

# 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## 3.1. Diseño de Procesos Químicos

### 3.1.1 Jerarquización del Diseño de Procesos Químicos.

La transformación de las materias primas no se puede hacer en un solo paso (Smith, 1995). Se dan transformaciones intermedias, es decir, la transformación total se realiza en varios pasos, como podrían ser: reacción, separación, mezclado, calentamiento, enfriamiento, cambios en la presión, etc.

Primero se define el producto que se pretende lograr, los materiales con los que se va a trabajar y una vez establecidos, se fija la pureza del producto, y de esta manera se seleccionan opciones para llevar a cabo el proceso. Cuando los pasos para la transformación han sido seleccionados se busca la forma de unir los equipos para lograrla.

La representación con esquemas del proceso se denomina *diagrama de flujo*, que ayuda a identificar los equipos que se utilizarán para la transformación total. Una vez que se creó el modelo del proceso, se asumen condiciones de operación, como: flujos, composiciones, temperatura, presión.

El modelo de simulación predice todas las variables para la salida. Permite saber el tamaño de cada equipo, así como la energía que se utilizará, por lo tanto el desempeño del diseño se puede evaluar.

El diseño debe hacerse para la actividad industrial y la de los ecosistemas. Si la naturaleza presta la materia prima para obtener una ganancia económica del proceso, es justo que se tomen las precauciones pertinentes para tratar los contaminantes producidos de la manera correcta.

Un aspecto importante para el desarrollo sustentable de un proceso demanda que éste use poca energía. La energía puede provenir de servicios auxiliares, que si no se minimizan producen demandas innecesarias que podrían ser cubiertas por corrientes de proceso calientes o frías.

Para el desarrollo sustentable también se toman en cuenta criterios de seguridad y salud. La seguridad involucra que los equipos se operen dentro de los límites de diseño permitidos y la salud el uso de protecciones adecuadas por parte de los trabajadores.

Por último una característica de los procesos es la *flexibilidad*. El que un proceso sea flexible se refiere a que es posible operarlo a diferentes condiciones según las necesidades que requiera la transformación.

Una vez que se tiene la evaluación del diseño básico, se hacen modificaciones para mejorar la eficiencia del proceso, es decir, se

*optimiza.*

### **3.1.2 Ingeniería de Procesos**

La ingeniería de procesos se basa en dos herramientas: el análisis y la síntesis. El análisis es una técnica deductiva, que va de un todo en sus componentes para estudiarlo de manera particular, mientras que la síntesis es una técnica inductiva que toma todos los elementos posibles y los integra para formar un todo (Ojeda, 2000).

Para hacer uso de esta última herramienta se requiere buscar entre una amplia gama de opciones y que se seleccione la mejor. Se eligen pasos de transformación individual, luego se conectan estos pasos para formar una estructura completa, donde se alcance la transformación global.

Existen tres técnicas de inducción: las algorítmicas, las heurísticas y las evolutivas. Las técnicas de inducción heurísticas, se basan en experiencias previas de un proceso, con lo cual se pueden evitar muchos caminos que ya han sido probados y las técnicas de inducción evolutivas, proponen alteraciones al diseño base de un proceso con la finalidad de maximizar calidad de producto, ingresos, etc.

## **3.2 Simulación**

Cualquier equipo que realice una transformación en las propiedades tanto físicas como químicas en la materia puede ser representado de alguna manera por un conjunto de programas. Gracias a esto es posible que los ingenieros no pierdan tiempo en hacer los cálculos de manera manual pero involucra el manejo de los conocimientos adecuados para la interpretación de los datos obtenidos.

Un simulador está formado de partes importantes como: algoritmos, métodos de convergencia, lenguaje de programación e interfase de usuario.

Los algoritmos son el conjunto de instrucciones para determinar el análisis. Se usan para plantear y resolver las ecuaciones creadas de un balance de materia y energía.

Para la solución de las ecuaciones planteadas se emplean métodos de convergencia. Estos métodos son usados con el fin de acelerar la solución de las ecuaciones mediante iteraciones, debido a que son pocas las variables conocidas.

