

Los rangos Ia, Ib, IIa y IIb tienen el mismo significado que antes. Los rangos I y II corresponden a la siguiente tabla:

	0.90 $\delta T_r$ $\delta$ 2.00	$P_r$ $\delta$ 2.00		0.60 $\delta T_r$ $\delta$ 0.90
Rango Ia	<b>K</b> > 1		Rango IIa	<b>K</b> > 1
	0.60 $\delta T_r$ $\delta$ 0.90	0.01 $\delta P_r$ $\delta$ 0.5		0.50 $\delta P_r$ $\delta$ 2.00
	0.90 $\delta T_r$ $\delta$ 2.00	$P_r$ $\delta$ 2.00		0.60 $\delta T_r$ $\delta$ 0.90
Rango Ib	<b>K</b> < 1		Rango IIb	<b>K</b> < 1
	0.60 $\delta T_r$ $\delta$ 0.90	0.01 $\delta P_r$ $\delta$ 0.5		0.50 $\delta P_r$ $\delta$ 2.00

Como los valores que se obtienen de la correlación anterior son válidos sólo para  $Z_c = 0.27$ , se deben corregir para  $Z_c \neq 0.27$  mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\mathbf{K}_{Z_c}}{\mathbf{K}_{0.27}} = 10^{D(Z_c - 0.27)}$$

Donde:

$$D = 427.1181 - 1723.142 T_r + 2922.283 T_r^2 - 2659.991 T_r^3 + 1363.795 T_r^4 - 372.0939 T_r^5 + 42.09153 T_r^6$$

### 7.12.2 Cálculos de equilibrio líquido-vapor en sistemas miscibles

En este resumen nos ocuparemos de los sistemas más simples, en los que la fase líquida es homogénea. El criterio teórico básico que rige el ELV es que la fugacidad (o potencial químico o actividad) de cualquier componente en ambas fases sea la misma. Es decir, de acuerdo a la ecuación (7-66):

$$y_i P_i \Phi = \gamma_i x_i f_i^{\circ} \quad (7-66')$$

Esta ecuación tiene una estructura muy conveniente, porque relaciona funciones termodinámicas que tienen una dependencia limitada respecto de la composición. En efecto,  $\Phi$  depende de la composición de la fase *vapor* pero no de la del *líquido*; en cambio  $\gamma$  es función de la composición de la fase *líquida*. La fugacidad normal  $f^{\circ}$  es propiedad de fluido puro y no depende de la composición. Dados  $C$  componentes en la mezcla, la ecuación anterior proporciona un conjunto de relaciones funcionales que se pueden emplear en los cálculos. En efecto, se pueden plantear las siguientes relaciones funcionales:

$$\Phi_i = \Phi(P, T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{C-1}) \quad \gamma_i = \Gamma(P, T, x_1, x_2, x_3, \dots, x_{C-1})$$

$$f_i^{\circ} = f(P, T)$$

Esto nos conduce a un sistema de ecuaciones que se puede resolver. Los problemas prácticos se suelen clasificar en cuatro grandes clases. Como la mayoría de las aplicaciones de ingeniería ocurren a presión o a temperatura o a composición constante, las clases de problemas de ELV que nos interesan son:

- 1) Cálculo de temperatura y composición en el punto de burbuja.
- 2) Cálculo de presión y composición en el punto de burbuja
- 3) Cálculo de temperatura y composición en el punto de rocío.
- 4) Cálculo de presión y composición en el punto de rocío.

Una clase particular de problema involucra los fenómenos de flash o vaporización instantánea que se tratan por separado.

En el primer caso se debe averiguar  $T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{C-1}$  conocidos  $P, x_1, x_2, x_3, \dots, x_{C-1}$ . Se ha elaborado un algoritmo para resolver este problema que se denomina BUBL T. En el segundo caso se debe averiguar  $P, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{C-1}$  conocidos  $T, x_1, x_2, x_3, \dots, x_{C-1}$ . Se ha elaborado un algoritmo para resolver este problema llamado BUBL P. El tercer tipo de problema consiste en calcular  $T, x_1, x_2, x_3, \dots, x_{C-1}$  conocidos  $P, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{C-1}$ . El algoritmo se llama DEW T. Por último, el problema del cuarto tipo consiste en calcular  $P, x_1, x_2, x_3, \dots, x_{C-1}$  conocidos  $T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{C-1}$ . El algoritmo se llama DEW P. Estos algoritmos se pueden consultar en el libro de Smith y Van Ness.

La mecánica de solución depende fundamentalmente de la presión de operación. Si esta no supera las 10 ata, normalmente se puede asumir conducta ideal sin mayores inconvenientes siempre y cuando no se presente separación de fases líquidas o azeótropos. Cuando las presiones son moderadas (> 10 ata pero inferior a un 90% de la presión crítica) se pueden aplicar los modelos simples tales como la ecuación virial truncada, ecuaciones cúbicas o métodos generalizados, siempre que no existan conductas patológicas (tendencias asociativas o fuertes momentos dipolares). Si ocurre alguno de estos fenómenos hay que obtener información experimental lo más detallada posible que permita calcular parámetros de asociación y corregir el modelo para incorporarle su no idealidad.

En la zona cercana a la crítica los cálculos son considerablemente más complicados y requieren utilizar técnicas más sofisticadas.

Bajas presiones

Trataremos primeramente el problema a bajas presiones. Puesto que [ecuación (7-56)]:

$$\left\{ \frac{(\ln \gamma_i)}{P} \right\}_{T,x} = \frac{V_i^L v_i^L}{RT}$$

y [ecuación (7-38) ]

$$\left\{ \frac{(\ln f^{\circ})}{P} \right\}_T = \frac{v_i^{\circ}}{RT}$$

Dado que los valores numéricos de  $V_i^L v_i^L = 0$  y que  $v_i^{\circ}$  es pequeño comparado con  $RT$  a presión baja, acordamos de aquí en adelante considerar a las respectivas derivadas como nulas, es decir que  $\gamma$  y  $f$  son independientes de la presión. Y también podemos plantear [ecuación (7-66')]:

$$y_i P \Phi_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \Phi_i^{\text{sat}}$$

En esta ecuación,  $\Phi_i^{\text{sat}}$  corresponde al coeficiente de fugacidad ( $f/P$ ) del componente  $i$  puro a la presión de saturación y a la temperatura  $T$  de la mezcla. Se puede calcular por medio de alguna de las correlaciones conocidas, ver el apartado 7.7. Lo mismo puede decirse de  $\Phi_i$ . El cálculo de coeficientes de fugacidad del componente  $i$  puro  $\Phi_i$  se realiza de acuerdo a lo expuesto en el apartado 7.10.

$$\delta_{ji} = 2B_{ij} - B_{jj} - B_{ii}$$

$$\ln \Phi_i = \frac{P}{RT} \left[ B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right]$$

$$\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

Los subíndices  $j$  y  $k$  asumen todos los valores, sin excluir  $i$ . Además  $\delta_{ii} = \delta_{jj} = \delta_{kk} = 0$ , y  $\delta_{jk} = \delta_{kj}$ .

Se deben emplear los parámetros pseudo críticos binarios para el cálculo de los coeficientes viriales tal como se explicó en el apartado 2.3.2.1 del capítulo 2.

Dado que suponemos que existe equilibrio líquido-vapor,  $P_i^{\text{sat}}$  es la presión de vapor del componente  $i$  puro a la temperatura de la mezcla que se puede calcular mediante una ecuación adecuada. Por ejemplo, se puede usar la ecuación virial haciendo nulos todos los parámetros  $\delta$  en la ecuación anterior con lo que resulta:

$$\ln \Phi_i^{\text{sat}} = \frac{B_{ii} P^{\text{sat}}}{RT}$$

Por lo tanto,  $\gamma_i$  es la única función termodinámica para la cual se necesitan datos de la fase líquida. Se pueden usar para ello las correlaciones apropiadas: Van Laar, Wilson, etc. Una interesante alternativa requiere menor cantidad de información, basándose en la ecuación virial. Esta es:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 P_1^{\text{sat}}} + \frac{B_{11}(P - P_1^{\text{sat}}) + P \delta_{12} y_2^2}{RT}$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 P}{x_2 P_2^{\text{sat}}} + \frac{B_{22}(P - P_2^{\text{sat}}) + P \delta_{12} y_1^2}{RT}$$

La ventaja que presenta este enfoque es que no se necesitan datos experimentales. Mas adelante comentaremos sobre lo que podemos esperar de este tipo de simplificaciones.

Los cálculos son esencialmente iterativos. Por ejemplo, supongamos tener la composición de líquido y la presión de un sistema binario, deseando obtener la composición del vapor y la temperatura en condiciones de equilibrio en el punto de burbuja. El procedimiento a seguir será el siguiente: asumir una temperatura; calcular los coeficientes viriales de acuerdo a lo expuesto en el apartado 2.3.2.1 del capítulo 2; calcular las presiones de saturación para cada componente por medio de alguna ecuación de presión de vapor; y los coeficientes de fugacidad para cada componente  $\Phi_i^{\text{sat}}$  mediante la ecuación que damos en la página anterior; por último calcular los coeficientes de actividad mediante la ecuación anterior. Una vez obtenida toda esta información calcular las fracciones molares de la fase gaseosa de este modo:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \Phi_i^{\text{sat}}}{\Phi_i}$$

En la primera etapa del cálculo, no se cumplirá la condición de convergencia:  $\sum y_i = 1$ ; de hecho,  $\sum y_i$  será muy diferente a 1. Entonces modificaremos la temperatura de modo de minimizar  $\sum y_i$ . Por ejemplo, aumentaremos  $T$ ; si el efecto que produce el aumento es disminuir  $\sum y_i$ , estamos en el camino correcto, y si en vez de disminuir  $\sum y_i$  aumenta, habrá que disminuir  $T$ .

Los cálculos necesarios para resolver el problema inverso: conocidos  $T$  y la composición de vapor determinar  $P$  y la composición del líquido son similares.

#### Altas presiones

En el caso que nos ocupa, la ecuación virial no puede representar adecuadamente el equilibrio líquido-vapor, por lo que se debe usar la técnica de Chao y Seader u otra similar. También se han empleado con éxito ecuaciones de estado como la S-R-K, Lee-Kesler y otras. Explicaremos aquí la técnica de Chao-Seader; ver también el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry.

La ecuación (7-68) se puede escribir:

$$\mathbf{K}_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^{\circ L} f_i^{\circ L}}{\Phi_i P}$$

Pero:  $\frac{f_i^{\circ L}}{P} = \Phi_i^L$  de donde:

$$\mathbf{K}_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^{\circ L} \Phi_i^L}{\Phi_i P}$$

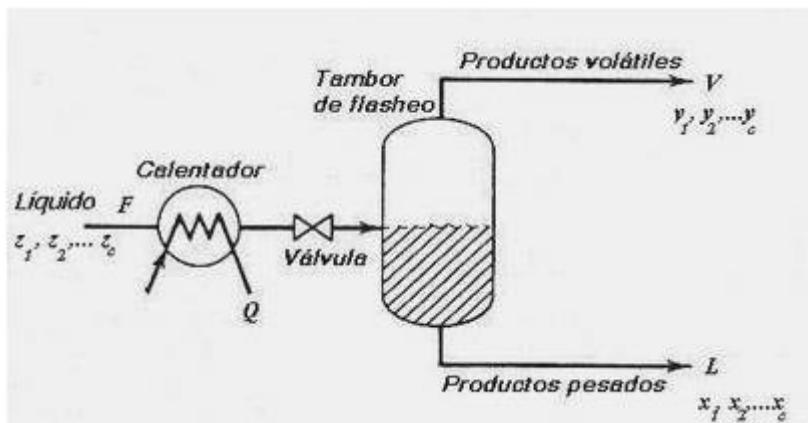
Resulta claro que  $\mathbf{K}_i$  depende de la temperatura, la presión y la composición. Lo que hicieron Chao y Seader fue generar correlaciones generalizadas para el cálculo de  $\Phi_{iL}$  y  $\gamma_{iL}$ . La correlación de  $\Phi_{iL}$  está basada en el factor acéntrico.

$$\log \Phi_i = \log \Phi_i^0 + \omega \log \Phi_i^1$$

Los coeficientes de fugacidad se calculan a partir de la ecuación de Redlich-Kwong, de modo que sólo se requieren las constantes críticas de cada componente. Los coeficientes de actividad se calculan de las relaciones derivadas de la teoría de las soluciones regulares.

#### Cálculos para Flash

El flasheo o evaporación instantánea es una operación muy común en la práctica y consiste en la descompresión de un líquido a través de una restricción (orificio o válvula) para pasar de una tubería a una cámara de flash, donde se separa la fase líquida y gaseosa. Si el líquido tiene dos o más componentes, la composición tanto del líquido como del vapor que coexisten en la cámara es diferente de la del líquido comprimido, porque en el flasheo se produce una variación de presión considerable y por consecuencia también de temperatura. Sea la situación que esquematizamos en el siguiente croquis.



Si asumimos  $F = 1$  mol el balance de materia para el componente  $i$  es:

$$z_i = x_i L + y_i V = x_i L + y_i (1-L)$$

Además tenemos de la relación de equilibrio:  $y_i = \mathbf{K}_i x_i$

Reemplazando en la anterior resulta:

$$x_i = \frac{z_i}{L + \mathbf{K}_i(1-L)} \quad y$$

$$x_i = 1 \quad y_i = 1$$

Existen por lo tanto  $2C+1$  ecuaciones con  $2C+1$  incógnitas, de modo que el

problema es en esencia resolver el sistema de ecuaciones que es no lineal, por lo que habrá que resolverlo por un procedimiento de tipo iterativo.

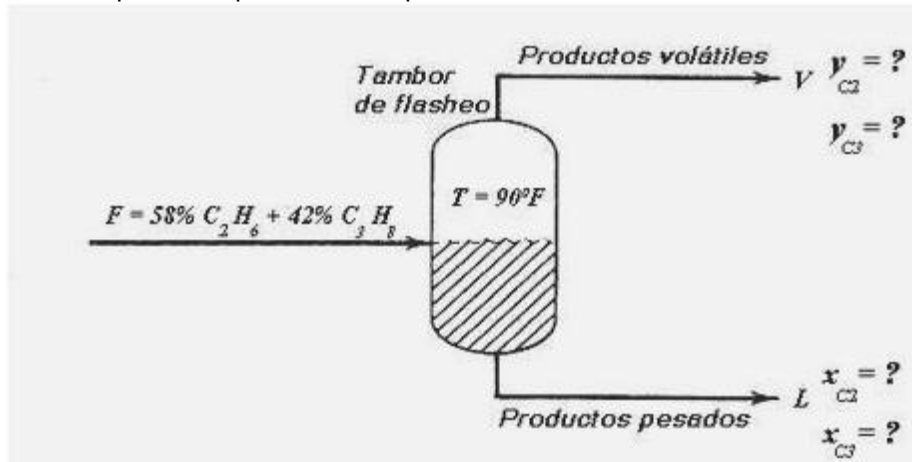
#### Ejemplo 7.5 Cálculo de una evaporación flash de un sistema multicomponentes.

Un depósito de evaporación instantánea (flash) se alimenta con una mezcla líquida comprimida compuesta por 42 moles% de propano y 58 moles% de etano. El tanque opera a menor presión y se produce la separación de una corriente de líquido ( $L$ ) y otra vapor ( $V$ ) en equilibrio de modo que se evapora el 40% de la alimentación ( $F$ ). La temperatura del tanque de flash es de 90 °F. ¿A qué presión debe operar?. ¿Cuales serán las composiciones de  $V$  y  $L$ ?. Asumiendo que  $F$  es 1 mol ¿cuánto valen  $V$  y  $L$ ?

Datos:  $P_{VC2H6} = 670$  psia,  $P_{VC3H8} = 180$  psia.

Solución

Se trata de una mezcla ideal a baja presión. Por lo tanto se puede asumir un comportamiento ideal, y usar un modelo simplificado. No hace falta calcular los coeficientes de actividad en la fase líquida, ya que los suponemos unitarios. El esquema del proceso es el que vemos a continuación.



Los pasos a seguir son los siguientes:

- 1) Plantear el balance de masa.
- 2) Estimar la presión de trabajo del tanque.
- 3) Chequear el balance de masa, y si no cierra volver a 2.

