33.5	6.72	9.91
450	19.02	16.78	55.58	51.60	54.07	49.34	11,473.0	7,315.4	22.5	7.71	9.59

Tabla 6.5. Resultados del ciclo inferior de la configuración en ciclo combinado con cogeneración para el modelo de IG V64.3A.

T °C	$\eta_I$ %		$\eta_{cog}$ %		$\epsilon$ %		Wn kW		Vp (t/h)	Diferencia $\eta_{cog}$ % cK vs cR	Diferencia $\epsilon$ % cK vs cR
	cK	cR	cK	cR	cK	cR	cK	cR			
300	5.49	2.57	85.20	82.52	55.86	56.65	4,354.2	1,654.1	79.7	3.25	-1.39
350	9.52	4.04	80.78	75.83	56.60	52.75	7,555.7	2,389.8	68.1	6.53	7.30
400	12.55	8.97	75.45	71.31	55.41	51.55	9,948.2	5,667.5	56.1	5.81	7.49
450	15.77	13.09	70.21	65.90	54.51	50.94	12,506.9	7,979.0	44.1	6.54	7.01
500	19.36	17.45	65.11	61.24	54.15	49.89	15,354.2	11,195.8	31.8	6.32	8.54

En la Tabla 6.6 se presenta la producción total de energía eléctrica y térmica operando el par de turbinas de gas en la configuración de ciclo combinado con cogeneración en el rango de temperatura establecido.

Tabla 6.6. Producción total de energía eléctrica y de calor operando 2 turbinas de gas en ciclo combinado con cogeneración.

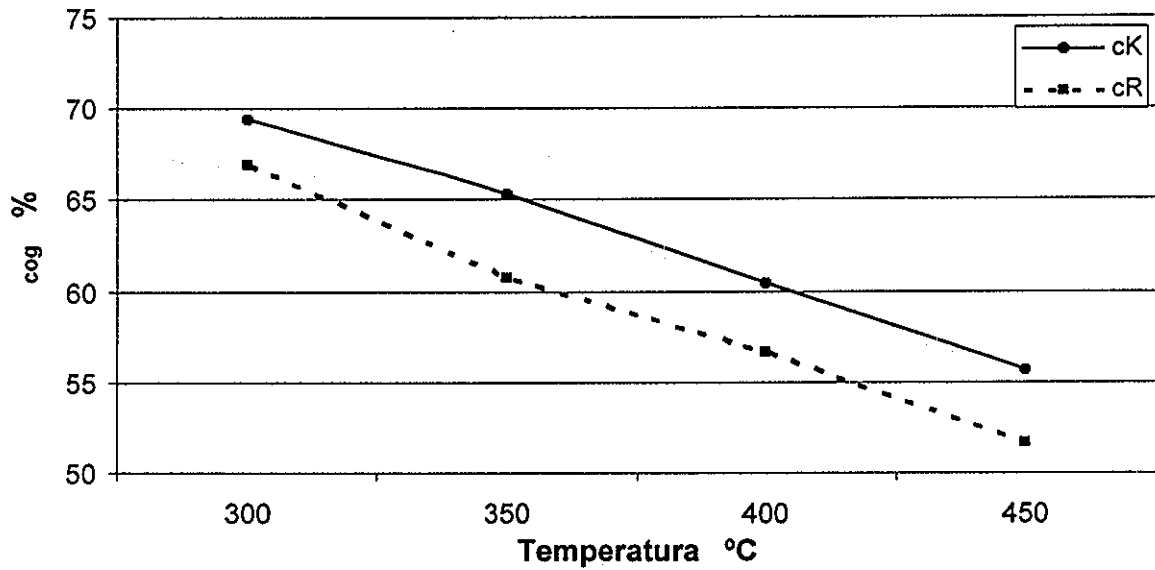
T °C	2 TG W251B11/12			2 TG V64.3A		
	Wn MW		Vp (t/h)	Wn MW		Vp (t/h)
	cK	cR		cK	cR	
300	75.60	70.13	110.6	100.14	94.74	159.4
350	80.93	71.54	89.0	106.55	96.22	136.2
400	85.31	77.53	67.0	111.33	102.77	112.2
450	90.06	81.75	45.0	116.45	107.39	88.2
500	-	-	-	122.14	113.83	63.6

En la selección de la turbina de gas se pretendió simular una que suministrara en arreglo de ciclo combinado la energía eléctrica demandada por la RIAMA, pero no se dispuso de la temperatura de entrada a la turbina, por lo que fue necesario elegir dos turbinas de menor potencia; además de que esto resultaría ventajoso debido a que si una de ellas llegara a fallar la otra suministraría parte de la demanda eléctrica, reduciendo así la compra de energía eléctrica de respaldo.

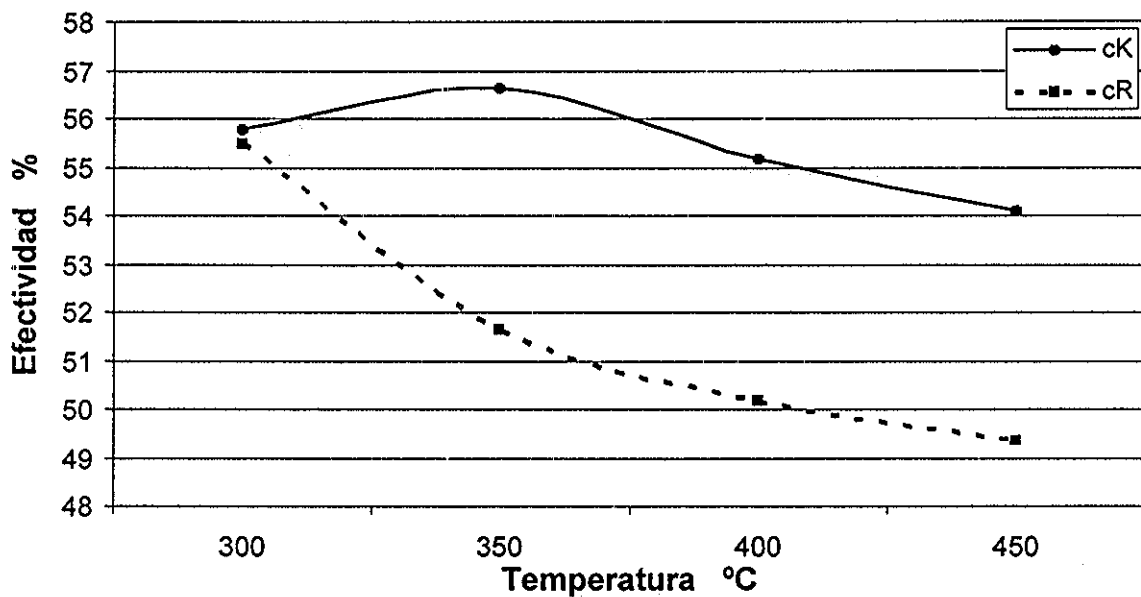
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

<sup>†</sup> Los valores de % NH<sub>3</sub>, Pt y Pv para el rango de temperaturas establecido son iguales a los de la tabla 6.1.