Otra parte del simulador es el lenguaje de programación, que es el idioma interno del simulador. Por medio de este lenguaje la computadora reconoce los comandos en los que el usuario provee información necesaria.

La interfase de usuario hace más accesible el programa del simulador. Acepta los datos por parte del usuario de una manera sencilla

y los manipula en su propio lenguaje para realizar todas las operaciones necesarias para resolver y obtener datos.

### **3.3 Principios Termodinámicos Básicos**

#### **3.3.1 Compresión y Expansión de gases**

Los procesos de compresión provocan aumentos en la presión. Dispositivos como el compresor y la bomba son diseñados para este propósito, son usados para el transporte de fluidos o para preparar la materia prima a condiciones requeridas de proceso.

Para el caso de la expansión de un gas, se debe pasar de una presión alta a una baja. En el lapso de este cambio se puede obtener trabajo de la corriente de gas, como es el caso de la turbina, pero también es posible disminuir la presión por un proceso de estrangulamiento sin lograr trabajo tal como ocurre en una válvula.

En la compresión se consideran dos casos: el isoterma y el adiabático. Para una compresión isoterma el trabajo de flecha es:

$$W_s = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.1)$$

donde:  $W_s$  = es el trabajo de flecha

$R$  = es la constante universal de los gases

$T$  = temperatura

$P_2$  = presión de descarga

$P_1$  = presión de succión

Esta ecuación también se refiere a la expansión de un gas ideal, debido a que:

$$PV = RT \quad (3.2)$$

donde:             $P$  = presión  
                       $V$  = volumen

De la ecuación (3.2) se despeja el volumen y se tiene la ecuación (3.3):

$$V = \frac{RT}{P} \quad (3.3)$$

El trabajo de flecha ( $W_s$ ) se define por la ecuación (3.4) presentada a continuación, en donde el cambio se da en la presión:

$$W_s = VdP \quad (3.4)$$

Si la ecuación (3.4) se integra se obtiene la ecuación (3.1)

$$\begin{aligned} W_s &= V \int dP \\ W_s &= RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \\ W_s &= RT (\ln P_2 - \ln P_1) \\ W_s &= RT \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned}$$

Para un proceso de compresión adiabático se tiene la ecuación (3.5) o la ecuación (3.6):

$$W_s = \Delta h = C_p(T_2 - T_1) \quad (3.5)$$

donde:  $W_s$  = trabajo de flecha  
 $\Delta h$  = cambio en la entalpía  
 $C_p$  = capacidad calorífica  
 $T_2$  = temperatura de descarga  
 $T_1$  = temperatura de succión

$$W_s = \frac{\gamma R T_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (3.6)$$

donde:  $W_s$  = trabajo de flecha  
 $\gamma$  = cociente de capacidades caloríficas  
 $R$  = constante universal de los gases  
 $P_2$  = presión de descarga  
 $P_1$  = presión de succión  
 $T_1$  = temperatura de succión

### **Compresión**

Para una compresión el camino isoterma requiere menos trabajo que el camino adiabático tal como se observa en la figura 3.1, donde el área bajo la curva de la isoterma es menor comparado con el que se tendría si se llegara a la línea de la adiabata.

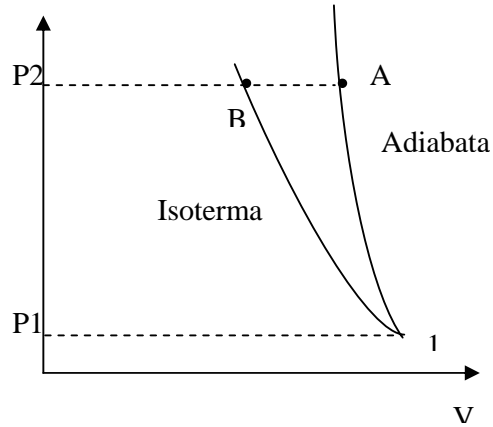


Figura 3.1 Isoterma y adiabata de una compresión en un diagrama PV

Ambos caminos se consideran reversibles para un gas ideal de  $P_1$  a  $P_2$ . El camino de una compresión real se sitúa entre estos dos límites pero es más cercano al adiabático. Sin embargo al comprimir en etapas con un enfriamiento a presión constante entre cada paso, es posible, al menos en principio alcanzar el camino isoterma. Esta idea se ilustra en la figura 3.2, en la cual se tiene como succión el número 1 y como etapas intermedias de compresión a, c, e, alcanzándose la presión de descarga en esta última letra acercándose así la trayectoria a un camino isoterma.