Ahora vamos a ejecutar los pasos. El balance de masa de los componentes es sencillo. Para cada uno de los componentes la cantidad que hay en la alimentación  $F$  tiene que ser igual a la cantidad que hay en el producto de tope  $V$  más la cantidad que hay en el producto de fondo  $L$ . Es decir:

$$x_{C2F} \cdot F = x_{C2} \cdot L + y_{C2} \cdot V$$

$$\text{Datos: } x_{C2F} = 0.58; \quad x_{C3F} = 0.42$$

$$x_{C3F} \cdot F = x_{C3} \cdot L + y_{C3} \cdot V$$

$$\text{Incógnitas: } x_{C2}, x_{C3}, y_{C2}, y_{C3}, L, V, P.$$

Además se debe cumplir que la suma de fracciones molares sea 1 en cada fase:

$$x_{C2F} + x_{C3F} = 1$$

$$x_{C2} + x_{C3} = 1$$

$$y_{C2} + y_{C3} = 1$$

Por último, las corrientes deben también balancearse.

$$F = V + L$$

Podemos agregar dos ecuaciones adicionales por medio del factor  $\mathbf{K}$ :

$$\mathbf{K}_i = \frac{y_{Ci}}{x_{Ci}}$$

Para cualquiera de las dos primeras ecuaciones resulta incluyendo el factor  $\mathbf{K}$ :

$$x_{CiF} \cdot F = x_{Ci} \cdot L + y_{Ci} \cdot V = x_{Ci} \cdot L + x_{Ci} \cdot \mathbf{K}_i \cdot V \quad \textcircled{R} \quad x_{Ci}(L + \mathbf{K}_i \cdot V) = x_{CiF} \cdot F \quad \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} \quad x_{Ci}(L/F + \mathbf{K}_i \cdot V/F) = x_{CiF} \quad \textcircled{R} \quad x_{Ci} = \frac{x_{CiF}}{L/F + \mathbf{K}_i \cdot V/F} \quad (*)$$

En definitiva tenemos siete incógnitas y sólo cuatro ecuaciones independientes de modo que no hay otra solución que fijar arbitrariamente 3 variables. Por lo tanto asumimos  $L/F = L = 0.6$  y  $V/F = V = 0.4$ . También adoptamos un valor inicial de  $P$ . Suponiendo que  $P = 200$  psia, tenemos:  $\mathbf{K}_2 = 2.65$ ,  $\mathbf{K}_3 = 0.90$ .

Reemplazando  $L/F$ ,  $V/F$  y  $\mathbf{K}_i$  en la (\*) obtenemos:

$$x_{C2} = \frac{0.58}{0.6 + 2.56 \cdot 0.4} = 0.349$$

$$x_{C3} = \frac{0.42}{0.6 + 0.90 \cdot 0.4} = 0.437$$

Puesto que  $x_{C2} + x_{C3} = 0.786 \neq 1$  tenemos que modificar  $P$ . Dado que  $\mathbf{K}$  disminuye a temperatura constante con el aumento de  $P$ , asumimos una presión mayor, del orden del doble. Con  $P = 400$  psia, tenemos:  $\mathbf{K}_2 = 1.50$ ,  $\mathbf{K}_3 = 0.53$ . Entonces:

$$x_{C2} = \frac{0.58}{0.6 + 1.50 \cdot 0.4} = 0.483$$

$$x_{C3} = \frac{0.42}{0.6 + 0.53 \cdot 0.4} = 0.517$$

Puesto que la suma da 1, concluimos que hemos acertado con la presión correcta y calculamos las fracciones molares en la fase vapor:

$$y_{C2} = x_{C2} \cdot \mathbf{K}_2 = 0.483 \cdot 1.50 = 0.726 \quad y_{C3} = x_{C3} \cdot \mathbf{K}_3 = 0.517 \cdot 0.53 = 0.274$$



**Ejemplo 7.6 Cálculo de las condiciones de equilibrio de un sistema multicomponentes.**

Se debe condensar el 50 % de un vapor que contiene 25% en moles de etanol y 75% en moles de agua, a 78.15 °C. ¿A qué presión debe operar el condensador?. El diagrama del equipo es idéntico al anterior. En este caso la alimentación ingresa al estado de vapor y salen dos corrientes: líquido y vapor.

Datos

A 78.15 °C las presiones de vapor del agua y del etanol puros son 329 y 755 mm Hg respectivamente. La solución etanol-agua (líquidos) es no ideal. Los coeficientes de actividad usando la ecuación de Van Laar son:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A x_1}{B x_2}\right)^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B x_2}{A x_1}\right)^2} \quad A = 1.000, B = 0.845$$

Los estados normales son los líquidos puros a la temperatura de 78.15 °C y los subíndices 1 y 2 se refieren al agua y al etanol.

Solución

Asumiendo una alimentación de 2 moles de vapor ingresante al condensador, puesto que se debe condensar la mitad del vapor ingresante tenemos:  $V = L = F/2$ .

Planteando el balance de masa en cada uno de los componentes:

$$\begin{aligned} x_1 + y_1 &= 2x_{1F} \\ x_2 + y_2 &= 2x_{2F} \end{aligned}$$

De la definición de constante de equilibrio tenemos:

$$\mathbf{K}_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^s}{P} \quad \text{ó} \quad \gamma_i P_i^s = \mathbf{K}_i \cdot P$$

Reemplazando en cualquiera de las dos ecuaciones de balance de masa tenemos:

$$x_i + x_i \mathbf{K}_i = 2x_{iF} \quad \text{ó} \quad x_i(1 + \mathbf{K}_i) = 2x_{iF} \quad \text{ó} \quad x_i \left(1 + \frac{\gamma_i P_i^s}{P}\right) = 2x_{iF} \quad \text{ó} \quad x_i = \frac{2x_{iF}}{1 + \frac{\gamma_i P_i^s}{P}}$$

$$x_i \frac{P + \gamma_i P_i^s}{P} = 2x_{iF} \quad \text{ó} \quad x_i(P + \gamma_i P_i^s) = 2P x_{iF} \quad \text{ó} \quad x_i P + x_i \gamma_i P_i^s = 2P x_{iF} \quad \text{ó} \quad (2x_{iF} - x_i) = x_i \gamma_i \frac{P_i^s}{P}$$

$$\text{Entonces: } P = \frac{x_i \gamma_i P_i^s}{2x_{iF} - x_i}$$

Aquí nos encontramos con un problema. Podríamos encontrar  $P$  si tuviésemos los coeficientes de actividad  $\gamma$ , pero estos son función de la composición que es desconocida. Por lo tanto no nos queda otro remedio que asumir una composición y proceder por aproximaciones sucesivas. Asumiendo  $x_1 = 0.8$ ,  $x_2 = 0.2$  tenemos:

$$\ln \gamma_1 = \frac{1}{\left(1 + \frac{1 \cdot 0.8}{0.845 \cdot 0.2}\right)^2} \quad \text{ó} \quad \gamma_1 = 1.031$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{0.845}{\left(1 + \frac{0.845 \cdot 0.2}{1 \cdot 0.8}\right)^2} \quad \text{ó} \quad \gamma_2 = 1.777$$

$$\text{De ello se deduce: } P = \frac{0.2 \cdot 1.777 \cdot 755}{2 - 0.25 \cdot 0.2} = 894 \text{ mmHg}$$

$$\text{Pero } x_i = \frac{2x_{iF}}{1 + \frac{\gamma_i P_i^s}{P}} \quad \text{ó} \quad x_i = \frac{2 \cdot 0.75}{1 + \frac{1.03 \cdot 328}{894}} = 1.087 \cdot 0.8$$

Por lo tanto, debemos corregir el valor de  $x_1$  y  $x_2$ . Adoptamos  $x_1 = 0.88$  y  $x_2 = 0.12$ . Repitiendo los cálculos anteriores obtenemos:  $x_1 = 0.88$ ,  $y_1 = 0.62$ ,  $P = 470$  mm Hg.

### 7.13 Equilibrio líquido-vapor en sistemas no ideales

La causa más frecuente de no idealidad de una mezcla es la no idealidad de la fase líquida. Si la presión del sistema es alta, además existirá no idealidad de la fase vapor. Si hay presentes especies polares, ambas fases se alejan muy fuertemente de la idealidad. Por tal motivo se usan modelos especiales para representar sistemas no ideales cuando la fase líquida no es ideal, que es la causa más frecuente. La no idealidad de la fase líquida suele tener su origen en la presencia de sustancias que contienen grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno. Las sustancias que pueden causar este comportamiento en la fase vapor son ciertos alcoholes, aldehídos, ácidos y ésteres que tienden a formar dímeros, trímeros y codímeros en fase vapor. En cuanto a las sustancias polares que causan no idealidad de la fase líquida, se pueden encontrar en la industria muchas sustancias capaces de producir este problema. Todas las moléculas que contienen átomos de hidrógeno unidos a átomos donantes de electrones (O, N, F, Cl y en ciertos casos C) presentan un momento dipolar de mayor o menor intensidad. La presencia de momento dipolar en la molécula es una de las causas más frecuentes de no idealidad de la fase líquida.

En este apartado nos ocuparemos de las ecuaciones de dos constantes usadas para describir la fase líquida: ecuaciones de Margules, Van Laar y Wilson.

#### 7.13.1 Uso de datos experimentales para calcular constantes

Nos ocuparemos ahora del cálculo de las constantes de la ecuación de Margules, Van Laar y Wilson. Como todas ellas tienen dos constantes, las podemos tratar de un modo similar.

En el equilibrio se cumple la ecuación (7-66') de donde se puede deducir:

$$y_i P = \gamma_i^L x_i P_i^{\text{sat}} \quad (7-70)$$

De esta ecuación es posible obtener el coeficiente de actividad si conocemos los datos de composición-presión de vapor de una mezcla. En los ejemplos que vamos a desarrollar se emplea una mezcla de acetona + cloroformo a presión normal. Las presiones de vapor  $P_i^{\text{sat}}$  de cada componente se calcularon mediante la ecuación de Antoine usando las constantes del libro de Reid, Prausnitz y Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4ta. edición. Los valores son los siguientes.

Acetona		Cloroformo		T °K	Coef. de actividad	
$x_1$	$y_1$	$x_2$	$y_2$		$\gamma_1$	$\gamma_2$
0.1108	0.0650	0.8892	0.9350	335.93	0.4726	1.017
0.1375	0.1000	0.8625	0.9000	336.24	0.5798	0.9994
0.2108	0.1760	0.7892	0.8240	337.00	0.6494	0.9760
0.2660	0.2370	0.7340	0.7630	337.52	0.6814	0.9557
0.3350	0.3350	0.6650	0.6650	337.76	0.7589	0.9124
0.4771	0.5170	0.5229	0.4830	337.07	0.8409	0.8615
0.5750	0.6480	0.4250	0.3520	336.00	0.9055	0.7994
0.6633	0.7505	0.3367	0.2495	334.76	0.9469	0.7444
0.7388	0.8235	0.2612	0.1765	333.58	0.9819	0.6915
0.7955	0.8688	0.2045	0.1312	332.60	0.9819	0.6915
0.8590	0.9165	0.1410	0.0835	331.50	0.9953	0.6619
0.9145	0.9522	0.0855	0.0478	330.61	1.001	0.6436

Recordemos que la ecuación de sufijo triple de Margules es:

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 + Bx_2^3$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2 + 1.5Bx_1^2 - Bx_1^3$$

Por comodidad, mediante una simple transformación algebraica escribiremos la ecuación de Van Laar de la siguiente forma.

$$\ln \gamma_1 = \frac{B/T}{\left(1 + A \frac{1}{x_2}\right)^2} \quad (7-71)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{AB}{\left(x + \frac{T}{x_1}\right)^2} \quad (7-72)$$



Por último recordemos que la ecuación de Wilson tiene la forma siguiente.

$$\ln \gamma_1 = \ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left\{ \ln \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right\} \quad (7-73)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln(x_2 + A_{21} x_1) + x_1 \left\{ \ln \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right\} \quad (7-74)$$

Ilustraremos el cálculo de los coeficientes de actividad a partir de los datos del azeótropo, a partir de los datos de la curva de equilibrio líquido-vapor que figuran en la tabla anterior y a partir de datos de la discrepancia de energía libre.

Para comparar la exactitud de los resultados compararemos la media geométrica del error en cada caso. Recordemos que la media geométrica es la raíz cuadrada de la suma de los errores en cada punto al cuadrado.

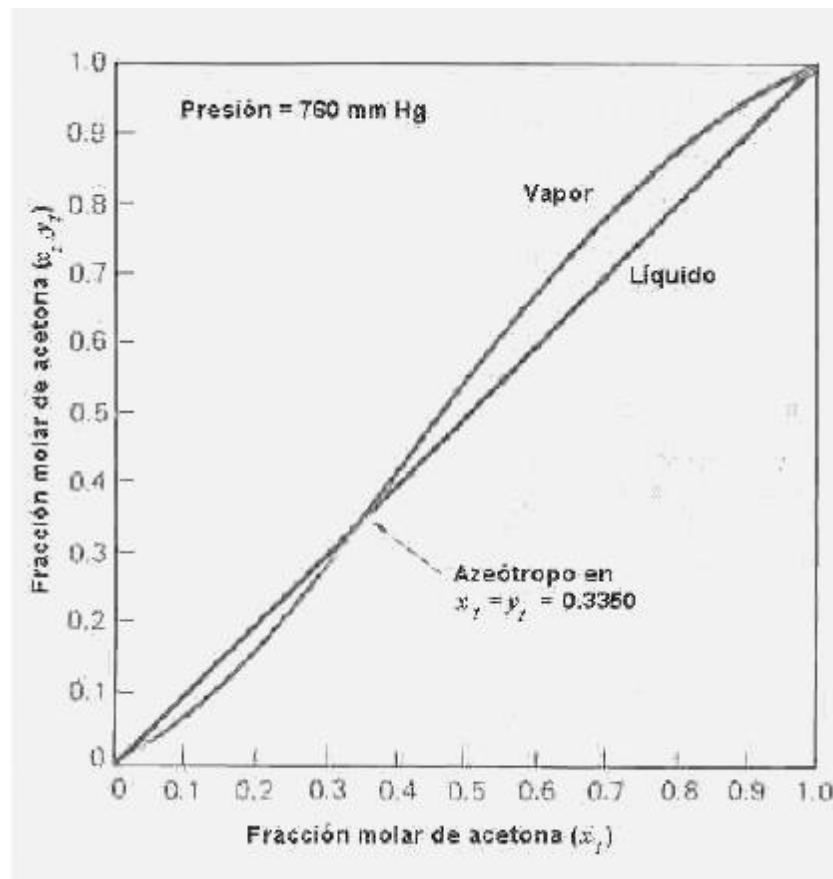
$$\text{MGE} = \sqrt{E_i^2}$$

Los errores se calcularán sobre la fracción molar de la acetona en el vapor.

### 7.13.2 Coeficientes de actividad a partir del azeótropo

Si el sistema forma un azeótropo es conveniente usarlo para calcular los coeficientes de actividad, porque los datos referentes a los azeótropos son mas abundantes (y a menudo mas exactos) que los de otros puntos de la mezcla. Esto es lógico puesto que el azeótropo es un punto especial, donde es mas fácil hacer medidas exactas. Cuando se trabaja con datos experimentales es preferible asumir una actitud mas bien escéptica con respecto a la exactitud de los mismos, suponiendo "a priori" que pueden ser inexactos. Es preferible contar con pocos datos confiables que disponer de gran cantidad de datos de dudosa procedencia. Por eso recomendamos siempre que sea posible basarse en datos de un azeótropo obtenidos de una fuente respetable como el "Manual del Ingeniero Químico" de Perry.

En el caso que nos ocupa, la mezcla acetona-cloroforno presenta un punto azeotrópico, como vemos en la siguiente ilustración.



A 760 mm de Hg la acetona y el cloroformo forman un azeótropo cuando la fracción molar de la acetona es 0.335, mientras que la fracción molar del cloroformo es 0.665. La temperatura correspondiente es 337.76°K para la cual la presión de vapor de la acetona es 1001 mm de Hg y la del cloroformo es 833 mm de Hg. De la ecuación (7-70), reordenando:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}}$$

Para la acetona, en el azeótropo:

$$\gamma_1 = \frac{0.335 - 760}{0.335 - 1001} = 0.7589$$

Para el cloroformo:

$$\gamma_2 = \frac{0.665 - 760}{0.665 - 833} = 0.9124$$

En las ecuaciones de Margules y Van Laar el cálculo es lineal, algebraico. En la ecuación de Wilson en cambio el cálculo es recursivo.