<sup>‡</sup> El vapor producido para proceso es igual con cualquiera de los ciclos.



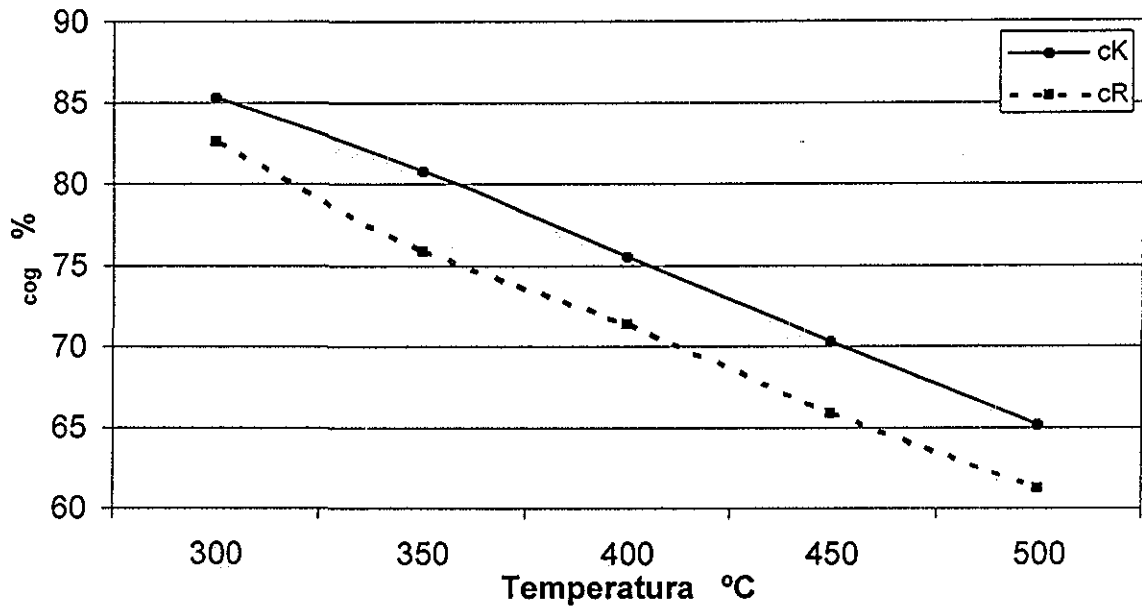
(a)



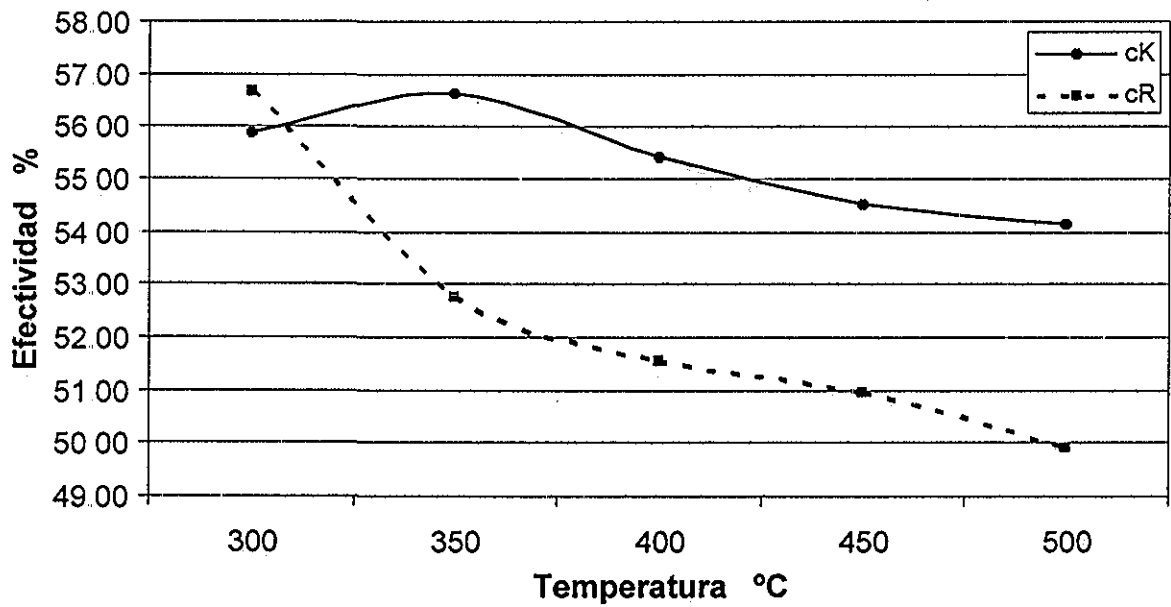
(b)

**Figura 6.5.** Comparación de los cK y cR, (a) Eficiencia de cogeneración, (b) Efetividade exérgica, para el modelo de turbina de gas W251B11/12 y para el rango de temperatura de 300 a 450 °C.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



(a)



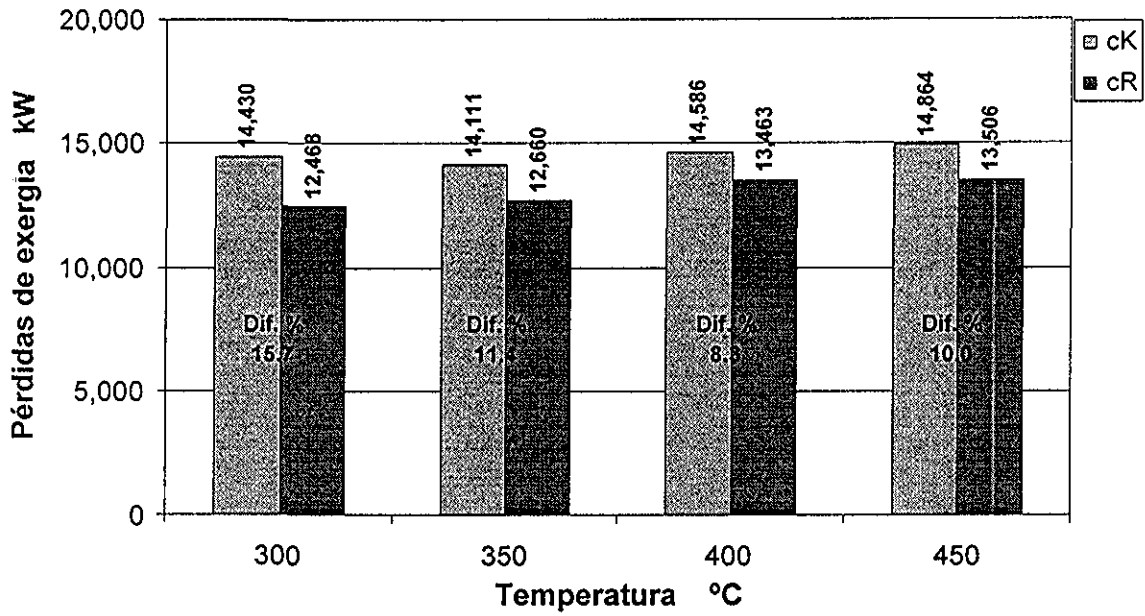
(b)