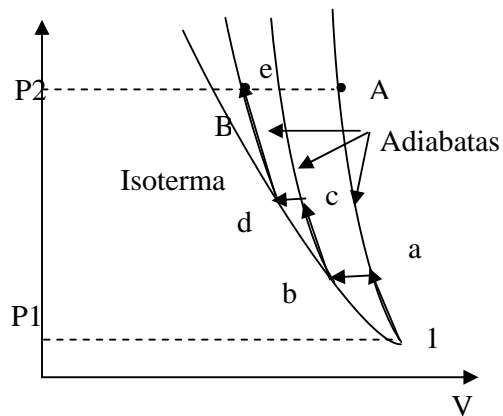


Figura 3.2 Compresión en varias etapas

En las compresiones recíprocas se sugiere utilizar varias etapas de compresión cuando la relación entre la presión de descarga con



respecto a la de la entrada es muy grande. Usualmente se diseñan con una razón entre 4 a 6 por etapa (Kyle, 1984).

Los compresores centrífugos son sólo capaces de alcanzar relaciones de 1.6 por etapa. Sin embargo es común unir varias etapas en series. Se debe proveer un fluido de enfriamiento cuando se alcanzan relaciones de 4 a 6. Este propósito se logra con el uso de algún fluido de enfriamiento por etapa.

Recientemente los compresores centrífugos se han hecho más competitivos y se han preferido sobre los reciprocantes para casi todas las aplicaciones, excepto cuando las presiones son muy altas.

Para que se determine el camino real seguido en la compresión se presentan los siguientes obstáculos:

- \* El camino real no es conocido.
- \* La irreversibilidad.
- \* No se tiene un comportamiento ideal en el gas.

Aunque es posible calcular el trabajo reversible, tanto isotermo como adiabático para un gas no ideal, de tablas de propiedades, esto generalmente no se hace. En vez de esto, se encuentran las eficiencias basadas en compresiones reversibles isotermas o adiabáticas de un gas ideal.

La eficiencia isoterma se define como lo muestra la ecuación (3.7):

$$\eta_T = \frac{RT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}}{\text{trabajo\_real\_de\_compresión}} \quad (3.7)$$

donde:  $\eta_T$  = eficiencia isoterma de compresión  
 R = constante universal de los gases  
 P1 = presión de succión  
 P2 = presión de descarga

La eficiencia adiabática se define como en la ecuación (3.8):

$$\eta_s = \frac{\frac{\gamma RT_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right]}{\text{trabajo\_real\_de\_compresión}} \quad (3.8)$$

donde:  $\eta_s$  = eficiencia adiabática de compresión  
 $\gamma$  = cociente de capacidades caloríficas  
 R = constante universal de los gases  
 P2 = presión de descarga  
 P1 = presión de succión  
 T1 = temperatura de succión

Como el Wrev (trabajo reversible) de una compresión isoterma es más pequeño, la  $\eta_T$  es siempre menor a la  $\eta_s$ . Los valores para la primera se encuentran entre 50-70% y para la segunda entre 70-90%.

Es posible para compresiones o expansiones isotermas reversibles

e irreversibles que ocurran en los mismos estados iniciales y finales. Para un estado inicial  $T_1$ ,  $P_1$  y una  $P_2$  final, la temperatura final en una compresión adiabática irreversible será mayor que la correspondiente a la reversible. Pero como  $\eta_s$  se define en términos de  $P_1$  y  $T_1$  y de  $P_2$  el uso de esta eficiencia no muestra ambigüedad.