#### a) Ecuación de Margules

Reemplazando  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  en la ecuación de Margules tenemos:

$$\ln(0.7589) = A - 0.665^2 + B - 0.665$$

$$\ln(0.9124) = A - 0.335^2 + 1.5B - 0.335^2 - B - 0.335^3$$

Resolviendo este sistema tenemos las soluciones:  $A = -0.367$ ,  $B = -0.386$ .

Para construir una curva de equilibrio líquido-vapor usando la ecuación de Margules se ejecuta el siguiente procedimiento. Las constantes de la ecuación de Margules se pueden usar para calcular los valores de  $y_1$  e  $y_2$  que corresponden a cualquier par de valores especificados de  $x_1$  y  $x_2$ , pero esto requiere un procedimiento recursivo porque  $T$  es una variable. Se procede de la siguiente manera. Se parte de una composición determinada de la fase líquida, es decir de un par de valores de las variables  $x_1$  y  $x_2$ .

- 1) Asumimos un cierto valor de  $T$ .
- 2) Se calculan los valores correspondientes de las presiones de vapor por medio de la ecuación de Antoine.
- 3) Se calculan los coeficientes de actividad por medio de las ecuaciones de Margules.
- 4) Reemplazamos estos en la ecuación (7-70) para obtener un nuevo par de valores  $y_1$  e  $y_2$ . Si la suma de  $y_1$  e  $y_2$  es 1.000 el proceso de cálculo ha terminado y se puede pasar a otra composición, de lo contrario reajustamos la temperatura y retornamos a 2).

Hemos resumido los resultados de los cálculos (que son demasiado extensos para reproducirlos aquí) en la siguiente tabla, donde comparamos además los valores calculados con datos experimentales.

Datos experimentales			Calculados por ecuación de Margules				
Fracción molar de acetona		$T$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$y_1$	Error	$T$
$x_1$	$y_1$	°K				%	°K
0.1108	0.0650	335.93	0.567	0.989	0.079	21.7	336.4
0.1375	0.1000	336.24	0.591	0.983	0.103	3.30	336.7
0.2108	0.1760	337.00	0.656	0.962	0.180	2.00	337.3
0.2660	0.2370	337.52	0.702	0.942	0.245	3.47	337.6
0.3350	0.3350	337.76	0.757	0.912	0.335	-0.10	337.8
0.4771	0.5170	337.07	0.855	0.839	0.528	2.04	337.2
0.5750	0.6480	336.00	0.908	0.785	0.652	0.70	336.1
0.6633	0.7505	334.76	0.945	0.736	0.752	0.22	334.9
0.7388	0.8235	333.58	0.968	0.695	0.825	0.23	333.7
0.7955	0.8688	332.60	0.981	0.665	0.873	0.50	332.8
0.8590	0.9165	331.50	0.992	0.633	0.920	0.33	331.7
0.9145	0.9522	330.61	0.997	0.606	0.955	0.26	330.8

MGE = 6.5%

#### b) Ecuación de Van Laar

Las constantes de la ecuación de Van Laar se pueden calcular a partir de los valores de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  para el azeótropo. Reemplazando en las ecuaciones correspondientes:

$$\ln 0.7589 = \frac{1}{\left( \frac{0.3}{0.665} + A_{12} \right)} - \frac{1}{\left( 1 + A_{21} \frac{0.335}{0.665} \right)}$$

Resolviendo el sistema no lineal mediante una técnica apropiada obtenemos:  $A = 1.31$ ,  $B = -257$ .

Seguimos el mismo procedimiento recursivo que explicamos en el caso de la ecuación de Margules para calcular los valores de la curva de equilibrio. Resumimos los resultados en la siguiente tabla.

Datos experimentales			Calculados por ecuación de Van Laar				
Fracción molar de acetona $T$			$\gamma_1$	$\gamma_2$	$y_1$	Error	$T$
$x_1$	$y_1$	$^{\circ}\text{K}$				%	$^{\circ}\text{K}$
0.1108	0.0650	335.93	0.564	0.988	0.0787	21.1	336.4
0.1375	0.1000	336.24	0.589	0.983	0.103	2.94	336.7
0.2108	0.1760	337.00	0.654	0.961	0.179	1.85	337.4
0.2660	0.2370	337.52	0.701	0.941	0.245	3.34	337.7
0.3350	0.3350	337.76	0.755	0.911	0.334	-0.26	337.8
0.4771	0.5170	337.07	0.851	0.840	0.526	1.81	337.3
0.5750	0.6480	336.00	0.903	0.785	0.652	0.54	336.2
0.6633	0.7505	334.76	0.941	0.734	0.752	0.17	335.0
0.7388	0.8235	333.58	0.965	0.691	0.826	0.28	333.8
0.7955	0.8688	332.60	0.979	0.658	0.874	0.60	332.8
0.8590	0.9165	331.50	0.990	0.622	0.921	0.46	331.8
0.9145	0.9522	330.61	0.996	0.591	0.956	0.37	330.8

MGE = 6.3%

g) Ecuación de Wilson  
 $\ln 0.9124 = \ln \left( \frac{0.335}{0.665 + A_{12} - 0.665} + \frac{0.665}{0.665 + A_{21} - 0.335} \right)$   
 Como antes podemos obtener las constantes de la ecuación de Wilson a partir de los valores de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  para el azeótropo. Reemplazando en las ecuaciones correspondientes obtenemos:

$$\ln 0.9124 = \ln \left( \frac{0.335}{0.665 + A_{12} - 0.665} + \frac{0.665}{0.665 + A_{21} - 0.335} \right)$$

Resolviendo el sistema no lineal mediante una técnica apropiada obtenemos:  $A_{12} = 0.0203$ ,  $A_{21} = 4.41$ .

El procedimiento recursivo a seguir para el cálculo de los valores de la curva de equilibrio es el mismo que antes. Resumimos los resultados en esta tabla.

Datos experimentales			Calculados por ecuación de Wilson				
Fracción molar de acetona $T$			$\gamma_1$	$\gamma_2$	$y_1$	Error	$T$
$x_1$	$y_1$	$^{\circ}\text{K}$				%	$^{\circ}\text{K}$
0.1108	0.0650	335.93	0.518	1.017	0.0708	9.07	335.8
0.1375	0.1000	336.24	0.542	0.983	0.0931	-6.82	336.2
0.2108	0.1760	337.00	0.625	0.961	0.170	-3.53	337.1
0.2660	0.2370	337.52	0.688	0.941	0.239	1.02	337.6
0.3350	0.3350	337.76	0.759	0.911	0.335	0.00	337.8
0.4771	0.5170	337.07	0.871	0.840	0.535	3.41	337.0
0.5750	0.6480	336.00	0.923	0.785	0.658	1.55	335.9
0.6633	0.7505	334.76	0.956	0.734	0.754	0.49	334.6
0.7388	0.8235	333.58	0.976	0.691	0.825	0.16	333.5
0.7955	0.8688	332.60	0.986	0.658	0.871	0.28	332.6
0.8590	0.9165	331.50	0.994	0.622	0.917	0.08	331.6
0.9145	0.9522	330.61	0.998	0.591	0.953	0.06	330.7

MGE = 3.6%

Resumiendo. Las ecuaciones de Van Laar, Margules y Wilson dan errores medios del mismo orden de magnitud aproximadamente (6.5%, 6.3% y 3.6%) pero los errores máximos son muy diferentes; el de la ecuación de Margules es el mas alto (21.7%) seguido por el de la ecuación de Van Laar (21.1%) que es muy parecido, mientras el de la ecuación de Wilson es sensiblemente mas chico. En una palabra las ecua-



ciones de Margules y Van Laar dan resultados comparables en magnitud del error mientras que la de Wilson se demuestra marcadamente superior.

### 7.13.3 Coefficientes de actividad a partir de los datos de la curva de equilibrio

Desde el punto de vista matemático, la técnica anterior es una extrapolación a partir de un solo punto mientras que la que tratamos aquí es un ajuste a partir de un conjunto de datos. Formalmente es imposible decidir "a priori" cual puede ser mas exacta, porque no sabemos si el error está igualmente o desigualmente repartido en todo el conjunto de datos. Se puede hacer un análisis estadístico de los mismos, mediante técnicas bastante fáciles y conocidas que permiten estimar el grado de dispersión del conjunto y a través del mismo tener una idea del margen de error probable que hubo en las determinaciones experimentales. Pero la estimación estadística solo indica una probabilidad, que no es una certeza.

Además realmente es imposible conocer el grado de influencia del autor del trabajo sobre sus resultados. Aun suponiendo que el autor tenga una actitud rigurosamente científica y no haya tratado de manipular conscientemente los datos, se ha demostrado en numerosas investigaciones que un experimentador honesto puede llegar a cometer errores inconscientes porque el espera obtener un valor o supone que el valor puede ser de tanto, y sin quererlo manipula imperceptiblemente las variables finas de ajuste experimental para que el resultado sea el esperado.

Reid dice: "Tenga cuidado con la estadística, que puede ser el último refugio de un mal experimentador" [Reid, Prausnitz y Poling, *"The Properties of Gases and Liquids"*, 4ta. edición]. No tenemos manera de saber si los datos no fueron manipulados para suavizarlos y esconder valores anómalos que pueden indicar graves errores experimentales.

Teniendo en cuenta todo esto estamos en condiciones de encarar el cálculo a partir de muchos puntos de equilibrio. Este puede ser el mejor método si los datos son exactos, o están afectados de un error bajo y mas o menos constante en todos los puntos. Se pueden seguir dos caminos para resolver este problema. El primer camino, que resulta menos complicado desde el punto de vista matemático, consiste en linealizar las ecuaciones para poder aplicar la técnica de mínimos cuadrados a fin de determinar los coeficientes de actividad como parámetros de ajuste, es decir los coeficientes de la recta de ajuste por mínimos cuadrados. Este camino nos proporciona valores menos exactos, porque al linealizar una ecuación que es fundamentalmente no lineal estamos distorsionando su forma y la distribución del error experimental. Este método se puede aplicar usando cualquier calculadora de mano que tenga rutinas estadísticas. La segunda técnica requiere el uso de una herramienta computacional mas sofisticada, un programa de regresión no lineal basado en la técnica de mínimos cuadrados generalizados y proporciona resultados mas exactos.

En general la primera técnica (linealizar la ecuación) da resultados suficientemente exactos como para la mayoría de las aplicaciones prácticas, aunque ciertos casos pueden requerir el método mas arduo pero mas exacto. Nosotros usaremos el primer método.

#### a) Ecuación de Margules

Reordenando la ecuación de sufijo triple de Margules tenemos para  $\gamma_1$ :

$$\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} = A + Bx_2 \quad (7-75)$$

También podemos despejar  $\gamma_2$  de la segunda relación obteniendo:

$$\frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} = A + B(1.5 - x_1)$$

Pero como  $x_1 + x_2 = 1$   $\Leftrightarrow x_1 = 1 - x_2$   $\Leftrightarrow 1.5 - x_1 = 1.5 - 1 + x_2 = 0.5 + x_2$   $\Leftrightarrow$

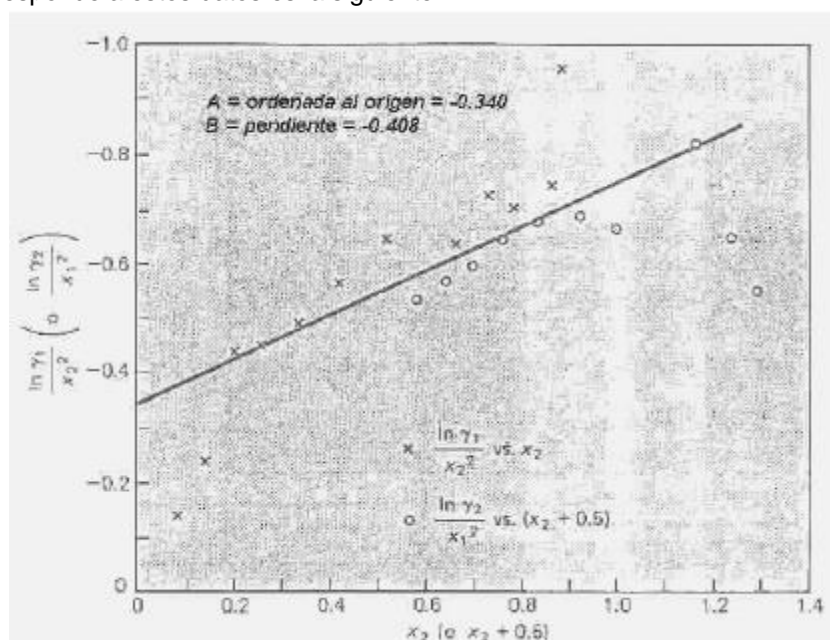
$$\frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} = A + B(0.5 + x_2) \quad (7-76)$$

La (7-75) se puede escribir:  $G_1 = A + Bx_2$ . Podemos hacer una gráfica de  $G_1$  en función de  $x_2$  y determinar A y B en forma gráfica. También dibujamos la (7-76) y obtenemos otros valores de A y B, que promediamos con los de la (7-75). La tabla siguiente lista los datos de la ecuación de Margules reordenada en la forma (7-75), (7-76).



Datos experimentales			Ecuación de Margules	
Fracción molar de acetona			$\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2}$	$\frac{\ln \gamma_2}{x_1^2}$
$x_1$	$y_1$	$T$ °K		
0.1108	0.0650	335.93	1.373	-0.9479
0.1375	0.1000	336.24	-0.0318	-0.7328
0.2108	0.1760	337.00	-0.5466	-0.6931
0.2660	0.2370	337.52	-0.6404	-0.7120
0.3350	0.3350	337.76	-0.8169	-0.6239
0.4771	0.5170	337.07	-0.6550	-0.6338
0.5750	0.6480	336.00	-0.6772	-0.5496
0.6633	0.7505	334.76	-0.6699	-0.4827
0.7388	0.8235	333.58	-0.6396	-0.4479
0.7955	0.8688	332.60	-0.5829	-0.4369
0.8590	0.9165	331.50	-0.5592	-0.2369
0.9145	0.9522	330.61	-0.5270	-0.1367

La gráfica que corresponde a estos datos es la siguiente.



Los puntos marcados con "x" corresponden a la ecuación (7-75) y los marcados "o," a la ecuación (7-76). Una observación conectada con lo que comentamos precedentemente respecto a la exactitud de los datos. Podemos notar en la gráfica que hay tres puntos que corresponden a la ecuación (7-75) y dos que corresponden a la ecuación (7-76) que están demasiado alejados del promedio. Si descartásemos esos puntos, que probablemente tienen un margen de error mayor, los datos se agruparían mejor. Por ello, descartando esos puntos obtenemos  $A = -0.34$  y  $B = -0.408$ . Claro está, estos valores de las constantes en la ecuación de Margules son distintos a los que obtuvimos en la sección anterior. La razón es que los últimos valores corresponden a un ajuste para todos los puntos, mientras que los anteriores se obtuvieron a partir del punto azeotrópico.