Figura 6.6. Comparación de los cK y cR, (a) Eficiencia de cogeneración, (b) Efetividade para el modelo de turbina de gas V64.3A y para el rango de temperatura de 300 a 500 °C.

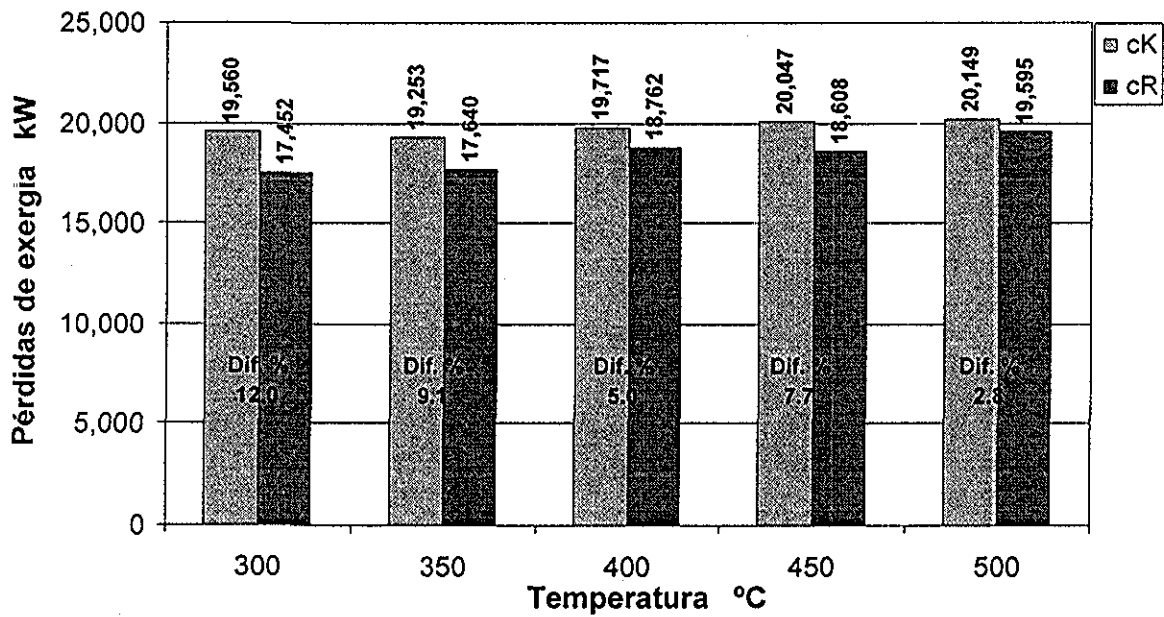
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la gráfica de la Figura 6.7 (a) se comparan las pérdidas de exergía de ambos ciclos cK y cR, para el rango de temperaturas establecido y para el modelo de turbina de gas W251B11/12. En dicha gráfica se muestra que a la temperatura de 400 °C la diferencia en pérdida de exergía del cK sobre el cR es la menor, 8.3 %, con respecto a las otras temperaturas y contrario al caso sin cogeneración aquí sí corresponde que a menor pérdida de exergía del ciclo se tiene mayor efectividad exérgica. De igual manera para el modelo de turbina de gas V64.3A, ver Figura 6.7 (b), la menor diferencia de pérdida de exergía se da a los 500 °C, ésta es de 2.8 % y también corresponde a la mayor efectividad exérgica. Se concluye entonces que para estas configuraciones con cogeneración el cK es más eficiente que el cR en el rango de temperatura de 400 a 500 °C.

En las Figuras 6.8 y 6.9 (a) se presentan gráficamente los kW de pérdidas de exergía para los equipos del cK y del cR con cogeneración respectivamente y para el modelo de turbina de gas W251B11/12. De igual manera que para el caso sin cogeneración las mayores pérdidas de exergía se dan en los HRSG, TV y CD. Las pérdidas de exergía para los equipos del cR y cK para el modelo de turbina de gas V64.3A se presentan en las Figuras 6.9 (b) y 6.10.



(a)



(b)

Figura 6.7. Comparación de las pérdidas de exergía en los cK y cR para la (a) TG W251B11/12, (b) TG V64.3A.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