## **Expansión**

Hay dos razones de importancia para expandir gases: obtención de trabajo y producción de temperaturas más bajas en el proceso como en el caso de la licuefacción y la refrigeración.

En ambos casos el gas es capaz de producir trabajo, pero para el caso de la licuefacción el énfasis es en la obtención de una temperatura baja. Un ejemplo de esto es un proceso de estrangulamiento adiabático ( $\Delta h=0$ ) que disminuye la temperatura del gas, pero no produce trabajo. En el otro extremo está la turbina que puede extraer casi el 85% de trabajo máximo disponible de una corriente de alta presión y temperatura.

Para obtener el máximo trabajo de la expansión de gas, se prefiere un proceso isoterma sobre el adiabático. Como se observa en la figura 3.3, en que bajo la curva isoterma el área es mayor, lo que indica que es factible producir más trabajo con una trayectoria isoterma que con un camino adiabático.

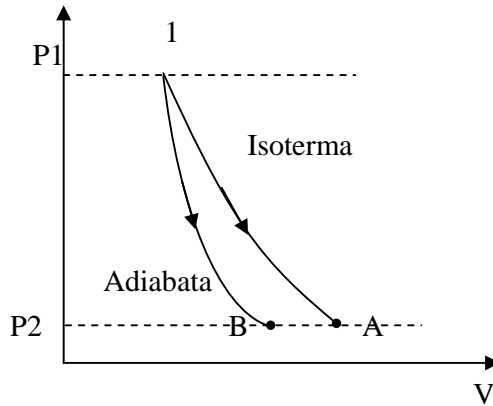


Figura 3.3 Isoterma y adiabata de una expansión

En una expansión multietapas con calentamiento en cada etapa sería posible alcanzar el proceso isotermo cuando cada etapa operara adiabáticamente, sería bueno usar el camino isotermo cuando se desea maximizar el trabajo que se puede obtener. Sin embargo, si lo que se busca es alcanzar la temperatura más baja, el proceso adiabático termina en el estado B, como se observa en la figura 3.3 y es la opción obvia.

Las eficiencias para las turbinas son definidas de manera análoga a las de los compresores.

$$\eta_T = \frac{\text{trabajo\_real\_entregado}}{RT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}} \quad (3.9)$$

donde:

- $\eta_T$  = eficiencia isoterma de expansión
- R = constante universal de los gases
- P1 = presión de succión
- P2 = presión de descarga

$$\eta_s = \frac{\text{trabajo\_real\_entregado}}{\frac{\gamma RT_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^\frac{\gamma - 1}{\gamma} - 1 \right]} \quad (3.10)$$

donde:

- $\eta_s$  = eficiencia adiabática de expansión
- $\gamma$  = cociente de capacidades caloríficas
- R = constante universal de los gases
- $P_2$  = presión de descarga
- $P_1$  = presión de succión
- $T_1$  = temperatura de succión

Para propósitos estimativos se pueden esperar  $\eta_s$  en el rango de 50-80%.

### 3.4. Licuefacción de Gases

#### 3.4.1 Licuefacción a Temperaturas Criogénicas

La licuefacción se usa para disminuir el volumen de almacenamiento como en el caso del gas natural, en procesos de separación de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> del aire. De igual manera la licuefacción se usa para estudiar propiedades de materiales a bajas temperaturas.

El régimen criogénico comprende temperaturas por debajo de los -100 ° F. Las temperaturas criogénicas se obtienen por la evaporación rápida de líquidos volátiles o por la expansión de gases confinados a

presiones de entre 150 a 200 atmósferas. La expansión puede darse a través de una válvula que estrangula a una región de menor presión.

La licuefacción es una tecnología que involucra cambios físicos más que reacciones químicas, porque a esas temperaturas tan bajas la mayoría de las reacciones se detienen. Los cambios físicos más importantes que ocurren a temperaturas criogénicas, son el enfriamiento y la licuefacción de gases, así como la destilación y la condensación fraccional de mezclas de gas licuado para obtener componentes puros.