#### b) Ecuación de Van Laar

Para linealizar la ecuación de Van Laar se pueden seguir dos técnicas diferentes que tienen sus ventajas y desventajas. Reordenamos las ecuaciones (7-71) y (7-72):

$$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_1}} = \frac{1}{\sqrt{B}} + \frac{A}{\sqrt{B}} \frac{x_1}{x_2} \quad (7-77)$$

$$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_2}} = \sqrt{\frac{A}{B}} + \frac{1}{\sqrt{AB}} \frac{x_2}{x_1} \quad (7-78)$$

En sistemas que tienen azeótropos de punto de ebullición máximo como en este caso aparece el problema de que los logaritmos de los coeficientes de actividad se vuelven negativos. Para evitar tener que hacer una gráfica con valores negativos podemos multiplicar ambas ecuaciones por  $(-1)$ . En ese caso la ordenada al origen en la ecuación (7-77) es:

$$\frac{1}{\sqrt{B}} \text{ y la pendiente es } \frac{A}{\sqrt{B}}$$

Entonces la primera ecuación se puede escribir:

$$G_1 = f_1(x_1/x_2)$$

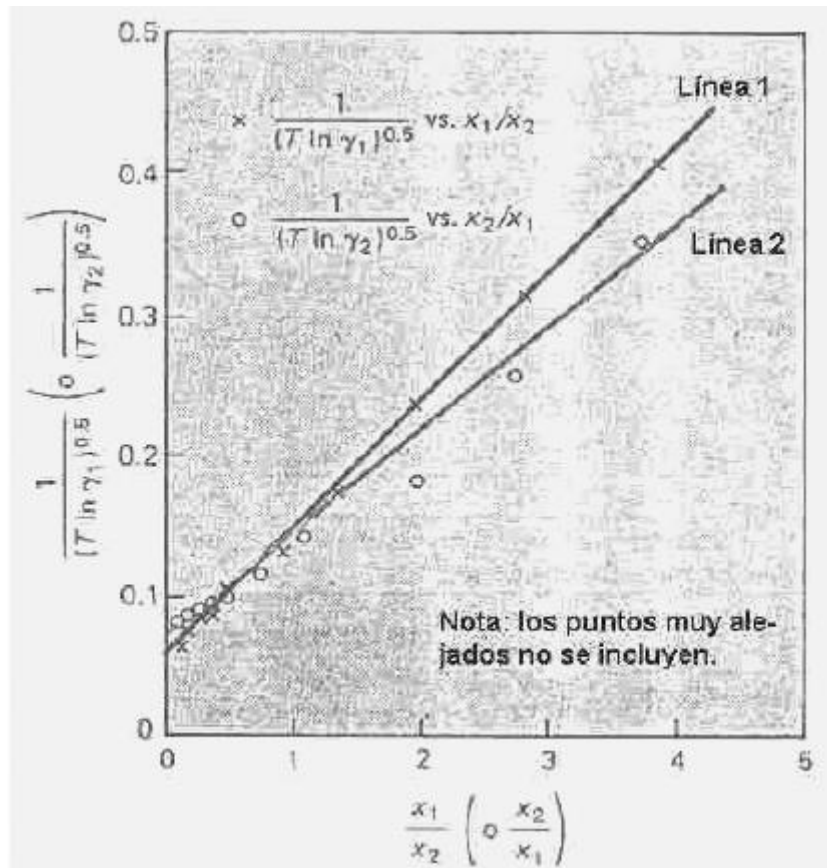
y la segunda se puede escribir:

$$G_2 = f_2(x_2/x_1)$$

Una vez efectuada dicho reordenamiento, los datos quedan como podemos ver en la tabla siguiente.

Datos experimentales			Ecuación de Van Laar	
Fracción molar de acetona				
$x_1$	$y_1$	$T$ °K	$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_1}}$	$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_2}}$
0.1108	0.0650	335.93	0.0630	0.4202
0.1375	0.1000	336.24	0.0739	2.226
0.2108	0.1760	337.00	0.0829	0.3495
0.2660	0.2370	337.52	0.0878	0.2557
0.3350	0.3350	337.76	0.1036	0.1797
0.4771	0.5170	337.07	0.1308	0.1411
0.5750	0.6480	336.00	0.1731	0.1153
0.6633	0.7505	334.76	0.2340	0.1006
0.7388	0.8235	333.58	0.3132	0.0927
0.7955	0.8688	332.60	0.4057	0.0903
0.8590	0.9165	331.50	0.8002	0.0855
0.9145	0.9522	330.61	1.7400	0.0828

La gráfica que resulta es la siguiente.



Notemos que en este tipo de gráfico el agrupamiento parece ser mas denso, es decir que los datos se acercan mas a las rectas de mejor ajuste, por la manera como se han manipulado matemáticamente los mismos. Esto es por supuesto meramente ilusorio. La dispersión sigue existiendo, y no va a desaparecer con ninguna clase de malabarismos matemáticos que podamos hacer, pero resulta visualmente menos evidente, resalta menos. Esto nos indica que resulta importante ser precavido en las deducciones sobre la calidad de los datos que podemos inferir de un gráfico. De este gráfico deducimos que la pendiente de la recta  $G_1$  vale 0.058 y la ordenada al origen vale 0.092, de donde  $A = 1.6$ ,  $B = -900$ . De la recta  $G_2$  obtenemos:  $A = 1$ ,  $B = -194$ . Promediando:  $A = 1.3$ ,  $B = -250$ .

El inconveniente que tiene este procedimiento para calcular las constantes de la ecuación de Van Laar es que aparecen dos rectas por lo que hay que promediar los resultados de las dos, cosa que no parece demasiado prolija. Operando un poco en las ecuaciones (7-77) y (7-78) obtenemos una forma mas cómoda para graficar.

De la ecuación (7-77):

$$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_1}} = \frac{1}{\sqrt{B}} + \frac{A}{\sqrt{B}} \frac{x_1}{x_2} \quad \text{Ⓡ} \quad \frac{x_1}{x_2} = \frac{\sqrt{B}}{A} \left[ \frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_1}} - \frac{1}{\sqrt{B}} \right]$$

De la ecuación (7-78):

$$\frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_2}} = \sqrt{\frac{A}{B}} + \frac{1}{\sqrt{AB}} \frac{x_2}{x_1} \quad \text{Ⓡ} \quad \frac{x_1}{x_2} = \frac{1}{\sqrt{AB}} \frac{1}{\sqrt{T \ln \gamma_2}} - \frac{1}{\sqrt{AB}}$$

Eliminando el cociente  $x_1/x_2$  entre ambas y reordenando:

$$\sqrt{T \ln \gamma_1} = \sqrt{B} \sqrt{A} \sqrt{T \ln \gamma_2}$$

Tomando las raíces que contienen a los coeficientes de actividad, podemos construir una gráfica en la que ponemos la primera raíz en el eje de ordenadas y la segunda en el eje de abscisas, es decir que dibujamos:

$$\sqrt{T \ln \gamma_1} = f(\sqrt{T \ln \gamma_2})$$

Puesto que la relación es lineal, de la gráfica (que es una sola recta) deducimos los valores de A y B.

Este no es el único procedimiento que se puede seguir para calcular las constantes de la ecuación de Van Laar. También podemos partir de la siguiente forma de la ecuación:

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left\{ 1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2} \right\}^2 \quad \ln \gamma_2 = A_{21} \left\{ 1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1} \right\}^2$$

Eliminando como antes  $x_1$  y  $x_2$  de ambas y reordenando obtenemos:

$$\sqrt{\ln \gamma_1} = \sqrt{A} \sqrt{\frac{A}{B}} \sqrt{\ln \gamma_2}$$

Esta forma es cómoda para graficar pues conduce a una sola recta de ajuste, de la que se pueden obtener los valores de A y B.

La ecuación de Wilson plantea un problema aparte. El cálculo de las constantes de la ecuación de Wilson requiere un procedimiento iterativo. El cálculo de cada punto de la curva de equilibrio líquido-vapor requiere un procedimiento recursivo, cada uno de cuyos pasos exige el recálculo de las constantes  $A_{12}$  y  $A_{21}$ . La cantidad de cálculos se hace entonces bastante grande, exigiendo un programa de computadora algo elaborado ya que encararlo a mano es casi imposible. Por este motivo no haremos el cálculo aquí. Resulta mucho más sencillo calcular los valores de la curva de equilibrio a partir de los coeficientes de actividad a dilución infinita.

Para calcular los valores de la curva de equilibrio seguimos el mismo procedimiento recursivo que explicamos en el punto anterior. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

Datos experimentales		Calculados por Margules			Calculados por Van Laar			
Fracción molar de acetona								
$x_1$	$y_1$	$T$	$y_1$	Error	$T$	$y_1$	Error	$T$
		K		%	°K		%	°K
0.1108	0.0650	335.93	0.0797	22.8	336.3	0.0802	23.5	336.3
0.1375	0.1000	336.24	0.104	4.18	336.7	0.105	4.77	336.7
0.2108	0.1760	337.00	0.181	2.73	337.3	0.181	3.08	337.4
0.2660	0.2370	337.52	0.247	4.08	337.6	0.247	4.21	337.7
0.3350	0.3350	337.76	0.336	0.33	337.8	0.336	0.20	337.8
0.4771	0.5170	337.07	0.528	2.19	337.2	0.526	1.78	337.3
0.5750	0.6480	336.00	0.652	0.70	336.1	0.650	0.35	336.2
0.6633	0.7505	334.76	0.752	0.14	334.9	0.750	-0.06	335.0
0.7388	0.8235	333.58	0.824	0.12	333.7	0.824	0.06	333.8
0.7955	0.8688	332.60	0.872	0.38	332.8	0.872	0.41	332.8
0.8590	0.9165	331.50	0.919	0.23	331.7	0.919	0.32	331.8
0.9145	0.9522	330.61	0.954	0.19	330.8	0.955	0.28	330.8

MGE = 6.9%

MGE = 7.1%

Como podemos observar, los errores son comparables y no se observa una clara superioridad de ninguna ecuación sobre la otra.

#### 7.13.4 Coeficientes de actividad a partir de la discrepancia de energía libre

Como sabemos, la discrepancia de energía libre de una mezcla se puede calcular por medio de la siguiente ecuación, derivada de la (7-61).

$$G^E = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln \gamma_i \quad (7-79)$$

Para una mezcla binaria, la ecuación anterior se puede reordenar de la siguiente manera:

$$\frac{G^E}{RT x_1 x_2} = \frac{\ln \gamma_1}{x_2} + \frac{\ln \gamma_2}{x_1}$$

Es posible encontrar expresiones para la discrepancia de energía libre basadas en las ecuaciones de Margules de sufijo triple, de Van Laar y de Wilson. También existen expresiones análogas para las ecuaciones NRTL y UNIQUAC, pero no las trataremos aquí.

##### a) Ecuación de Margules

Para la ecuación de Margules la expresión que proporciona la discrepancia de energía libre en una mezcla binaria es la siguiente.

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 [P + Q(x_1 - x_2)] \quad (7-80)$$

Reordenando y recordando que  $x_1 + x_2 = 1$  tenemos:

$$\frac{G^E}{RT x_1 x_2} = P + Q(2x_1 - 1) \quad (7-80)$$

Si se dispone de datos experimentales de discrepancias de energía libre en función de la composición de la mezcla es posible calcular los coeficientes P y Q.

Las constantes P y Q no son las mismas de las otras formas en que hemos expresado la ecuación de Margules sino que se relacionan con ellas de este modo.

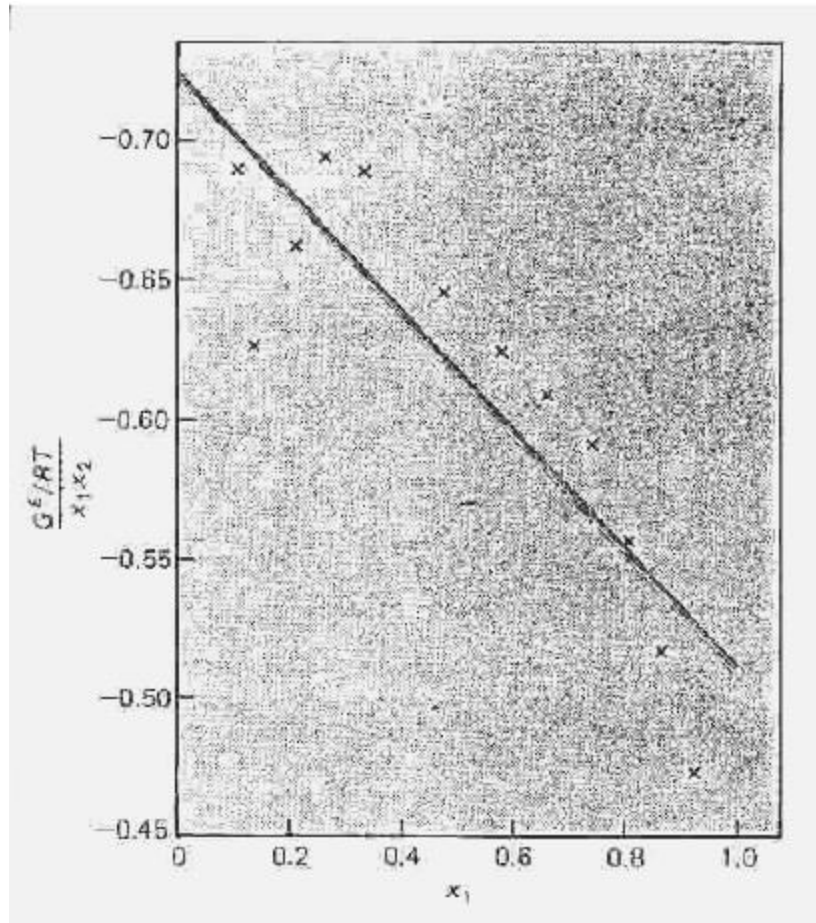
$$A = P + 3Q \quad B = -4Q$$

Los valores de P y Q se obtienen de las discrepancias de energía libre a  $x_1 = 0$  y  $x_2 = 1$ . Se ha sugerido que la ecuación (7-80) o (7-80') proporciona una prueba para determinar si la ecuación de Margules resulta adecuada para representar un determinado sistema. Si la gráfica de la ecuación (7-80) es una recta, se acepta que la ecuación de Margules se puede usar.

En la siguiente tabla vemos los datos necesarios para la regresión lineal con la ecuación de Margules.

$x_1$	$\frac{G^E}{RTx_1x_2}$	$\frac{RTx_1x_2}{G^E}$
0.1108	-0.6898	-1.450
0.1375	-0.6363	-1.572
0.2108	-0.6624	-1.510
0.2660	-0.6927	-1.444
0.3350	-0.6884	-1.453
0.4771	-0.6437	-1.554
0.5750	-0.6223	-1.607
0.6633	-0.6071	-1.647
0.7388	-0.5894	-1.697
0.7955	-0.5531	-1.808
0.8590	-0.5140	-1.946
0.9145	-0.4713	-2.122

La siguiente figura muestra un gráfico de los datos y la recta de regresión, de la cual podemos obtener los coeficientes P y Q, y a través de ellos hallamos A y B, obteniendo  $A = -0.29$  y  $B = -0.44$ .



Es interesante observar que los puntos no parecen estar densamente agrupados, se observa una dispersión moderada pero significativa. Esto nos induce a cuestionar la exactitud de los mismos.

#### b) Ecuación de Van Laar

La ecuación de Van Laar se puede emplear para representar la discrepancia de energía libre de modo análogo a la ecuación de Margules.

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{C x_1 x_2}{x_1 \frac{C}{D} + x_2} \quad (7-81)$$

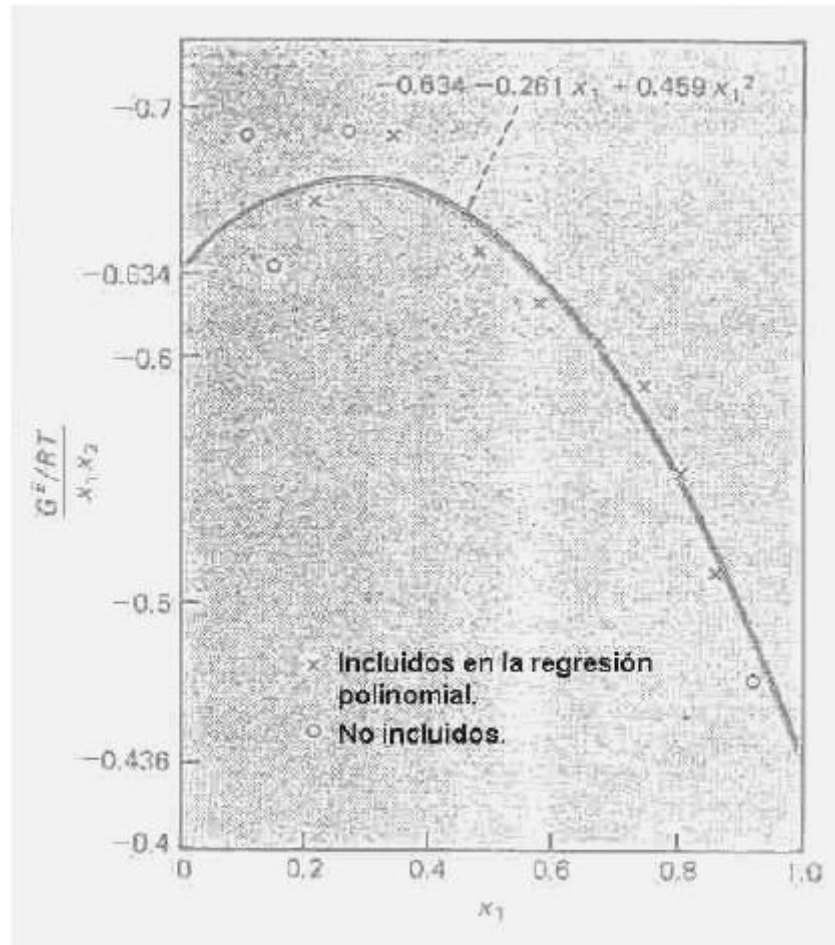
Los coeficientes C y D en la ecuación (7-81) están relacionados con los coeficientes A y B de las formas anteriores de la ecuación de Van Laar por las siguientes igualdades.

$$A = \frac{C+D}{D} \quad B = \frac{T}{D} \quad C$$

Reordenando esta ecuación obtenemos una forma más manejable gráficamente.

$$\frac{x_1 x_2 RT}{G^E} = C + D(2x_1 - 1) \quad (7-81')$$

La correlación lineal para obtener C y D mediante la recta de regresión se hace mediante la última columna de la tabla anterior. Encontramos gráficamente los valores de C y D, y luego calculamos  $A = 1.48$ ,  $B = -252$ . La siguiente gráfica muestra la curva que se obtiene.