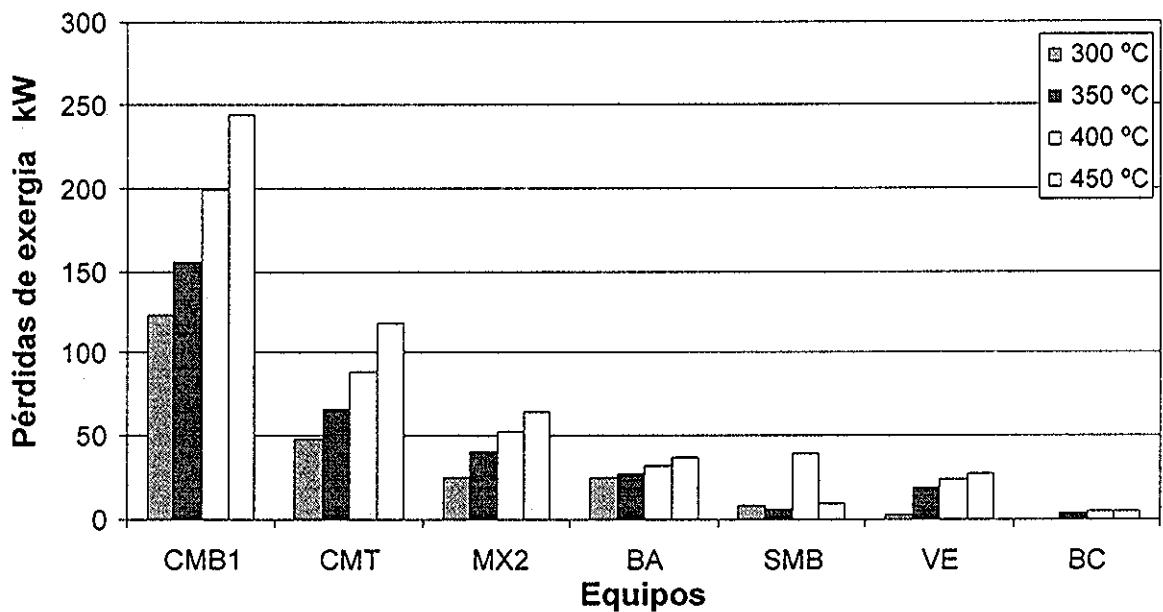
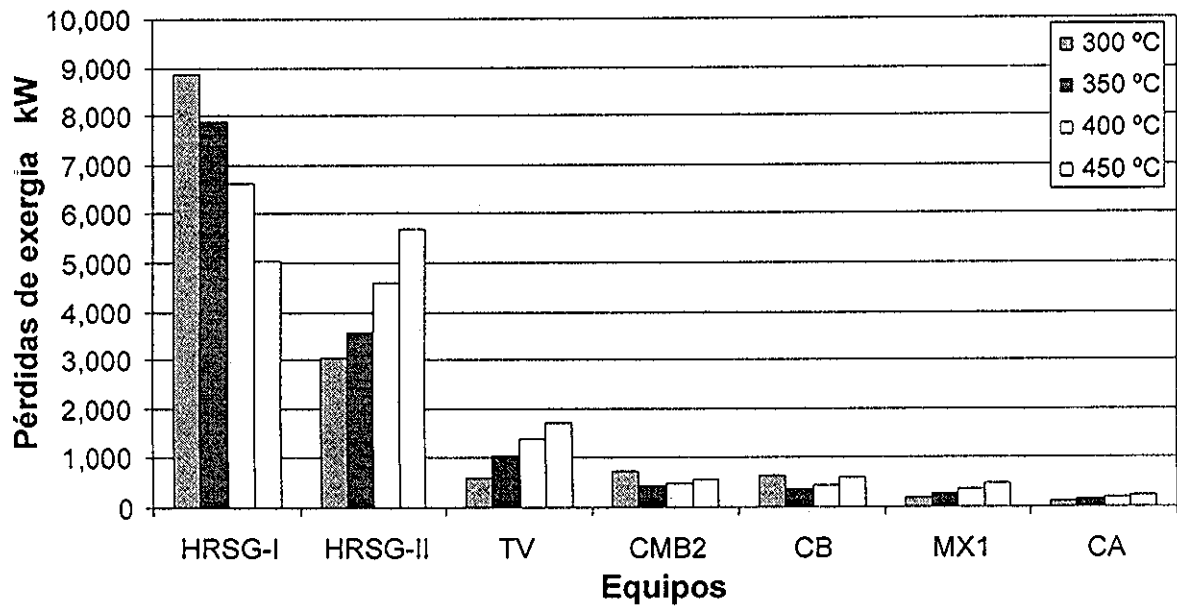
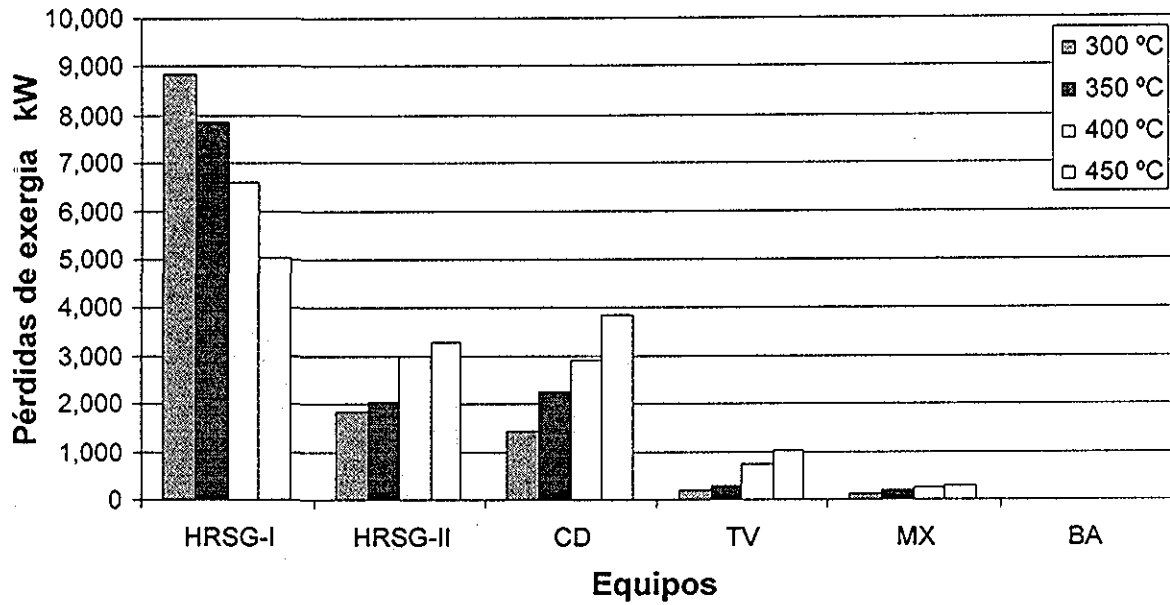
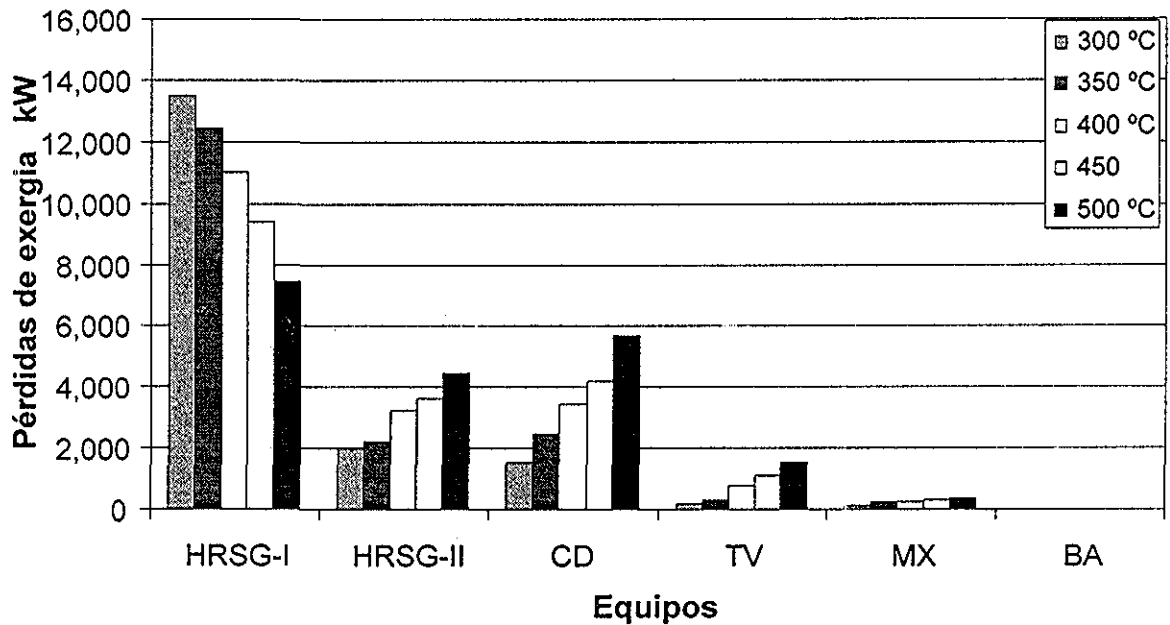