En la figura 3.4 se representa el ciclo de licuefacción para un mejor entendimiento. El gas se alimenta (1) y se mezcla con la corriente de gas no licuado (8) que entra a proceso a baja presión y retira calor del gas a alta presión. El gas se comprime y sale (2) para entrar a un intercambiador, donde se enfría con agua o con aire a condiciones ambiente (3). El gas sigue un enfriamiento más severo, aquí se pone en contacto con el gas de baja presión y baja temperatura que no licuó (4). El gas pasa por una válvula de estrangulamiento y se licúa (5), luego entra a un separador donde se regresa a proceso el gas no licuado y se obtiene como producto el gas licuado(6).

Para determinar la cantidad licuada se hace un balance de energía en los límites del intercambiador junto con el separador, límites marcados con líneas punteadas en la figura 3.4, de aquí se obtienen las siguientes ecuaciones:

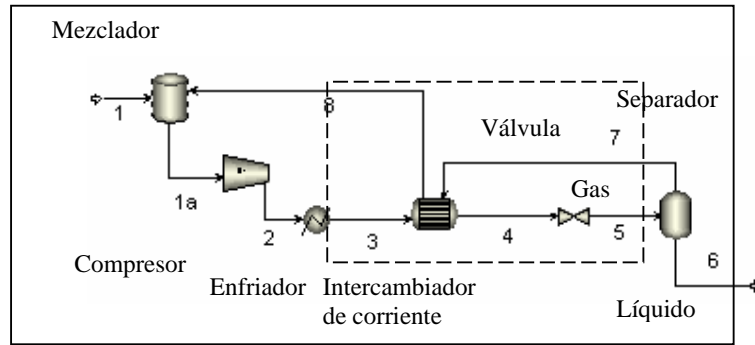


Figura 3.4 Ciclo de licuefacción de gases

$$h_3 = h_6 + h_8 \quad (3.11)$$

$$h_3 = (1-f)h_8 + fh_6 \quad (3.12)$$

La ecuación (3.12) se desarrolla para tener como resultado la ecuación (3.13).

$$h_3 = h_8 - fh_8 + fh_6 \quad (3.13)$$

Se agrupan términos semejantes en la ecuación (3.13) y luego se despeja la variable  $f$  quedando finalmente la ecuación (3.14).

$$fh_8 - fh_6 = h_8 - h_3$$

$$f = \frac{h_8 - h_3}{h_8 - h_6} \quad (3.14)$$

donde:  $f$  es la fracción líquida y  $(1-f)$  es la fracción gas.

$h$  es la entalpía.

Para que ocurra una transferencia de calor en el intercambiador es necesario que  $T_8 < T_3$ , sin embargo, de acuerdo a la última ecuación es necesario que  $h_8 < h_3$ , para que se produzca líquido. Por lo tanto, el gas en la posición 3 se debe comprimir a presiones donde haya un efecto considerable sobre la entalpía.

La eficiencia del proceso de licuefacción se puede mejorar si el gas se expande isoentrópicamente, por ejemplo con una turbina, en vez de isoentálpicamente a través del estrangulamiento en una válvula.

Esto representa un problema en el funcionamiento de la turbina pues hay dos fases. Con un sacrificio en la eficiencia potencial del proceso este problema se solucionaría al expandir una porción de la corriente de alta presión a una temperatura baja y usando este gas para enfriar el gas que permanece a alta presión, tal como se ilustra en la figura 3.5.