### c) Ecuación de Wilson

En la ecuación de Wilson la representación de la ecuación que da la discrepancia de energía libre es una curva en lugar de ser una recta. La ecuación es la siguiente.

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \ln(x_2 + A_{21} x_1) \quad (7-82)$$

Intentar el ajuste de esta ecuación no lineal no resulta fácil, ya que requiere un programa capaz de manejar problemas no lineales, y por otra parte probablemente no valga la pena. En efecto, en un primer intento lo más simple es ajustar el grupo  $G^E/(RTx_1x_2)$  mediante alguna función sencilla, por ejemplo una parábola. Haciendo este ajuste obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{G^E}{RT x_1 x_2} = 0.486x_1^2 - 0.271x_1 - 0.639 \quad (*)$$

El coeficiente de correlación de esta función es 0.97. Como es suficientemente cercano a 1 podemos emplear esta parábola para interpolar y extrapolar con cierto margen de confianza.

Para calcular las constantes de interacción binarias  $A_{12}$  y  $A_{21}$  usamos el siguiente enfoque. Cuando no existen suficientes datos en la curva para cubrir todo el rango de composiciones, se pueden deducir o calcular los coeficientes a partir de datos a dilución infinita. El término "a dilución infinita" significa extrapolado a concentración nula para cada uno de los componentes. Así por ejemplo, si tomamos la ecuación de Wilson y hacemos que las fracciones molares sean nulas, tenemos la siguiente situación.

$$\ln \gamma_1 = \ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left\{ \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right\}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln(x_2 + A_{21} x_1) + x_1 \left\{ \ln \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right\}$$

Haciendo  $x_1 = 0$  y  $x_2 = 1$  en la primera ecuación y  $x_1 = 1$  y  $x_2 = 0$  en la segunda obtenemos:

$$\ln \gamma_1 = \ln(A_{12}) + 1 \left\{ \ln \frac{A_{12}}{A_{12}} - \frac{A_{21}}{1} \right\} = 1 - A_{21} \ln(A_{12})$$

$$\ln \gamma_1 = \ln(A_{21}) + 1 \left\{ \ln \frac{A_{12}}{1} - \frac{A_{21}}{A_{21}} \right\} = 1 - A_{12} \ln(A_{21})$$

Pero como necesitamos para ello los coeficientes de actividad a dilución infinita  $\gamma_1^\infty$  y  $\gamma_2^\infty$ , tenemos que calcularlos a partir de los datos disponibles.

Se puede demostrar que para una mezcla binaria es:

$$\ln \gamma_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E}{RT x_1 x_2} \quad (7-83)$$

$$\ln \gamma_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{G^E}{RT x_1 x_2} \quad (7-84)$$

Entonces se pueden encontrar rápidamente ambas constantes, simplemente haciendo  $x_1 = 0$  y  $x_2 = 1$  en la ecuación (\*). Así resultan:  $\ln \gamma_1^\infty = -0.639$ ,  $\ln \gamma_2^\infty = -0.424$ .

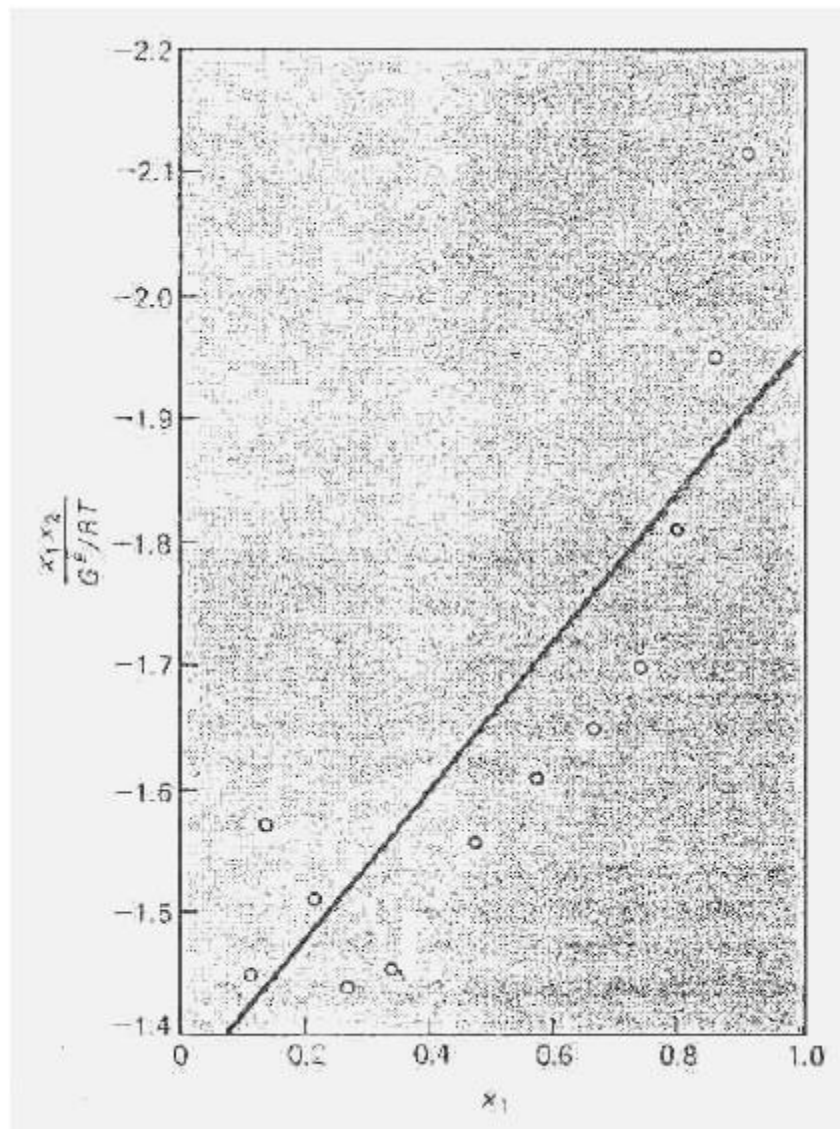
Ahora podemos plantearnos el sistema de ecuaciones que, como sabemos, se deben resolver por un procedimiento recursivo.

$$\begin{aligned} -0.639 &= 1 - A_{21} \ln(A_{12}) \\ -0.424 &= 1 - A_{12} \ln(A_{21}) \end{aligned}$$

Resolviendo el sistema se obtienen las siguientes soluciones:  $A_{12} = 0.138$ ,  $A_{21} = 3.62$ . Se debe tener cuidado de iniciar el proceso de cálculo con valores cercanos a las soluciones, porque existen varias posibles.

Si graficamos los puntos y la curva (\*) tenemos lo siguiente.





En la figura observamos varios puntos que no parecen agrupar demasiado bien, que se han indicado con círculos, mientras los que agrupan mejor se indican con cruces. Si descartamos los cuatro puntos indicados con círculos y volvemos a calcular la parábola de regresión obtenemos:

$$\frac{G^E}{RT x_1 x_2} = 0.459x_1^2 - 0.261x_1 - 0.634 \quad (**)$$

El coeficiente de correlación ha mejorado un poco, pues ahora es 0.98.

Calculando los coeficientes de actividad a dilución infinita obtenemos:  $\ln \gamma_1^\infty = -0.634$ ,  $\ln \gamma_2^\infty = -0.436$ . Resolviendo el sistema correspondiente encontramos los valores de las constantes de la ecuación de Wilson.  $A_{12} = 0.126$ ,  $A_{21} = 3.707$ .

#### d) Comparación de resultados

En la siguiente tabla mostramos los resultados calculados por las tres ecuaciones a partir de datos de discrepancia de energía libre. Como en los puntos anteriores, el cálculo de los datos de equilibrio requiere un procedimiento recursivo.

Datos experim.		Margules		Van Laar		Wilson	
Acetona		$y_1$	Error	$y_1$	Error	$y_1$	Error
$x_1$	$y_1$	(%)		(%)		(%)	
0.1108	0.0650	0.0815	25.5	0.0802	23.5	0.0816	25.6
0.1375	0.1000	0.107	6.75	0.105	4.77	0.0107	6.88
0.2108	0.1760	0.185	5.39	0.181	3.08	0.187	6.43
0.2660	0.2370	0.252	6.49	0.247	4.21	0.256	8.10
0.3350	0.3350	0.341	2.07	0.336	0.29	0.348	3.82
0.4771	0.5170	0.531	2.67	0.526	1.78	0.536	3.75
0.5750	0.6480	0.652	0.61	0.650	0.36	0.654	0.98
0.6633	0.7505	0.749	-0.19	0.750	-0.06	0.748	-0.31
0.7388	0.8235	0.821	-0.24	0.824	0.06	0.818	-0.60
0.7955	0.8688	0.869	0.05	0.872	0.41	0.866	-0.37
0.8590	0.9165	0.916	0.00	0.919	0.33	0.913	-0.39
0.9145	0.9522	0.953	0.05	0.955	0.28	0.950	-0.24

MGE = 8.1%    MGE = 8.0%    MGE = 8.4%

### 7.13.5 Comparación de los métodos de cálculo de coeficientes de actividad

Tratemos de extraer algunas conclusiones útiles de los resultados de nuestro trabajo. En la siguiente tabla presentamos un resumen de los resultados obtenidos de los cálculos de coeficientes de las ecuaciones de Margules, Van Laar y Wilson a partir de los datos experimentales del azeótropo, de toda la curva y de la discrepancia de energía libre.

Modelo	Datos empleados en el cálculo		
	Azeótropo	Curva	Disc. En. Libre
Ec. de Margules			
A	-0.37	-0.34	-0.29
B	-0.39	-0.41	-0.44
Error MGE (%)	6.5	6.9	8.1
Ec. de Van Laar			
A	1.31	1.30	1.48
B	-257	-250	-252
Error MGE (%)	6.3	7.1	8.0
Ec. de Wilson			
$A_{12}$	0.0203	—	0.127
$A_{21}$	4.41	—	3.70
Error MGE (%)	3.6	—	8.4

Ninguno de los modelos empleados da resultados demasiado buenos al intentar predecir la composición del vapor cuando la fracción de acetona es muy pequeña. En cambio en la zona donde hay mucha acetona todos se comportan mejor. La exactitud obtenida en la representación de la mezcla es mejor cuando se calcula a partir de los datos del azeótropo. La peor exactitud se obtuvo con los datos de discrepancia de energía libre.

Podemos aventurar una teoría para explicar estos resultados. No debe extrañar el hecho de que los resultados obtenidos a partir del azeótropo sean mejores que los obtenidos a partir de toda la curva ya que como hemos dicho es más probable que el error experimental en los datos del azeótropo sean menores. No hemos hecho ninguna selección de los datos de la curva, y quizás si se hubiesen elegido los puntos mejor agrupados se hubiera obtenido un mejor comportamiento. Los datos de discrepancia de energía libre son aparentemente los peores. Si se examina esa tabla de valores se observa que la discrepancia de energía libre para el azeótropo ( $x_1 = 0.335$ ) no exhibe el menor valor. Esto *no debiera* ser así, ya que un punto azeotrópico es un punto al cual tienden en forma espontánea las composiciones de equilibrio, por lo tanto es un punto de mínima energía libre. Esto sugiere que los datos experimentales son erróneos en todos o algunos puntos y no deberíamos hacer cálculos definitivos basándonos en datos poco confiables.

Para completar el panorama y para tener más datos en los que basar conclusiones, examinaremos dos mezclas más. No entrando en detalles sobre los cálculos, en los que se sigue la misma técnica que hemos explicado anteriormente, daremos los datos y los resultados. Las mezclas son: etanol + n-heptano a 750 mm Hg y benceno + ciclohexano a 760 mm Hg. La tabla siguiente muestra datos de estas mezclas.

etanol + n-heptano a 750 mm Hg			benceno + ciclohexano a 760 mm Hg		
Fracc. molar etanol		T	Fracc. molar benceno		T
$x_1$	$y_1$	°K	$x_1$	$y_1$	°K
0.094	0.557	347.6	0.101	0.131	352.7
0.240	0.612	345.4	0.171	0.211	353.1
0.482	0.638	344.2	0.256	0.293	351.6
0.553	0.638	344.2	0.343	0.376	351.0
0.780	0.660	344.2	0.428	0.445	350.7
0.876	0.706	345.0	0.525	0.529	350.6
			0.571	0.564	350.6
			0.665	0.645	350.8
			0.759	0.728	351.1
			0.810	0.777	351.4
			0.863	0.834	351.8
			0.945	0.926	352.5

La mezcla etanol + n-heptano presenta un azeótropo entre  $x_1 = 0.553$  y  $x_1 = 0.780$ . La mezcla benceno + ciclohexano presenta un azeótropo entre  $x_1 = 0.525$  y  $x_1 = 0.571$ . Los resultados son los siguientes. Para la mezcla de etanol + n-heptano a 750 mm Hg:

Modelo	Datos empleados en el cálculo		
	Azeótropo	Curva	Disc. En. Libre
Ec. de Margules			
A	2.25	2.13	1.84
B	-0.168	0.0917	0.511
Error MGE (%)	3.5	2.5	2.4
Ec. de Van Laar			
A	0.962	1.26	1.09
B	718	758	800
Error MGE (%)	4.0	5.5	2.4
Ec. de Wilson			
$A_{12}$	0.114	—	0.167
$A_{21}$	0.225	—	0.152
Error MGE (%)	1.5	—	1.4

Para la mezcla de benceno + ciclohexano a 760 mm Hg:

Modelo	Datos empleados en el cálculo		
	Azeótropo	Curva	Disc. En. Libre
Ec. de Margules			
A	0.455	0.452	0.600
B	-0.125	-0.125	-0.350
Error MGE (%)	0.7	0.4	1.7
Ec. de Van Laar			
A	0.962	1.26	1.09
B	718	758	800
Error MGE (%)	4.0	5.5	2.4
Ec. de Wilson			
$A_{12}$	0.114	—	0.167
$A_{21}$	0.225	—	0.152
Error MGE (%)	1.5	—	1.4

¿Qué conclusiones podemos sacar del examen detallado de estos resultados?. Y lo que es mas importante: ¿son estas conclusiones aplicables a otros casos similares?. En principio, observamos que en todos los casos el comportamiento de los tres modelos es malo cuando la fracción molar del componente mas volátil es muy pequeña. Todos los resultados obtenidos a partir del azeótropo son mejores que los obtenidos a partir de toda la curva o de los datos de energía libre.

¿Podemos generalizar estas conclusiones a cualquier mezcla binaria?. Lamentablemente no. En principio, no todas forman azeótropos. En segundo lugar hemos estudiado solamente mezclas a baja presión. Y en tercer lugar, ninguna ecuación se puede aplicar a todas las mezclas binarias bajo cualquier circunstancia.

No obstante, existen muchas mezclas binarias parecidas a las que hemos analizado y a las que se pueden aplicar las conclusiones que hemos deducido.

## 7.14 Equilibrio sólido-líquido

En este apartado trataremos las propiedades termodinámicas que permiten caracterizar el equilibrio de fases sólido-líquido. Este tiene gran importancia en las operaciones de separación basadas en la difusión de moléculas del medio líquido al sólido y viceversa. Se trata de una clase particular dentro de las operaciones difusionales; de ellas la más importante es la cristalización. En ciertas situaciones, durante el período preliminar del proceso de selección de un proyecto, el ingeniero se ve confrontado con problemas de separación que no se pueden atacar mediante las técnicas propias del equilibrio líquido-vapor. Por ejemplo cuando se deben separar dos especies pero no se puede usar destilación debido a alguna de las siguientes causas.

- Una de las especies es sensible a la temperatura y no se puede calentar por encima de cierto nivel porque se descompone.
- Las especies tienen puntos de ebullición tan cercanos que la separación por destilación es antieconómica.
- Las especies forman un azeótropo que resulta imposible de separar económicamente.

En muchos de estos casos puede ser factible separarlas por cristalización fraccionada. Esta alternativa resulta a menudo más económica en la instalación, control y operación que las separaciones que involucran equilibrio líquido-vapor.