Figura 6.8. Pérdidas de exergía en los equipos del cK con cogeneración, para el modelo de turbina de gas W251B11/12.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



(a)



(b)

Figura 6.9. Pérdidas de exergía en los equipos del cR con cogeneración para el modelo de turbina de gas (a) W251B11/12, (b) V64.3A.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



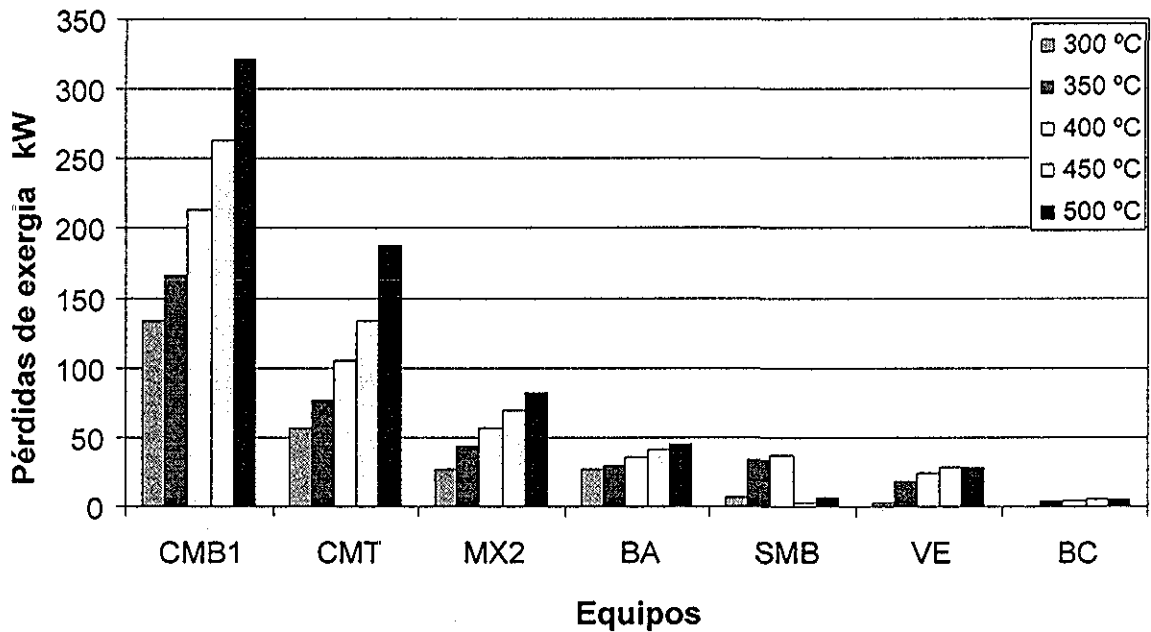
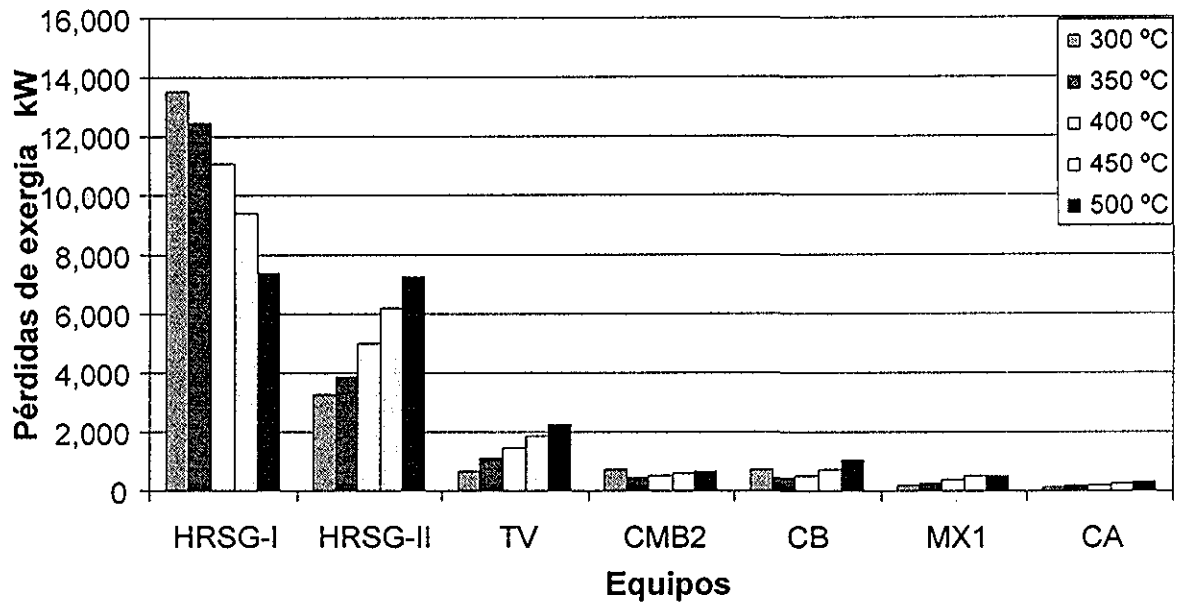


Figura 6.10. Pérdidas de exergía en los equipos del cK con cogeneración, para el modelo de turbina de gas V64.3A.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Conclusiones

Para el caso de ciclo combinado sin cogeneración el cK resultó tener mayor efectividad exérgica que el cR, en el rango de temperatura de la fuente de calor de 300 a 550 °C. El mayor valor de la efectividad exérgica para el cK se da a la temperatura de 500 °C, ver Tabla 6.1, ésta es de 52.58 % contra 45.73 % para el cR, es decir, el cK es casi 15 % más efectivo que el cR operando a las mismas condiciones térmicas de frontera; pero a la temperatura de 300 °C el cK tiene una efectividad de 38.08 % contra 23.71 % para el cR, es decir, el cK es casi 61 % más efectivo que el cR, lo que es correcto de acuerdo con lo reportado en la literatura, porque el cK fue diseñado para operar con fuentes de calor residual de baja temperatura. Por lo tanto, para la configuración de ciclo combinado sin cogeneración el cK es más efectivo que el cR, si éste opera en el rango de temperatura de 300 a 400 °C, o incluso a temperaturas más bajas, lo cual permitiría el uso del calor residual de motores de combustión interna o de microturbinas de gas.