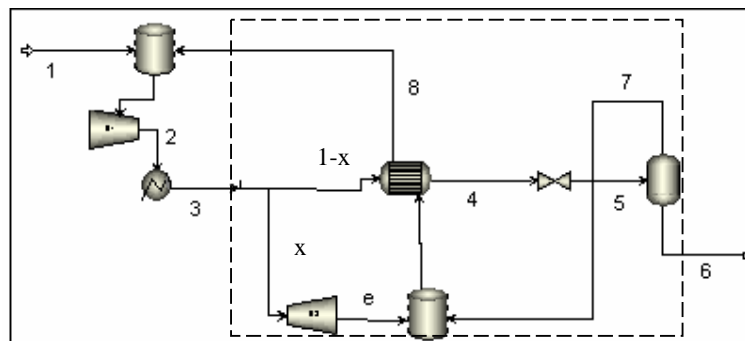


Figura 3.5 Ciclo de licuefacción con expansión de una turbina

En la figura 3.5 se ve el ciclo de licuefacción con expansión de una turbina, donde una parte de la corriente de alta presión ( $x$ ) en el punto 3 se expande isoentrópicamente hasta la curva de saturación del punto (7). Este gas con el que no se licuó proveniente del separador se usa para enfriar la fracción remanente de gas a alta presión ( $1-x$ ), el gas a alta presión se enfría y luego se estrangula. Una fracción más grande de la corriente a alta presión se licúa.



La fracción licuada se obtiene como resultado de un balance de energía donde los límites son las líneas punteadas dibujadas en la figura 3.5, de esta manera se da paso a la ecuación (3.15).

$$W_s = fh_6 + (1-f)h_8 - h_3 \quad (3.15)$$

donde:  $f$  es la fracción líquida y  $(1-f)$  es la fracción gas

$h$  = entalpía

$W_s$  = trabajo de la turbina

Para la turbina se hace nuevamente el balance de energía y se tiene la ecuación 3.16.

$$W_s = x(h_7 - h_3) \quad (3.16)$$

donde:  $h$  = entalpía

$W_s$  = trabajo de la turbina

Cuando la ecuación (3.15) y (3.16) se igualan, se desarrollan y se agrupan términos semejantes se tiene como resultado la ecuación (3.17).

$$f = \frac{h_8 - h_3}{h_8 - h_6} + x \left( \frac{h_3 - h_7}{h_8 - h_6} \right) \quad (3.17)$$



Fracción licuada en  
un proceso simple de  
estrangulamiento

Esta última ecuación (3.17) predice un incremento en  $f$  ( fracción de líquido) con un incremento  $x$ , hay un balance de materia que fuerza a que:

$$f \leq (1 - x)$$

Muchos procesos han sido desarrollados y son usados para licuar gases. Los procesos de refrigeración están constituidos de manera similar; difieren de los procesos de licuefacción en que estos son cíclicos y el fluido de trabajo generalmente permanece a una temperatura más baja que su temperatura crítica.

En los procesos criogénicos, la expansión de gases produce frío. Todos los sistemas criogénicos consisten de un compresor, un intercambiador y un expansor. Hay dos métodos básicos para producir frío. Ambos son procesos que manejan gases y hacen uso del hecho de que calor del compresor se transfiere al ambiente y el gas es entonces expandido y enfriado.

### **3.4.2 Proceso Linde**

Este proceso fue introducido por Hampson y mejorado por Carl von Linde. En este proceso un gas se comprime hasta aproximadamente 150 bar, se enfría por un intercambiador de calor y posteriormente se estrangula por una válvula donde se obtiene una nueva disminución en la temperatura del gas producto de una expansión isoentálpica aprovechando el efecto Joule-Thomson. La mayor parte del gas se regresa al intercambiador como refrigerante del gas a alta presión hasta la alimentación del compresor. Una pequeña porción del gas se licúa.

A continuación se muestra la figura 3.6 para mejor entendimiento del proceso de licuefacción.