Otro caso de interés práctico donde tienen importancia los cálculos de equilibrio sólido-líquido es la extracción de una sustancia con solventes de una fase sólida (leaching); este tipo de operación es común en la industria metalúrgica y minera, en perfumería y en la industria alimentaria.

### 7.14.1 Introducción

Como en el caso de las operaciones de separación que funcionan por medio del equilibrio líquido-vapor, la principal dificultad que encontramos es la obtención de datos. En el caso del equilibrio líquido-vapor existe gran cantidad de datos experimentales, y se ha dedicado mucha atención a la creación de modelos representativos del equilibrio de fases. En el caso de los sistemas sólido-líquido en cambio rara vez hay datos experimentales disponibles, y casi no existen modelos que permitan simular el equilibrio de fases. Ahora trataremos el calor latente de fusión de sustancias puras, y luego nos dedicaremos a presentar uno de los modelos posibles para simular el equilibrio sólido-líquido.

### 7.14.2 Calor latente de fusión de sustancias puras

Se llama calor latente de fusión de una sustancia pura al calor latente normal de fusión, vale decir la diferencia de entalpía de sólido y líquido medida a la presión atmosférica. No se conocen métodos confiables para estimar el calor latente de fusión de sustancias puras. La causa de ello es que esta magnitud está íntimamente ligada con la forma de cristalización de la fase sólida, y esta varía ampliamente con cambios mínimos de estructura. Por ejemplo la pequeña variación introducida por una estereoisomería o aún por la isomería óptica basta para producir notables diferencias en el valor del calor latente de fusión. Si bien en los textos se suele mencionar la ecuación de Clapeyron como una posibilidad, se debe tener en cuenta que para poderla usar para estimarlo hace falta contar con datos de la variación de la temperatura de fusión con la presión que muy rara vez se encuentran disponibles. Las referencias (Perry, Reid, etc.) proporcionan listas limitadas de valores.

### 7.14.3 Predicción de datos a partir de datos líquido-vapor

Supongamos tener una fase sólida parcialmente disuelta en una fase líquida. En el equilibrio, las fugacidades respectivas de los componentes en ambas fases son iguales.

$$\hat{f}_i^S = \hat{f}_i^L \quad (7-85)$$

El superscrito "S" denota que se trata de una propiedad de la especie en la mezcla. Es posible expresar las fugacidades en función de las fracciones molares y los coeficientes de actividad del modo siguiente.

$$\hat{f}_i^S = x_i^S \gamma_i^S f_{i\text{ puro}}^S \quad (7-86)$$

$$\hat{f}_i^L = x_i^L \gamma_i^L f_{i\text{ puro}}^L \quad (7-86')$$

Sustituyendo en la ecuación (7-85) obtenemos:

$$\frac{f_{i\text{ puro}}^S}{f_{i\text{ puro}}^L} = \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} \quad (7-87)$$

De la Termodinámica se puede deducir la siguiente relación.

$$\ln \frac{f_{i \text{ puro}}^S}{f_{i \text{ puro}}^L} = \frac{\Delta H_{ii}^F}{RT} \left\{ \frac{T}{T_{ii}} \right\} + \frac{\Delta C_{p_{ii}}}{R} \frac{T_{ii} - T}{T} - \frac{\Delta C_{p_{ii}}}{R} \ln \frac{T_{ii}}{T} \quad (7-88)$$

Donde:  $\Delta H_{ii}^F$  es el calor latente de fusión en el punto triple [cal/gmol];

$T$  es la temperatura del sistema [°K];

$T_{ii}$  es la temperatura del punto triple de la sustancia  $i$  [°K];

$\Delta C_{p_{ii}}$  es la diferencia entre calor específico de sólido y líquido de la sustancia  $i$  [cal/(gmol °K)].

Observemos que la ecuación (7-88) es adimensional, de modo que solo requiere que las unidades de las distintas variables sean compatibles. Igualando las dos últimas ecuaciones obtenemos:

$$\ln \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_{ii}^S \gamma_{ii}^S} = \frac{\Delta H_{ii}^F}{RT} \left\{ \frac{T}{T_{ii}} \right\} + \frac{\Delta C_{p_{ii}}}{R} \frac{T_{ii} - T}{T} - \frac{\Delta C_{p_{ii}}}{R} \ln \frac{T_{ii}}{T} \quad (7-89)$$

Esta es la ecuación de trabajo para relacionar las composiciones de ambas fases en función de la temperatura. El equilibrio sólido-líquido se representa por medio de un diagrama composición-temperatura en el que para muchos sistemas orgánicos se observa un punto eutéctico. En este caso (y sólo en este caso) la fase sólida se comporta como un componente puro y para la composición del eutéctico:

$$x_i^S \gamma_i^S = 1 \quad (7-90)$$

Entonces, reemplazando en la ecuación (7-90) obtenemos:

$$\ln(x_i \gamma_i) = \frac{\Delta H_{ii}^F}{RT} \left\{ \frac{T}{T_{ii}} \right\} + \frac{\Delta C_{p_{ii}}}{R} \frac{T_{ii} - T}{T} - \frac{\Delta C_{p_{ii}}}{R} \ln \frac{T_{ii}}{T} \quad (7-91)$$

En esta última ecuación solo necesitamos conocer el coeficiente de actividad de la fase líquida y el calor latente de fusión en el punto triple. Este a veces no se encuentra disponible en las recopilaciones de datos experimentales, que suelen ser magras.

Para simplificar todavía más nuestro modelo, podemos reemplazar el calor latente de fusión en el punto triple por el calor latente de fusión normal, que se suele encontrar tabulado con mayor frecuencia. Se pueden encontrar datos de calor de fusión normal en la bibliografía.

Para la gran mayoría de las sustancias puras la diferencia entre el punto triple y el punto normal de fusión es despreciable. Por ejemplo, consideremos el agua. La presión de equilibrio del punto triple es del orden de 4.6 mm de Hg.

Puesto que la presión atmosférica es 760 mm de Hg, esto significa que la presión de equilibrio en el punto triple es 755.4 mm Hg inferior a la atmosférica. Dado que cuando la presión aumenta en 1 atmósfera la temperatura de fusión del hielo desciende en 0.0075 °K (debido a la forma de la curva de equilibrio que tiene pendiente negativa, lo que es más bien poco común) esto significa una diferencia entre el punto de fusión del punto triple y el punto de fusión normal del orden de menos de 0.0075 °K.

Concretamente el punto triple del agua es 273.16 °K y el punto de fusión del agua es 273.15 °K, pero la mayor diferencia proviene del hecho de que el punto de fusión del agua se define como la temperatura a la que se encuentran en equilibrio hielo y agua saturada de aire. El efecto del aire disuelto agrega unos 0.0025 °K adicionales, de ahí la diferencia de 0.01 °K.

Para la gran mayoría de los sólidos orgánicos reemplazar el punto triple por el punto de fusión normal no modifica mucho el grado de exactitud, pero marca una diferencia importante porque los datos de calor latente de fusión normal son más abundantes. Reemplazando en la ecuación (7-91) para un punto eutéctico tenemos:

$$\ln(x_i^L \gamma_i^L) = \frac{\Delta H_{fi}^F}{RT} \left\{ \frac{T}{T_{fi}} \right\} + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \frac{T_{fi} - T}{T} - \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \ln \frac{T_{fi}}{T} \quad (7-92)$$

Donde:  $\Delta H_{fi}^F$  es el calor latente de fusión normal [cal/gmol];

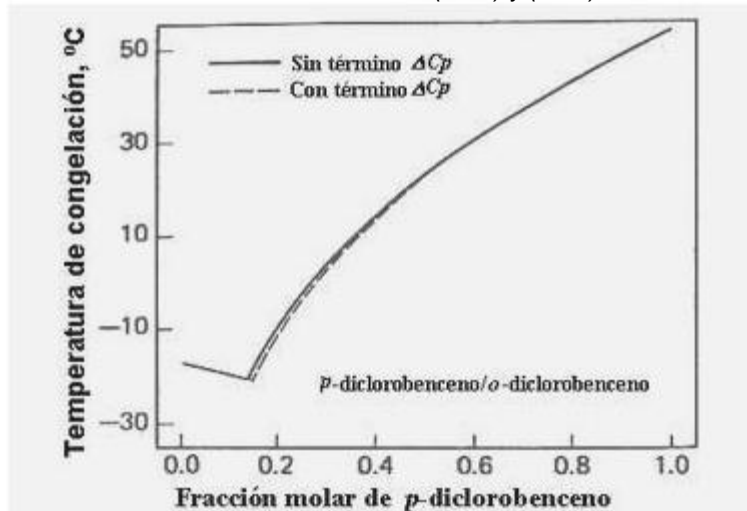
$T$  es la temperatura del sistema [°K];

$T_{fi}$  es la temperatura del punto de fusión normal de la sustancia  $i$  [°K].

Resta por resolver una dificultad. En muchos casos no es posible evaluar  $\Delta C_p$ . Pero como se ha observado en la práctica, dado que se suman y restan términos en los que aparece  $\Delta C_p$ , es posible despreciar su influencia para obtener una forma simplificada de la ecuación anterior.

$$\ln(x_i^L \gamma_i^L) = \frac{\Delta H_{fi}^F}{RT} \left\{ \frac{T}{T_{fi}} \right\} \quad (7-93)$$

Se puede demostrar que en la mayor parte de los casos esta simplificación no introduce un error significativo. Por ejemplo, consideremos el caso de la mezcla de *p*-diclorobenceno con *o*-diclorobenceno, un sistema para el que se cuenta con toda la información necesaria, incluyendo  $\Delta C_p$ . La figura siguiente muestra las diferencias entre valores calculados mediante las ecuaciones (7-92) y (7-93).



Como se puede observar, el eutéctico estimado por la ecuación (7-92) en línea cortada está un poco abajo y a la derecha del estimado por la ecuación (7-93). Este corresponde a  $x = 0.141$  y  $t = -20.5$  °C, mientras el otro corresponde a  $x = 0.148$  y  $t = -20.7$  °C. La diferencia prácticamente no existe desde el punto de vista de ingeniería.

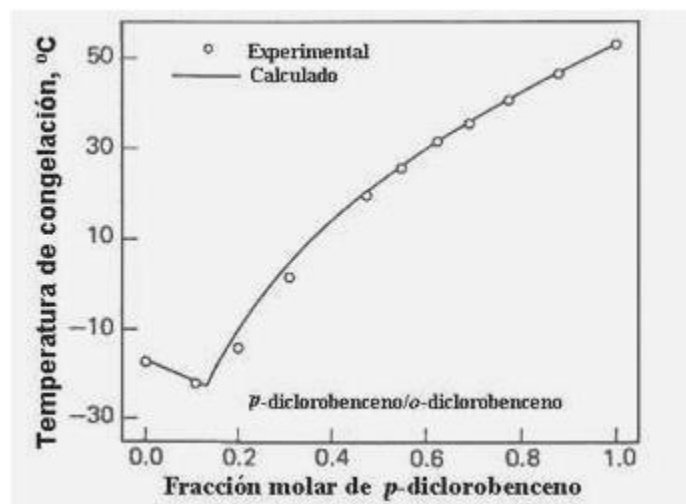
Por último, cabe acotar que la ecuación (7-93) se puede aplicar asumiendo la hipótesis de solución ideal, para la cual  $\gamma = 1$ ; entonces:

$$\ln x_i^L = \frac{\Delta H_{fj}}{RT} \left\{ \frac{T}{T_{fj}} - 1 \right\} \quad (7-94)$$

Esta ecuación fue deducida por van't Hoff a fines del siglo XIX en base a la teoría termodinámica del equilibrio. Para mostrar el uso de la ecuación (7-93) vamos a tratar dos casos típicos. En el primero se tratan mezclas binarias ideales, y en el segundo una mezcla no ideal de un electrolito débil con agua.

#### 7.14.3.1 Mezclas ideales

Tomemos las mezclas binarias *p*-diclorobenceno / *o*-diclorobenceno y *p*-diclorobenceno / *m*-diclorobenceno. Se ha afirmado que las mezclas de isómeros del diclorobenceno tienen conducta ideal. Si ello es así la ecuación (7-94) debería describir bien el comportamiento del sistema. Afortunadamente se cuenta con muchos datos experimentales de estos dos sistemas. Para el sistema *o*-diclorobenceno / *p*-diclorobenceno tenemos la siguiente gráfica donde se comparan los resultados de la ecuación (7-94) con los datos experimentales.

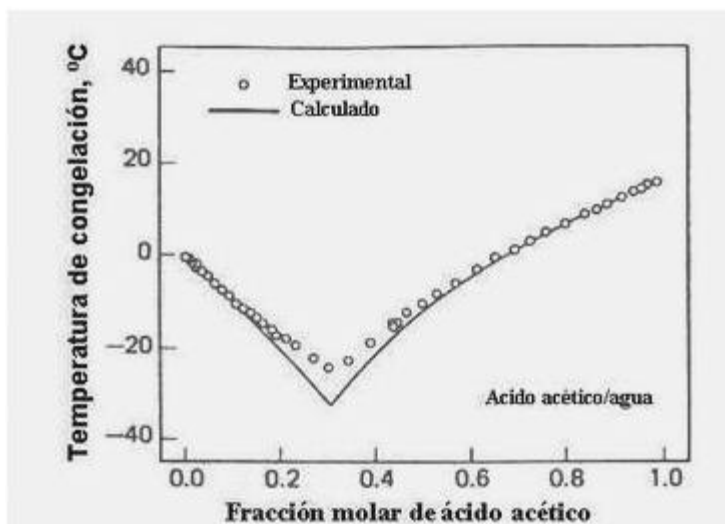


La desviación media en todo el intervalo de temperaturas es de 1.2 °C. Para el sistema *p*-diclorobenceno / *m*-diclorobenceno esa desviación es de 1.9 °C.

Un sistema análogo es la mezcla *o*-xileno / *p*-xileno que también exhibe un comportamiento ideal. La ecuación (7-94) produce resultados cuya desviación media es del orden de 1.5 °C entre las temperaturas estimadas y reales. Sin embargo, conviene hacer notar que hay dos puntos muy cerca y a ambos lados del punto eutéctico en los cuales la diferencia es de 6 y 7 °C, que es muy grande. Si desechamos estos dos puntos, la desviación media es de solo 0.4 °C.

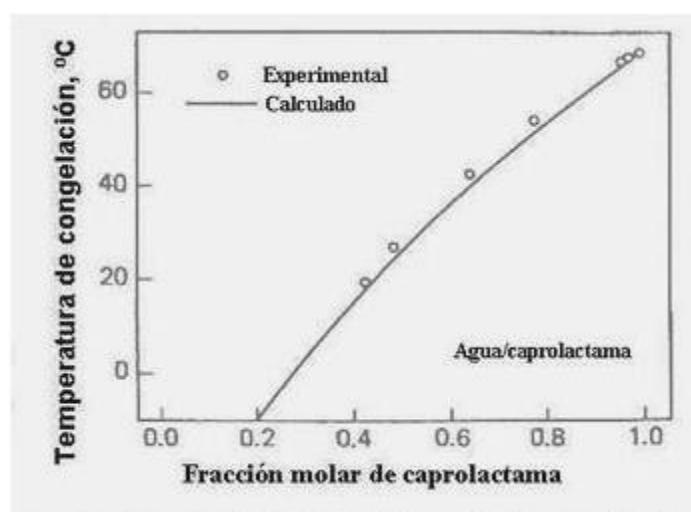
### 7.14.3.2 Mezclas no ideales

La figura siguiente muestra la curva de equilibrio del sistema ácido acético + agua, que es fuertemente no ideal. La predicción se basa en la ecuación (7-93) y los coeficientes de actividad se obtienen mediante la ecuación de Wilson, usando valores experimentales de los parámetros  $A_{12} = 0.18878$  y  $A_{21} = 1.78285$  siendo el agua el componente 1.