Para el caso de ciclo combinado con cogeneración, para el modelo de turbina de gas W251B11/12 la mayor efectividad exérgica para el cK se da a la temperatura de 350 °C, ver Tabla 6.4, ésta es de 56.62 % contra 51.64 % para el cR, es decir el cK es 9.64 % más efectivo que el cR. Para el modelo de turbina de gas V64.3A la mayor efectividad exérgica para el cK se da a la temperatura de 350 °C, ver Tabla 6.5, ésta es de 56.60 % contra 52.75 % para el cR, es decir, el cK es 7.30 % más efectivo que el cR, pero a la temperatura de 500 °C el cK resultó ser 8.5 % más efectivo que el cR.

Debido al mayor número de equipos de intercambio de calor en el cK, las pérdidas de exergía son mayores en éste que para el cR, aunque para el caso sin cogeneración y a la temperatura de 550 °C, ambos ciclos tienen casi la misma cantidad de pérdidas de exergía, ver Figura 6.2. De igual forma para el caso con cogeneración, el cK resultó con mayores pérdidas de exergía que el cR, para los dos modelos de turbina de gas y para el rango de temperatura establecido. Aunque el cK es más irreversible que el cR, esto no impide que sea más efectivo excepto a la temperatura de 300 °C para el caso con cogeneración y para el modelo de turbina

de gas V64.3A, donde el cR resultó ser 1.39 % más efectivo que el cK, ver Tabla 6.5 y Figura 6.6 (a).

Como se explicó en párrafos anteriores, los equipos en los que hay que trabajar para reducir las pérdidas de exergía son los HRSG, las turbinas de vapor y los equipos de transferencia de calor en general.

Aunque con el modelo de turbina de gas W251B111/12 el cK con cogeneración resultó ser más efectivo, este modelo es muy antiguo (1982) con respecto al modelo de turbina de gas V64.3A (1996); por lo tanto si este proyecto fuera realizable se recomendaría seleccionar el modelo TG V64.3A para cubrir la demanda eléctrica en la RIAMA. Con dos turbinas de gas de este modelo se generarían desde 23 % (19 MW) hasta 50 % (41 MW) más de la energía eléctrica requerida en la refinería (81 MW), ver Tabla 6.6. Este sobrante de energía seguramente se tendría que vender a la CFE, ya que la propuesta de abrir la industria eléctrica a la iniciativa privada sigue siendo sólo eso, una mera propuesta. Con este arreglo se aportaría desde el 9 hasta 23 % del vapor de media requerido en la refinería (691.1 t/h) y como se mencionó en el Capítulo V, la meta es generar el 100 % de energía eléctrica, así que el resto del vapor de media al igual que el de alta y baja presión se seguirían generando por medios convencionales.

Por todo lo expuesto en los párrafos anteriores se concluye que el cK es termodinámicamente más efectivo que el cR operando con fuentes de calor de baja temperatura para el caso sin cogeneración, que es la configuración en donde el cK es por mucho más efectivo que el cR, ya que para el caso con cogeneración la diferencia en la efectividad es poca y no se ve atractivo reemplazar el cR por el cK, dada la complejidad de este último. El próximo paso sería la realización de un análisis económico para ver la rentabilidad de instalar este nuevo ciclo de potencia.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

## Comentarios

Aunque el ciclo de Kalina ha sido probado exitosamente en plantas piloto no deja de ser preocupante usar amoniaco como componente del fluido de trabajo en un ciclo de potencia, debido a las altas temperaturas y presiones que en éste se manejan. Por tal motivo si se planea instalar este nuevo ciclo es importante saber:

1. ¿Cuáles serían los nuevos dispositivos o mecanismos a usar si se pretende sustituir este nuevo ciclo por un ciclo de Rankine ya existente?

Antes que todo se debe valorar si vale la pena usar las instalaciones ya existentes o si lo más conveniente es instalar el nuevo ciclo con todos sus componentes nuevos. Para el caso que se estudió se sabe que la mayoría de los equipos tienen más de 20 años de operación<sup>§</sup> y algunos hasta 30, lo cual repercute en una baja eficiencia de operación. Bajo estas circunstancias no es recomendable reusar los equipos existentes; lo recomendable sería entonces, instalar el ciclo de potencia con todos sus componentes nuevos. Sin embargo, si fuera posible “rescatar” algunos componentes del ciclo se debe tener cuidado de que éstos no estén contruidos con materiales en base cobre, ya que éstos estarían sujetos a la corrosión en presencia del amoniaco; por lo tanto, se recomienda [30] usar equipos contruidos en acero inoxidable (p. ej; los serpentines del HRSG) y Cromo/Molibdeno (p. ej; los alabes de la turbina).

2. ¿Cuánto se debe invertir y en qué tiempo se recuperaría la inversión?

Con respecto a los costos de instalación, operación y mantenimiento hay muy poca información, pero no es difícil observar que con el nuevo ciclo la inversión inicial se incrementaría con respecto al ciclo convencional de vapor, debido a que el número de equipos de intercambio de calor se incrementa. La fabricación de estos equipos se deberá hacer con materiales resistentes a la corrosión del amoniaco; lo que representa también un aumento en el costo inicial. Este incremento en el costo inicial tal vez sea un poco desalentador, pero no se debe olvidar que el cK tiene la capacidad de producir trabajo de forma más eficiente que el cR y a mediano plazo podría ser más rentable.

---

<sup>§</sup> Para mayor información de los equipos de generación de potencia de RIAMA, se recomienda consultar la referencia [16].