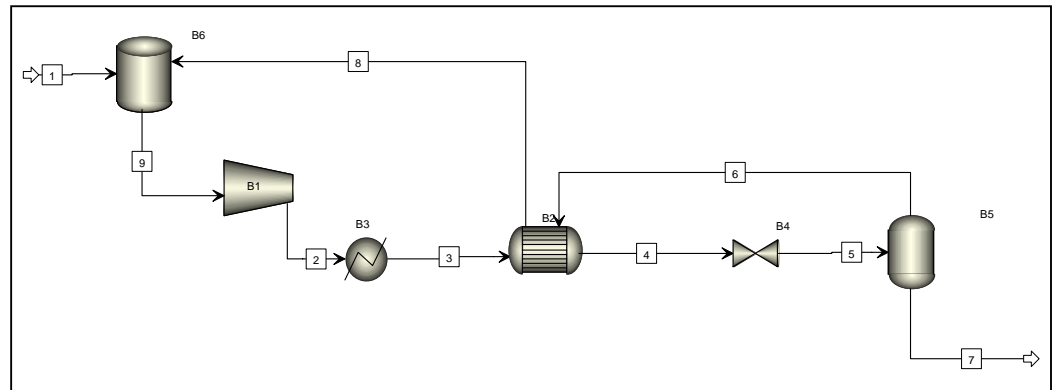


Figura 3.6 Proceso Linde de Licuefacción

### 3.4.3 Expansión Adiabática

El segundo método para producir frío es la expansión adiabática o isoentrópica. La figura 3.7 muestra el ciclo Claude donde un gas se comprime de 30-50 bar y el calor es removido por un intercambiador, luego pasa por un calentador. Una porción del gas a presión alta se regresa o envía a una turbina donde el cambio en entropía es cero y se expande produciendo energía mecánica. El enfriamiento se produce por un expansor y una válvula.

La máquina de expansión isoentrópica fue introducida por Georges Claude.

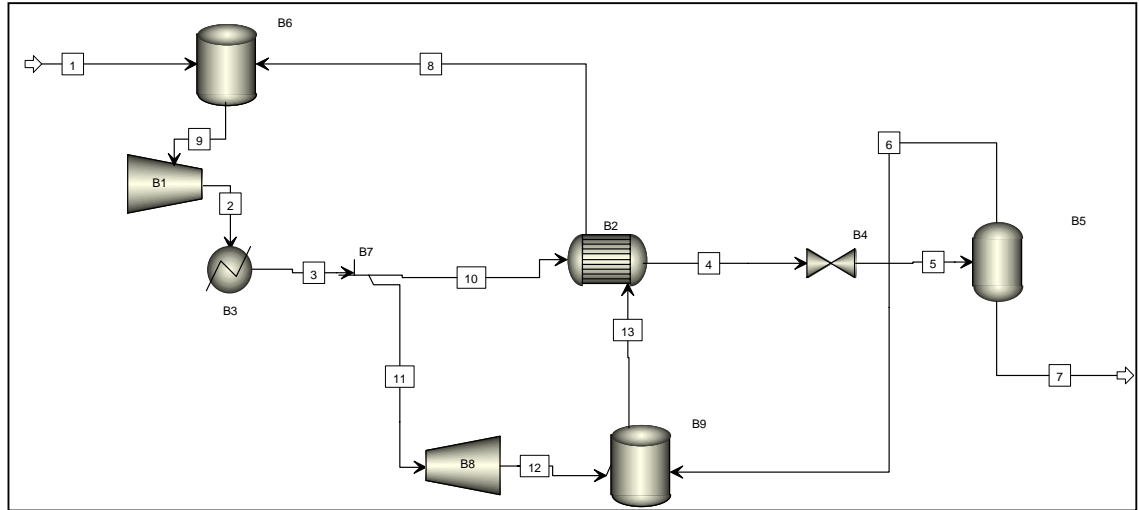


Figura 3.7 Ciclo Claude

### 3.4.4 Expansión Joule-Thomson

Cuando un fluido pasa por una restricción como es el caso de una válvula su presión disminuye y su entalpía permanece constante. El fluido puede experimentar una disminución en la temperatura como resultado del estrangulamiento, lo que es la base en la operación de refrigeradores y el aire acondicionado. Aunque la temperatura puede ser constante o puede incrementarse durante el proceso de estrangulamiento.

El comportamiento de la temperatura de un fluido durante su estrangulamiento (a entalpía constante), se describe como el *coeficiente Joule-Thomson* (Cengel, 1998).