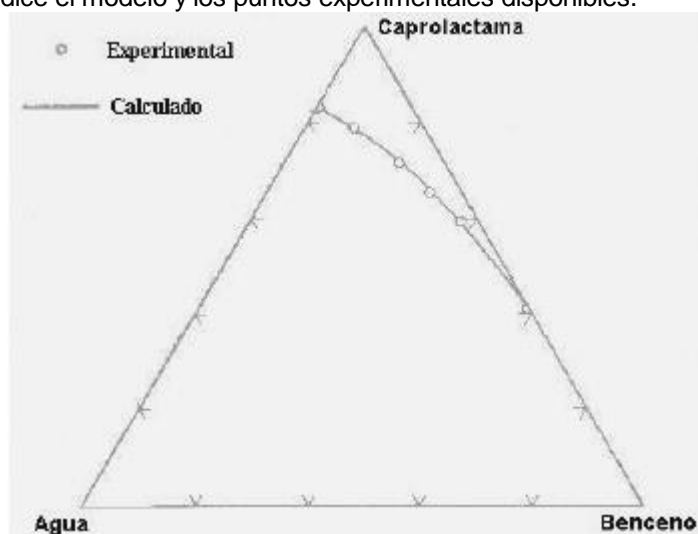


Se debe notar que existe un eutéctico muy bien representado por la ecuación (7-93) a pesar de que hay una desviación mayor en las cercanías del punto eutéctico. La calidad de la predicción es sorprendentemente buena a pesar de que nuestro modelo tiene dos puntos débiles: a) se ha supuesto que  $A_{12}$  y  $A_{21}$  son independientes de la temperatura en el intervalo  $-30$  a  $117$  °C; b) el sistema contiene un electrolito. A pesar de que la ecuación de Wilson en principio no es capaz de manejar sistemas con electrolitos, se puede mejorar mucho la calidad de las predicciones obtenidas si se calculan los coeficientes  $A_{12}$  y  $A_{21}$  a cada temperatura.

Para terminar, trataremos el sistema terciario benceno / caprolactama / agua, que tiene una fase líquida no ideal. Para describir el sistema hace falta una ecuación capaz de calcular coeficientes de actividad de la fase líquida en sistemas inmiscibles, tal como la ecuación NRTL. Asumiendo que los parámetros del modelo son independientes de la temperatura se calcula el comportamiento de los pares binarios en función de la temperatura. La figura siguiente muestra la curva para el par caprolactama / agua, junto a los datos experimentales disponibles sobre esta mezcla binaria. La desviación media entre valores calculados y experimentales es de 1.4 °C.



Un estudio similar se hace con el par benceno / agua. En definitiva, es posible construir un diagrama triangular donde se representa la solubilidad de la caprolactama en una mezcla de benceno / agua a 20 °C, indicando la curva que predice el modelo y los puntos experimentales disponibles.



La desviación media de los valores de solubilidad es solo del 0.5% en peso, a pesar de las simplificaciones introducidas en el modelo.



## BIBLIOGRAFIA

- *“Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”* – Smith y Van Ness.
- *“Termodinámica para Ingenieros”* – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- *“The Properties of Gases and Liquids”*. (4 ed.) – Reid, Prausnitz y Poling.
- *“Propiedades de los Gases y Líquidos”* – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.
- *“Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering”* – Henley y Seader.
- *“Manual del Ingeniero Químico”* – R. H. Perry, editor.

## CAPITULO 8

### VAPORES

#### 8.1 Diagrama de equilibrio de una sustancia pura

Aplicando la regla de las fases de Gibbs es fácil ver qué tipo de diagrama de equilibrio corresponde a una sustancia pura. Veamos por ejemplo el diagrama  $P$ - $T$ . Por tratarse de sustancias puras  $C = 1$ . Sea una sola fase, tal como sólido.

$V = 1 - 1 + 2 = 2$ . O sea, habiendo dos grados de libertad, si se fija la presión habrá infinitas temperaturas a las que el sistema estará en equilibrio. Si hay dos fases (tal como sucede en el sistema hielo + líquido)  $V = 1 - 2 + 2 = 1$ ; fijada una presión la temperatura queda determinada. Entonces habrá una sola curva en el plano  $P$ - $T$  que describa todos los estados de equilibrio de la mezcla sólido-líquido. Lo mismo ocurre con todas las otras mezclas posibles. Por último cuando coexisten las tres fases (sólido-líquido-vapor) es  $V = 1 - 3 + 2 = 0$ , es decir, en el punto triple no hay ningún grado de libertad y el estado es único por ser independiente de los valores de las variables.

#### 8.2 Vapor saturado

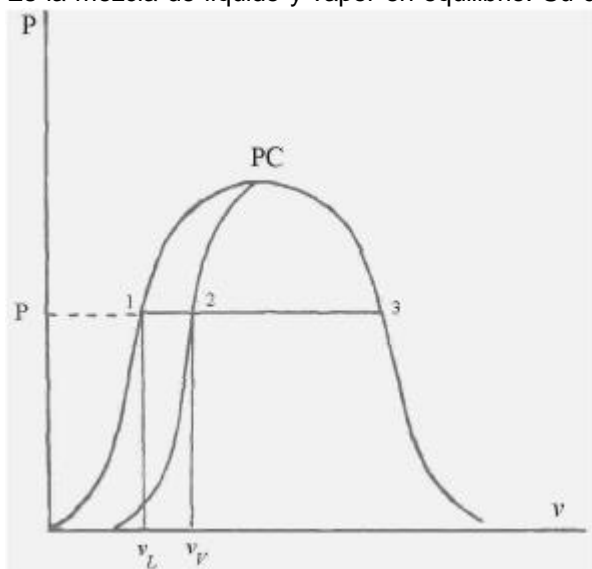
Se define así al vapor que se encuentra en la curva de puntos de rocío, que separa al vapor del líquido.

#### 8.3 Vapor recalentado

Es el vapor que se encuentra a la derecha de la curva de puntos de rocío, o sea a una temperatura superior a la de equilibrio con el líquido. El grado de sobrecalentamiento viene dado por la diferencia entre la temperatura del vapor sobrecalentado y la temperatura a la que el vapor estaría saturado siguiendo una isobara.

#### 8.4 Vapor húmedo

Es la mezcla de líquido y vapor en equilibrio. Su condición se modifica espontáneamente con facilidad por variación de las propiedades de equilibrio: presión o temperatura. También se puede condensar por nucleación. Esto se observa en la naturaleza en las nieblas que pueden condensar fácilmente alrededor de núcleos sólidos como partículas de polvo o cristales. Por eso para inducir las lluvias se siembran las nubes con cristales de yoduro de potasio. Se define el título de vapor como:



$$x = \frac{m_V}{m_V + m_L} \quad (8-1)$$

$$v = x v_V + (1 - x)v_L \quad (8-2)$$

$$h = x h_V + (1 - x)h_L \quad (8-3)$$

$$s = x s_V + (1 - x)s_L \quad (8-4)$$

$$x = \frac{\bar{v}_L - \bar{v}}{\bar{v}_L - \bar{v}_V} \quad (8-5)$$

$$1 - x = \frac{\bar{v} - \bar{v}_V}{\bar{v}_L - \bar{v}_V} \quad (8-6)$$

#### 8.5 Calor latente de vaporización

Dado que la regla de las fases muestra que en un cambio de fase (coexistencia de dos fases) al fijar la temperatura queda fijada la presión en correspondencia, el proceso de evaporación ocurre a temperatura constante si la presión es constante. Esto sólo es cierto para sustancias puras, ya que las mezclas no tienen un punto de ebullición definido sino un rango de temperaturas de equilibrio de fases.

Suponiendo un recipiente cerrado por un pistón ideal de modo tal que la presión sea constante y que contiene líquido hirviendo, aplicando el Primer Principio para sistemas cerrados tenemos:

$$Q_{L \rightarrow V} = h_v - P = h_L \quad Q_{L \rightarrow V} = Q_{V \rightarrow L} = \lambda = h_v - h_L$$

Denominamos a  $\lambda$  calor latente de vaporización. Por ser  $\lambda$  una diferencia de entalpías, que son función de  $P$  y  $T$ , también  $\lambda$  es función de  $P$  y  $T$ .

$$h = u + P \cdot v \quad \lambda = h_v - h_L \tag{8-7}$$

$$\lambda = (u + P \cdot v)_V - (u + P \cdot v)_L = u_V - u_L + P(v_V - v_L)$$

Se suele llamar *calor interno de vaporización* a la diferencia  $u_V - u_L$ .

Se suele llamar *calor externo de vaporización* al producto  $P(v_V - v_L)$ .

### 8.6 Ecuaciones de Clapeyron y Clausius-Clapeyron

La ecuación de Clapeyron es importante porque es la base teórica de muchos métodos de estimación de curvas de presión de vapor-temperatura y de calor latente de vaporización. Ya se dedujo anteriormente en el apartado 7.11.1 pero la volveremos a deducir para mayor énfasis. Ya se dedujo en el apartado 7.1 que en el equilibrio de fases la energía libre de Gibbs en cada fase es la misma.

$$g_V = g_L \quad dg_V = dg_L$$

Para vapores puros es:

$$dg = v dP - s dT \quad v_V dP - s_V dT = v_L dP - s_L dT$$

$$4 \quad dP = (s_V - s_L) dT \quad \frac{dP}{dT} = \frac{s_V - s_L}{v_V - v_L}$$

Pero:

$$ds = \frac{\delta Q}{T} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \delta Q = \frac{\lambda}{T} \quad s_V - s_L = \frac{\lambda}{T} \tag{8-8}$$

Por lo tanto:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_V - v_L)} \quad \text{Ecuación de Clapeyron} \tag{8-9}$$

La ecuación de Clausius-Clapeyron es una simplificación de la ecuación mas exacta de Clapeyron. Si se desprecia  $v_L$  frente a  $v_V$  que es bastante mayor, y se supone que el vapor se comporta como un gas ideal (lo que es razonable en condiciones moderadas, pero inexacto en condiciones alejadas de las normales) y además se supone constante el calor latente de vaporización en un rango moderado de  $P$  y  $T$ , resulta:

$$v_V = \frac{RT}{P} \quad \text{donde: } R = \frac{R'}{PM} \text{ es la constante particular del vapor en cuestión. Además } \lambda = \lambda_0 = \text{constante. Entonces:}$$

te. Entonces:

$$\lambda_0 = \frac{R^2 T}{P} \frac{dP}{dT} \quad \lambda_0 = \frac{R^2 T}{P} \frac{P}{T} \frac{dP}{P} = \frac{\lambda_0}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Integrando:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\lambda_0}{R} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \tag{8-10}$$

Esta ecuación es bastante exacta a presiones bajas, aumentando el error a medida que crece la presión. Se pueden escribir ecuaciones análogas a las de Clausius y Clapeyron para obtener calor de fusión y sublimación.

### 8.7 Diagrama de Mollier

La entropía es una función potencial al igual que la entalpía. Veamos el diagrama de Mollier o diagrama  $h-s$ . De la ecuación (6-24) del capítulo 6 sobre energía libre tenemos:

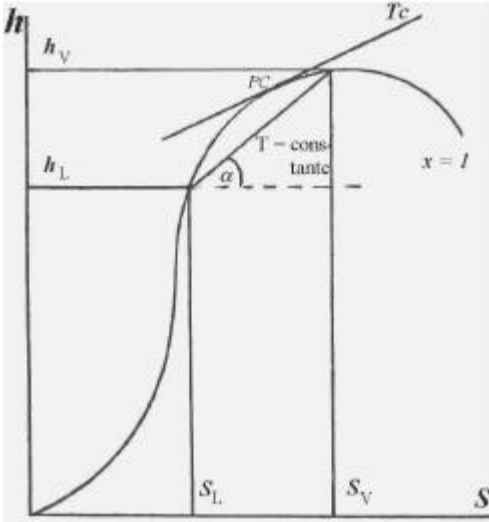
$$dh = C_p dT + \left[ v - \left( \frac{v}{T} \right)_P \right] dP$$

Para líquidos a temperaturas alejadas de  $T_c$  el segundo término es pequeño, por lo tanto:  $dh = C_p dT$  (para líquidos alejados del punto crítico). Esta es la ecuación diferencial de una relación lineal. Teniendo el diagrama  $h-s$  o tablas de vapor de la sustancia, es fácil obtener una estimación del calor latente de evaporación. De la ecuación (8-7):

$$\lambda = h_v - h_L$$

Igualmente de la ecuación (8-8):

$$s_v - s_L = \frac{\lambda}{T} \quad \textcircled{R} \quad \frac{h_v - h_L}{s_v - s_L} = \frac{\lambda}{T} = T = \text{tg}(\alpha) \quad (8-11)$$



Recordando las ecuaciones que estudiamos en el capítulo 6 sobre energía libre, de la ecuación (6-20) y de la definición de  $C_p$  tenemos que la pendiente de las isobaras en el interior de la zona de coexistencia de fases es:

$$\left\{ \frac{h}{S} \right\}_P = \frac{\left\{ \frac{h}{T} \right\}_P}{\left\{ \frac{S}{T} \right\}_P} = \frac{C_p}{C_p} = T \quad (8-12)$$

Por lo tanto las isobaras coinciden con las isotermas. A su vez la pendiente de las isotermas es:

$$\left\{ \frac{h}{S} \right\}_T = \frac{\left\{ \frac{h}{P} \right\}_T}{\left\{ \frac{S}{P} \right\}_T} = \frac{v T \left\{ \frac{v}{T} \right\}_P}{\left\{ \frac{v}{T} \right\}_P} = T \quad v \left\{ \frac{T}{v} \right\}_P \quad (8-13)$$

Dentro de la zona de coexistencia de fases hay temperatura constante a presión constante, por lo tanto:

$$\left\{ \frac{T}{v} \right\}_P = 0 \quad \textcircled{R} \quad \left\{ \frac{h}{S} \right\}_T = T$$

Cuando se sale de la zona de coexistencia de fases esto ya no es cierto, es decir:  $\left\{ \frac{h}{S} \right\}_T \neq T$  y suponiendo que el vapor se comporte como un gas ideal tenemos:

$$T = \frac{Pv}{R} \quad \textcircled{R} \quad \left\{ \frac{T}{v} \right\}_P = \frac{P}{R} \quad \textcircled{R} \quad v \left\{ \frac{T}{v} \right\}_P = \frac{Pv}{R} = T \quad \textcircled{R} \quad \left\{ \frac{h}{S} \right\}_T = T \quad T = 0$$

Las isotermas tienden a ser horizontales fuera de la campana que delimita la zona de coexistencia de fases. Las isobaras fuera de la campana en cambio tienen tendencia a ser verticales porque si se calienta un vapor a  $P$  constante tiende a aumentar su temperatura y se va hacia isotermas superiores.

### 8.8 Correlaciones entre presión de vapor y temperatura

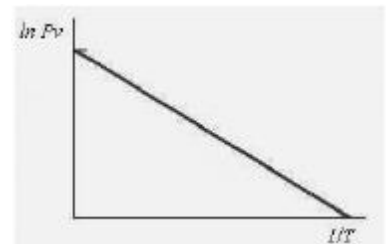
Este tema tiene una gran importancia práctica por su relación con los procesos de separación líquido-vapor; por tal razón se le ha dedicado una gran cantidad de esfuerzo. En consecuencia, la cantidad de correlaciones que existen es muy grande. Nosotros nos ocuparemos sólo de las más exactas y simples, además de ser las más aplicables a casos prácticos.

En general se suele dividir las correlaciones en dos tipos: las que derivan de algún modo de la ecuación de Clapeyron, es decir que tienen una base racional, y las que tienen una base empírica, es decir no teórica.

#### 8.8.1 Correlaciones de base teórica

De la ecuación de Clausius-Clapeyron (donde se supone comportamiento ideal, se desprecia el volumen líquido respecto del de vapor y se supone constante el calor latente) se deduce, con estas limitaciones e inexactitudes:

$$d[\ln(P_v)] = \frac{\lambda_0}{R} \left\{ \frac{1}{T} \right\} \quad \textcircled{R} \quad \frac{d(\ln P_v)}{dT} = \frac{\lambda_0}{R}$$



Esto sugiere que una representación de  $\ln(P_v)$  en función de  $1/T$  deberá ser una recta de pendiente  $\frac{\lambda_0}{R}$ .

Esto por supuesto no es así mas que en un intervalo reducido de presiones y temperaturas, en el rango bajo. Prolongando los ejes hacia zonas de alta temperatura y presión aparece una curvatura mas o menos pronunciada. Esta es la base de la correlación de Kirchoff.