### 3. ¿Qué efectos tendría si existiera una fuga del fluido de trabajo en el circuito?

El diseño, operación y mantenimiento de una planta de potencia de cK desde el punto de vista de seguridad es muy importante debido al uso de la mezcla agua – amoniaco como fluido de trabajo. Afortunadamente, el amoniaco\*\*, aunque es clasificado como una sustancia peligrosa, tiene un número de características favorables como son [11]:

- ❖ Olor distintivo fácilmente detectable.
- ❖ Rango angosto de flamabilidad, es difícil de prender.
- ❖ Inofensivo cuando se diluye suficientemente con agua.
- ❖ Es gaseoso a presión atmosférica, es más ligero que el aire y si escapa al ambiente, éste se combina fácilmente con el agua y CO<sub>2</sub> para formar compuestos no perjudiciales.

### 4. ¿Cuáles serían las mejores condiciones ambientales para su óptima operación?

Un parámetro importante en la optimización del cK es la temperatura del agua de enfriamiento. En el proceso de simulación del cK, en esta tesis, el agua de enfriamiento fue un factor que pesó mucho para lograr tener mayor efectividad del cK con respecto al cR. La temperatura del agua de enfriamiento a la entrada fue alimentada a 28.8 °C y las primeras simulaciones del cK no demostraron ser más eficiente que el cR, por lo tanto, a manera de comparación se alimentó el agua a 20 °C, logrando con esto una mayor eficiencia de primera ley del cK sobre el cR (aproximadamente 5 %), pero esto es un poco realista, ya que la temperatura real del sitio es de 28.8 °C. Se buscaron otros medios de optimizar el ciclo como fueron reducir la concentración de amoniaco en el fluido de trabajo y disminuir el  $\Delta T$  en los intercambiadores de calor (en ambos ciclos) y sólo así las eficiencias de primera y segunda ley y la efectividad fueron mayores para el cK que para el cR como se describió en la Tabla 6.4. Este efecto de la importancia de la temperatura del agua de enfriamiento fue corroborado por Jonsson [31], quien ha trabajado con el cK en diversas configuraciones y por Kalina [30].

---

\*\* Para mayor información al respecto, se recomienda consultar la hoja de seguridad del amoniaco de la referencia [34].

## 5. ¿Qué efectos corrosivos tendría la solución de amoníaco en contacto con los equipos?

Como se mencionó en el punto 1 puede existir corrosión de equipos en presencia del amoníaco si estos están contruidos de cobre o con aleaciones de éste. Otro fenómeno importante de mencionar es la disociación del amoníaco. Este fenómeno fue discutido por Silvestri [32], quien expone que al descomponerse el amoníaco en nitrógeno e hidrógeno este último penetra en el metal; altera sus propiedades y provoca que se vuelva quebradizo. Al respecto Kalina respondió [30]: “aunque este fenómeno ha sido mencionado como un problema o barrera potencial, existe sin embargo, un número de factores que sustancialmente disminuyen la probabilidad de disociación y subsecuentemente los problemas con los materiales”.

Normalmente el amoníaco anhidro (sin agua) en presencia de un catalizador de hierro se disociaría en hidrógeno y nitrógeno a temperaturas arriba de 300 °C; sin embargo, se ha demostrado que pequeñas cantidades de agua podrían “envenenar” el catalizador y prevenir la disociación. La cantidad substancial de agua en el fluido de trabajo (35 % en este trabajo) es en orden de magnitud mayor al requerido para prevenir la disociación.

Es claro que la elección específica de “materiales adecuados” bien conocida en la tecnología síntesis – amoníaco no únicamente excluye la posibilidad de corrosión si no que también descarta la posibilidad de la descomposición del amoníaco. Sin embargo, los no condensables podrían estar presentes en el sistema debido a otros factores y la técnica de remoción de éstos es bien conocida y la energía suministrada para tal efecto es despreciable y no afecta la eficiencia del sistema.

Con base en la configuración inicial propuesta por Kalina [11], éste menciona: “Es cierto que cierta cantidad de amoníaco deberá ser añadida al sistema, al igual que agua es añadida en un sistema de ciclo de potencia de vapor, no debida a la descomposición, sino meramente como un resultado de las fugas. Considerando el precio del amoníaco de \$ 160 por tonelada, y tomando en cuenta que la cantidad total de amoníaco necesario para llenar el sistema es 5 toneladas, el costo adicional para reponer el amoníaco perdido es despreciable”.

Para optimizar el ciclo de Kalina en este trabajo de tesis se redujo la presión de salida de la turbina de vapor, lo cual se logró disminuyendo la concentración de amoníaco en la composición de trabajo. Otro parámetro importante en la optimización del cK es la relación de flujos o relación de recirculación ( $K$ ) como lo expresa Hanliang et al. [31], la cual se define como el flujo másico a la entrada del tanque separador entre el flujo másico a la entrada de la turbina de vapor, es decir, para la configuración de la Figura 5.2,  $K$  se define como:

$$K = \dot{m}_{23} / \dot{m}_{15} \quad (6.1)$$

En esta tesis el valor del parámetro  $K$  adecuado para optimizar el cK fue de 3.0. Este parámetro varía con la composición de la mezcla, si se tiene mayor concentración de amoníaco en la mezcla mayor será el valor de  $K$  y viceversa. El parámetro  $K$  también está relacionado con la presión de salida de la turbina de vapor, entre mayor sea el valor de este parámetro menor es la presión de salida de la turbina y consecuentemente mayor es la potencia de salida, pero esto no significa que la eficiencia térmica del ciclo sea mayor, ya que el trabajo de la bomba también se incrementa, por lo que se debe realizar algunas pruebas (simulaciones) para determinar el valor adecuado de  $K$ . Hanliang et al. [33] generaron gráficas que muestran la relación entre  $K$  y la presión de salida de la turbina de vapor, pero éstas no son adecuadas para las condiciones a las que se simuló el cK en esta tesis.

### Trabajo a futuro

Sobre el cK hay mucho por investigar; enseguida se mencionan algunos de los posibles temas que pueden ser continuación de este trabajo:

- Análisis económico y ecológico.
- Simulación del cK con dos o tres niveles de presión en la turbina de vapor y ver si aumenta la efectividad del ciclo.
- Simulación dinámica del cK
- Desarrollo de un programa computacional para el cálculo de las propiedades termodinámicas de la mezcla agua - amoníaco.
- Integración en el mismo simulador de procesos el desempeño de la turbina de gas, es decir, simular el ciclo combinado completo.
- Simulación del cK con fuentes de calor de desecho de las industrias cementeras o siderúrgicas
- Simulación del cR con un fluido de trabajo que contenga bajo contenido de amoníaco de manera que se pueda condensar de forma convencional.