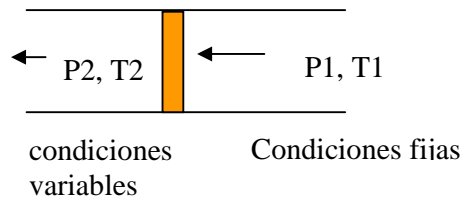
$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (3.18)$$

Este coeficiente es una medida del cambio en temperatura con respecto a la presión a entalpía constante, en un proceso de estrangulamiento.

$$\mu_{JT} \begin{cases} < 0, \text{ la temperatura aumenta} \\ = 0, \text{ la temperatura permanece constante} \\ > 0, \text{ la temperatura disminuye} \end{cases}$$

El coeficiente Joule-Thomson, representa la pendiente de líneas de entalpía constante en un diagrama TP. Estos diagramas se construyen con un fluido a temperatura ( $T_1$ ) y presión ( $P_1$ ), quedando fija la entalpía a esas condiciones. Lo que se hace después es medir su temperatura y presión a la salida, ya que el fluido se hace pasar por un tubo de poros.

El experimento se repite para diferentes tamaños de poros y cada uno, da mediciones distintas en la  $T_2$  y  $P_2$ . Entonces se grafica  $T$  vs  $P$  y se obtiene una línea de entalpía constante, como se muestra en la figura 3.8.



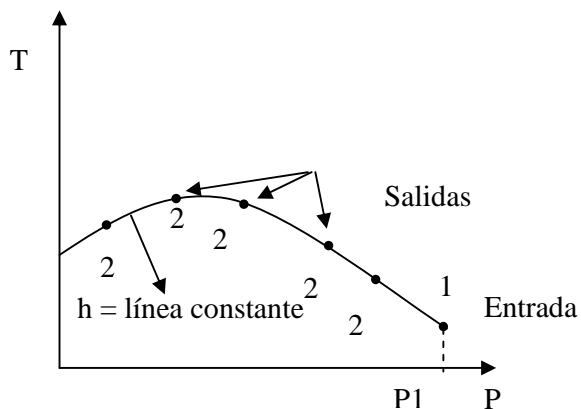


Figura 3.8 Línea de entalpía constante

Si este proceso se repite para  $T_1$  y  $P_1$  distintas, se obtienen muchas líneas de entalpía constante, tal como se muestra en la figura 3.9.

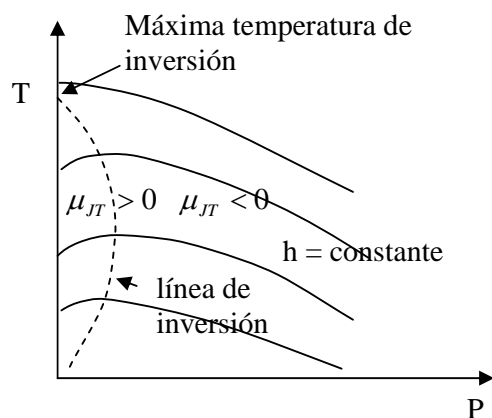


Figura 3.9 Diagrama PT

De la figura 3.9 se puede observar lo siguiente:

\* La línea que pasa por los puntos donde el coeficiente de Joule-Thomson es igual a cero, se llama *línea de inversión*.

\* La temperatura en el punto donde la isoentálpica intercepta la

línea de inversión se llama *temperatura de inversión*.

\* La temperatura en la intersección con Presión igual a cero se denomina *temperatura máxima de inversión*.

Un proceso de estrangulamiento se logra a lo largo de una isoentálpica en la dirección de disminución de la presión (es decir, de derecha a izquierda en las curvas mostradas anteriormente).

En esta gráfica es claro que un efecto de enfriamiento no se logra por estrangulamiento a menos que el fluido esté por debajo de su *temperatura máxima de inversión*.

Esto representa un problema para sustancias que tienen una temperatura máxima de inversión por debajo de la temperatura ambiente, por ejemplo el hidrógeno, que tiene una temperatura máxima de inversión de -68 °C. El hidrógeno debe ser enfriado por debajo de esta temperatura si se quiere alcanzar un enfriamiento por estrangulamiento.

El coeficiente de Joule-Thomson puede ser determinado del conocimiento de  $C_p$  a presión constante y del comportamiento PVT de una sustancia.

$$dh = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (3.19)$$

$$h = \text{constante}$$

$$dh = 0$$

$$0 = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (3.20)$$

$$-\frac{1}{C_p} \left( V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \mu_{JT} \quad (3.21)$$