## BIBLIOGRAFÍA

1. Rivero, R. "El Análisis de Exergia". IMIQ. Año XXXV, Vol. 11, Noviembre 1994. pp. 14-27.
2. Rivero, R. and Anaya A. "Exergy Analysis of Industrial Processes: Energy-Economy-Ecology", Latin American Applied Research, Vol. 27, No. 4, pp. 191-205, 1997.
3. Sala, L. J. Ma., COGENERACIÓN: Aspectos termodinámicos, tecnológicos y económicos, servicio editorial Universidad del País Vasco, Bilbao 1994, pp. 15-44.
4. Rivero, R. "L'ANALYSE D'EXERGIE: Application á la Distillation Diabatique et aux Pompes á Chaleur á Absorption", Tesis de Doctorado, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 1993.
5. Kotas, T. J., The Exergy Method of Thermal Plant Analysis, Krieger Publish Company, Malabar, Florida, 1995, pp. 64.
6. Ahern, J. E., The Exergy Method of Energy System Analysis, John Wiley & Sons, Inc., 1980, pp. 31.
7. Szargut J., Morris D.R & Steward F. R. Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes. Hemisphere Publishing Corporation. USA. 1988.
8. Huang, F. F., INGENIERÍA TERMODINÁMICA: Fundamentos y Aplicaciones, 2ª edición, editorial CECSA, México 1994, pp. 401-402.
9. Hu, S. David, Cogeneration, Virginia, Prentice-Hall Company, 1985.
10. Buendía, D. E. H., 2001, Apuntes del curso de cogeneración, DEPI UNAM, pp.18-19, México, D.F
11. Kalina, A. I., 1984, "Combined-Cycle System With Novel Bottoming Cycle", ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 106, Oct., 1984, pp. 737-742.
12. Leibowitz, H., "Operating Experience on the 3 MW Kalina Cycle Demonstration Plant", Proceedings of the American Power Conference, Chicago, 1993.
13. Bjorge, R. W., Boericke, R., O'Connor, M.F., Smith, R.W. "Kalina Combined Cycle Plant Design and Performance Characteristics". Power-Gen Europe '97, Madrid, Spain, June 1997.

14. Le Goff, P.; Rivero, R., « Project de Remplacement de l'Eau par un Mélange Binaire dans les Réseaux d'Utilité Vapeur: HP, MP, BP », Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Rapport Interne LSGC-ESVE No. 991, Nancy 1991, 8 pp.
15. Kustrin, I.; Tuma, M., « The Effectiveness of Heat Transfer From Flue Gases to Ammonia – Water Mixtures », Transaction of the ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 116, January 1994, pp. 63-67.
16. Pineda, C. C. J., “Estudio exergoeconómico para instalar un sistema de ciclo combinado en la planta de cogeneración del área de fuerza de la refinería Ing. Antonio M. Amor, Salamanca, Gto.”, Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F, 2001.
17. Aspen Technology, Inc, Ten Canal Park, Cambridge, MA, USA.
18. Olsson E., Desideri, U., Stecco, S. S., Svedberg G., 1991 “An Integrated Gas Turbine-Kalina Cycle for Cogeneration”, ASME paper 91-GT-202, Presented at the International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, Orlando, FL June 3-6, 1991.
19. Marston, C. H., Sanyal, Y., 1994, “Optimization of Kalina Cycles for Geothermal Application”, AES-Vol. 33, Thermodynamics and the Design, Analysis, and Improvement of Energy Systems ASME 1994.
20. Dejfors, C., Thorin, E. And Svedberg G., 1998, “Ammonia-Water Power Cycles for Direct-Faired Cogeneration Applications”, Energy Convers. Mgmt., Vol. 39, No. 16-18, 1998, pp. 1675-1681.
21. Smith, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M., Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 5ª ed., McGraw-Hill, México, 1997, pp. 113-119.
22. Enick, R. M, Donahey, G. P, Holsinger, M., 1998, “Modeling the High-Pressure Ammonia-Water System with WATAM and the Peng-Robinson Equation of State for Kalina Cycle Studies”, Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, pp. 1644-1656.
23. Enick, R. M. 2001, Comunicación Personal vía e-mail.
24. Tillner-Roth, R., Friend, D. G., 1998, “ A Helmholtz Free Energy Formulation of the Mixture (Ammonia+Water)”, Journal of Physical and Chemical Reference Data vol. 27, no. 1, 1998, pp. 63-113.
25. S.S.H. Rizvi, “Measurements and Correlation of Ammonia Water Equilibrium Data”. Ph. D. dissertation (University of Calgary, Calgary, 1985).
26. Reid, Robert C., Prausnitz, J.M., Poling, Bruce E. The Properties of Gases and Liquids, Fourth edition, McGraw-Hill Book Co. International Edition 1988, pp. 42, 43 y 75.

27. Cuevas, J., Cogeneración industrial en México, México D.F, UNAM, 1989.
28. Gas Turbine World 2000-2001 Handbook For Project Planning, Design, Construction and Operation, Vol. 21, USA 2000.
29. Thermal Analysis Company, USA, 1985.
30. Kalina, A. I., Leibowitz, H. M., "Applying Kalina Technology to a Bottoming Cycle for Utility Combined Cycles", ASME paper 87-GT-35, 1987.
31. Jonsson, M., 2001, comunicación personal vía e-mail.
32. Silvestri Jr., G. J., Discussion on Kalina (1984), Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1985, Vol. 107, pp. 1047-1049.
33. Hanliang, B., Guiyu L. and Xianding, L., "Optimum Thermodynamic Parameters for the Kalina Cycle", Thermodynamic Analysis and Improvement of Energy System (ISBN 0-08-037516-2), Cai Ruixian and M. J. Moran, Editors.
34. <http://www.fquim.unam.mx/html/portales/Seguridad/hojas/HOJA18.html>
35. Marston, C. H., Hyre, M., "Gas Turbine Bottoming Cycles : Triple-Pressure Versus Kalina", Transactions of the ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, January 1995, Vol. 117, pp. 10-15.
36. Luus, R., Jaakola, T. H. I., "Optimization by Direct Search and Systematic Reduction of the Size of Search Region", AIChE Journal, July 1973, Vol. 19, No. 4, pp. 760-766.
37. Olsson, E. K., Thorin, E. B., Dejfors, C. A. S., Svedberg, G., "Kalina cycles for power generation from industrial waste heat", FLOWERS'94 – Florence World Energy Research Symposium, Florence, Italy, July 6-8, 1994, pp. 39-49.
38. Bejan, A., Entropy Generation Minimization. The Method of Thermodynamic Optimization of Finite-Size Systems and Finite-Time Processes. CRC Press. New York, 1996, pp. 95-108.