Lo que hizo Kirchoff fue suponer que, puesto que  $\lambda_0$  es una diferencia de entalpías y que la entalpía depende de  $C_p$  (que se puede describir como polinomio cúbico de  $T$ ) también es posible describir a  $\lambda_0$  como polinomio cúbico de  $T$ .

$$\lambda_0 = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$$

Tomando la ecuación de Clapeyron y despreciando el volumen líquido respecto del volumen de vapor tenemos:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_v - v_L)} \approx \frac{\lambda}{T v_v}$$

Asumiendo comportamiento ideal:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\lambda}{T \left( \frac{RT}{P_v} \right)} = \frac{\lambda P_v}{RT^2} \quad \text{Ⓡ} \quad \frac{dP_v}{P_v} = \frac{\lambda dT}{RT^2}$$

Reemplazando  $\lambda_0$  tenemos:

$$\frac{dP_v}{P_v} = \frac{(A + BT + CT^2 + DT^3) dT}{RT^2}$$

Integrando:

$$\ln(P_v) = \frac{A\lambda}{T} + B \ln(T) + C\lambda \cdot T + D\lambda \cdot T^2 \quad (8-14)$$

Esta es la ecuación de Kirchoff. Muestra que la gráfica de  $\ln(P_v)$  en función de  $1/T$  no es lineal sino una combinación de una recta, una parábola y una hipérbola, con una contribución logarítmica cuyo peso es menor. La influencia de la componente parabólica es pequeña a bajas temperaturas, y aumenta con esta. Si bien la exactitud de la ecuación de Kirchoff es mala, se comenta aquí porque constituye la base de varias ecuaciones empíricas.

### 8.8.1.1 Ecuación de Antoine

Cox en 1923 sugirió tomar una escala logarítmica para  $P_v$  y una recta con pendiente positiva que representa la presión de vapor del agua (generalmente usada como sustancia de referencia porque sus propiedades se conocen muy bien) que se emplea para calibrar la otra escala en unidades de temperatura. Entonces las gráficas de  $P_v$  de otras sustancias aparecen como líneas rectas o casi rectas. Un gráfico de este tipo se llama "recta de Cox". Calingaert y Davis en 1925 demostraron que esto equivale a tomar una escala de temperatura en la que se representan los valores de  $\frac{1}{T - C}$ .

Esto en sustancia equivale a la vieja correlación de Antoine (1888) que si se piensa no es mas que una representación hiperbólica, es decir equivalente a tomar el primer término de la ecuación (8-14) de Kirchoff. La ecuación de Antoine es:

$$\log_{10}(P_v) = A - \frac{B}{T - C} \quad (T \text{ en } ^\circ\text{K}) \quad (8-15)$$

Alternativamente se puede encontrar a veces en la forma siguiente.

$$\log_{10}(P_v) = A - \frac{B}{t + c} \quad (T \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad (8-15')$$

Para muchos casos se puede tomar  $C = -43 \text{ } ^\circ\text{K}$  (o  $c = 230 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).  $C$  se puede estimar de las relaciones siguientes:

$$C = -0.3 + 0.034 \cdot T_b \quad \text{si } T_b < 125 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ y/o para elementos monoatómicos;}$$

$$C = -18 + 0.19 \cdot T_b \quad \text{si } T_b > 125 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ o para sustancias poli atómicas.}$$

$T_b$  es la temperatura normal de ebullición ( $^\circ\text{K}$ ) es decir la temperatura a la que hierve el líquido a la presión atmosférica, y es muy fácil de medir.

A continuación una pequeña lista de constantes de la ecuación de Antoine, donde la constante responde a la forma de la ecuación (8-15').

Compuesto	A	B	c	Intervalo de temperatura aplicable (°C)
Metano	7.61184	389.93	267.0	-183 a -152.5
Etano	7.80266	657.40	257.0	-142 a -75
Etileno	7.74756	585.00	255.0	-153 a -91
Propileno	7.81960	785.00	247.0	-112 a -32
Propano	7.82973	813.20	248.0	-108 a -25
1-Buteno	7.84290	927.10	240.0	-81 a 12.5
n-Butano	7.83029	945.90	240.0	-77 a 19
n-Pentano	7.85221	1064.64	232.0	-50 a 57
iso-Pentano	7.80380	1027.25	234.0	-57 a 49
Benceno	7.89745	1207.35	220.237	-5.5 a 104
n-Hexano	7.87773	1171.53	224.366	-25 a 92
Ciclohexano	7.84498	1203.526	222.863	7.6 a 105
Tolueno	7.95334	1343.943	219.377	6 a 136
n-Heptano	7.90319	1268.586	217.954	2 a 123
n-Octano	7.92374	1355.126	209.517	19 a 152

Listas mas completas se pueden encontrar en "The Properties of Gases and Liquids" de Reid, Prausnitz y Poling y en el "Manual del Ingeniero Químico". La ecuación de Antoine no se debe usar si  $P_v > 1500$  mm Hg pues el error crece. Los valores de las constantes también se pueden hallar a partir de datos  $T$ - $P_v$  en tres puntos o mas, resolviendo el sistema de ecuaciones correspondiente. Usamos la ecuación (8-15') donde  $P_v$  está en mm Hg.,  $t$  en °C.

### 8.8.1.2 Ecuación de Thodos

Una ecuación algo mas precisa se debe a Thodos:

$$\log_{10}(P_v) = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + D \left[ \frac{T}{T_d} - 1 \right]^n \quad (8-16)$$

$P_v$  está en mm de Hg,  $T$  y  $T_d$  en °K y se puede omitir el último término si  $T < T_d$ . Una pequeña tabla de constantes es la siguiente.

Compuesto	$T_d$	A	B	C	D	n
Metano	118.83	7.18025	-297.1	-8000	0.257	1.32
Etano	204.74	7.80266	-624.24	-15912	0.1842	1.963
Propano	261.20	7.80064	-785.6	-27800	0.2102	2.236
n-Butano	312.30	7.78880	-902.4	-44493	0.4008	2.40
n-Pentano	357.79	7.77767	-988.6	-66936	0.6550	2.46
n-Hexano	398.79	7.75933	-1054.9	-92720	0.9692	2.49
n-Heptano	437.34	7.74242	-1108.0	-121489	1.3414	2.50
n-Octano	471.00	7.72908	-1151.6	-152835	1.7706	2.50
n-Nonano	503.14	7.72015	-1188.2	-186342	2.2438	2.50
n-Decano	533.13	7.71506	-1219.3	-221726	2.7656	2.50
n-Dodecano	587.61	7.71471	-1269.7	-296980	3.9302	2.50

Tablas mas extensas se pueden encontrar en "The Properties of Gases and Liquids" de Reid, Prausnitz y Poling.

### Discusión

Los métodos racionales han tenido un éxito moderado en describir las propiedades del vapor. Debido a ello se ha dedicado mucho esfuerzo al desarrollo de ecuaciones empíricas que hoy describen con mucha mayor exactitud las relaciones  $T$ - $P_v$ . No obstante, la ecuación de Antoine es útil dentro de su relativa exactitud por la simplicidad y rapidez de su uso. Volveremos mas adelante sobre esto cuando tratemos la estimación de calor latente de vaporización.

## 8.8.2 Correlaciones empíricas

Existen muchas correlaciones empíricas. No podemos tratarlas todas, debido a la extensión del tema. Una discusión detallada y documentada se encontrará en "The Properties of Gases and Liquids", de Reid, Prausnitz y Poling.

### 8.8.2.1 Ecuación de Lee y Kesler

Es una modificación de la correlación de Pitzer basada en el método generalizado de estados correspondientes usando el factor acéntrico. Una ventaja de esta ecuación es que permite estimar en casos en que se desconoce el factor acéntrico. Ver Lee y Kesler, "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three Parameter Corresponding States", *AIChE Journal*, May, 1975, pág. 510-527.

$$\ln(P_{vr}) = f^0(T_r) + \omega f^1(T_r) \quad (8-17)$$

$$f^0(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} + 1.28862 \cdot \ln(T_r) + 0.169347 \cdot T_r^{-6} \quad (8-18)$$

$$f^1(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} + 13.4721 \cdot \ln(T_r) + 0.43577 \cdot T_r^{-6} \quad (8-19)$$

$$\omega = \frac{\alpha}{\beta} \quad (8-20)$$

$$\alpha = \ln(P_c) - 5.97214 + \frac{6.09648}{T_{br}} + 1.28862 \cdot \ln(T_{br}) + 0.169347 \cdot T_{br}^{-6} \quad (8-20')$$

$$\alpha = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_{br}} + 13.4721 \cdot \ln(T_{br}) + 0.435777 \cdot T_{br}^{-6} \quad (8-20'')$$

donde:  $P_{vr} = \frac{P_v}{P_c}$   $T = \frac{T}{T_c}$   $T_{br} = \frac{T_b}{T_c}$  ( $P_c$  en ata)

### 8.8.2.2 Correlación de Gomez-Nieto y Thodos

Estos autores (*Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 16 1977 pág. 254 y vol. 17 1978 pág. 45) han desarrollado una correlación excelente de base totalmente empírica.

$$\ln(P_{vr}) = \beta \left[ \frac{1}{T_r^m} - 1 \right] + \gamma \left[ T_r^n - 1 \right] \quad (8-21)$$

$$m = 0.78425 \cdot e^{0.089315 \cdot S} - \frac{8.5217}{e^{0.78426 \cdot S}} \quad (8-22)$$

$$n = 7 \quad (8-23)$$

$$\beta = -4.267 - \frac{221.79}{S^{2.5} \cdot e^{0.0384 \cdot S^{2.5}}} + \frac{3.8126}{e^{\left[ \frac{2272.44}{S^3} \right]}} + \Delta^* \quad (8-24)$$

$\Delta^* = 0$  excepto para el He ( $\Delta^* = 0.41815$ ), para el H<sub>2</sub> ( $\Delta^* = 0.19904$ ) y para el Ne ( $\Delta^* = 0.02319$ ).

$$\gamma = a \cdot S + b - \beta \quad (8-25)$$

Las tres ecuaciones anteriores para  $m$ ,  $\gamma$  y  $\beta$  son válidas para compuestos no polares. Para compuestos polares que no forman puente de hidrógeno, incluyendo al amoníaco y al ácido acético,  $m$  y  $\gamma$  se calculan de las siguientes relaciones.

$$m = 0.466 \cdot T_c^{0.166} \quad (8-22')$$

$$\gamma = 0.08594 \cdot e^{7.462 \cdot 10^{-4} \cdot T_c} \quad (8-25')$$

Para sustancias que forman puente de hidrógeno (como el agua y los alcoholes):

$$m = 0.0052 \cdot M^{0.29} \cdot T_c^{0.72} \quad (8-22'')$$

$$\gamma = \frac{2.464}{M} e^{9.8 \cdot 10^{-6} \cdot T_c} \quad (8-25'')$$

M es el peso molecular del monómero.

Para estas dos categorías de sustancias,  $\beta$  se obtiene de la ecuación (8-25) que define a  $\gamma$ :

$$\beta = \frac{\gamma \cdot a \cdot s}{b} \quad (8-24')$$

$$a = \frac{1}{T_{br}} \frac{1}{T_{br}^7 - 1} \quad (8-26)$$

$$b = \frac{1}{T_{br}^m} \frac{1}{1 - T_{br}^7} \quad (8-27)$$

$$s = \frac{T_b \cdot \ln(P_c)}{T_c \cdot T_b} \quad (P_c \text{ en ata}) \quad s = T_{br} \frac{\ln\left\{ \frac{1}{c} \cdot 1.01325 \right\}}{1}$$

### 8.8.2.3 Correlación de Riedel, Planck y Miller

Una modificación del método original extiende y simplifica su utilidad. Está basado en las correlaciones de Riedel y Kirchoff.

$$\ln(P_{vr}) = \frac{G}{T_r} \left[ 1 - \frac{2}{T_r} + K(3 + T_r)(1 - T_r)^3 \right] \quad (8-29)$$

$$K = \frac{G}{(3 + T_{br})(1 - T_{br})^2} \quad (8-30)$$

$$G = 0.4835 + 0.4605 \cdot h \quad (8-31)$$

$$h = \frac{T_{br} \cdot \ln(P)}{1 - T_{br}^c} \quad (8-32)$$

#### Discusión

Los tres métodos que acabamos de describir son buenos y exactos, adaptándose a la mayoría de los casos de interés práctico. No dan buenos resultados con sustancias muy polares o asociadas. Puesto que en general son ecuaciones explícitas en  $P_v$  pero implícitas en  $T$ , para el caso de que se necesite obtener  $T$  hay que usar un método de recurrencia, es decir, iterativo.

#### Ejemplo 8.1 Cálculo de la presión de vapor.

Calcular la presión de vapor del benceno a 40 °C.

##### Datos

$t_b = 80.1$  °C;  $T_b = 353$  K;  $T_c = 562$  °K;  $P_c = 48.3$  ata;  $\omega = 0.21$ . Constantes de la ecuación de Antoine:

$A = 7.89745$ ;  $B = 1207.35$ ;  $c = 220.237$ . Valor experimental:  $P_v = 0.24$  ata a 40 °C.

##### Solución

Intentaremos calcular con todos los métodos a nuestra disposición, comparando los distintos resultados con el valor experimental (que suponemos exacto) dando el error en cada caso.

$$1) \text{ Ecuación de Antoine: } \log_{10}(P_v) = A - \frac{B}{40 + c} = 7.89745 - \frac{1206.35}{40 + 220.237}$$

Obtenemos:  $\log_{10}(P_v) = 2.26187$   $\Rightarrow P_v = 182.75$  mm Hg = 0.2405 ata  
**error: 0.2%.**



2) Ecuación de Lee-Kesler:  $\ln(P_{vr}) = f^0(T_r) + \omega f^1(T_r)$

$$T_r = \frac{313}{562} = 0.557$$

$$f^0(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 128862 \cdot \ln(T_r) + 0.169347 \cdot T_r^6 = -4.259974$$

$$f^1(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \cdot \ln(T_r) + 0.43577 \cdot T_r^6 = -5.0173253$$

$$\ln(P_{vr}) = -4.259974 - 0.21 \cdot (-5.0173253) = -5.3136123 \quad \text{Ⓡ} \quad P_v = 0.2378 \text{ ata}$$

**error: 0.9%**

3) Correlación de Gomez-Nieto y Thodos:  $\ln(P_{vr}) = \beta \left[ \frac{1}{T_r^m} - 1 \right]^n + \gamma \left[ T_r - 1 \right]$

$$T_{br} = \frac{353}{562} = 0.6281138 \quad s = \frac{T_b \cdot \ln(P_c)}{T_c - T_b} = 6.5489634$$

$$m = 0.78425 \cdot e^{0.089315 \cdot s} - \frac{8.5217}{e^{0.78426 \cdot s}} = 1.357497$$

$$\beta = -4.267 - \frac{221.79}{s^{2.5} - e^{0.0384 \cdot s^{2.5}}} + \frac{3.8126}{e^{\left\{ \frac{2272.44}{s^3} \right\}}} + \dots = -4.2956928$$

$$a = \frac{1}{T_{br}} - 1 = 0.6158214 \quad b = \frac{1}{T_{br}^m} - 1 = 0.9153251$$

$$\gamma = a \cdot s + b \cdot \beta = 0.1006668$$

$$\ln(P_{vr}) = \beta \left[ \frac{1}{T_r^m} - 1 \right]^n + \gamma \left[ T_r - 1 \right] = -5.3100924 \quad \text{Ⓡ} \quad P_v = 0.24 \text{ ata}$$

**error: 0.55%**

4) Correlación de Riedel, Planck y Miller:

$$\ln(P_{vr}) = \frac{G}{T_r} \left[ 1 - T_r^2 + K(3 + T_r)(1 - T_r)^3 \right]$$

$$h = \frac{T_{br} \cdot \ln(P_c)}{1 - T_{br}} = 6.5489634 \quad G = 0.4835 + 0.4605 \cdot h = 3.4992976$$

$$K = \frac{\frac{h}{1 - T_{br}}}{(3 + T_{br})(1 - T_{br})^2} = 0.4850753$$

$$\ln(P_{vr}) = -5.2770476 \quad \text{Ⓡ} \quad P_v = 0.2467$$

**error: 2.8%**

### Ejemplo 8.2 Cálculo de la presión de vapor.

Calcular la presión de vapor del propano a las siguientes temperaturas (°C):

$t_1 = -42.07$ ;  $t_2 = -17.78$ ;  $t_3 = 15.56$ ;  $t_4 = 48.89$ ;  $t_5 = 82.22$ ;  $t_6 = 97.81$ .

**Datos**

$T_b = 231.1 \text{ °K}$ ;  $PM = 44.097$ ;  $T_c = 370 \text{ °K}$ ;  $P_c = 42.02 \text{ ata}$ ;  $\omega = 0.152$ .

Valores experimentales: la tabla siguiente resume algunos resultados publicados (Canjar y Manning, "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf Pub. Co., Houston, Tex., 1967).

$t$ (°C)	-42.07	-17.78	15.56	48.89	82.22	97.81
$P_v$ (ata)	1.00	2.611	7.321	17.480	32.258	42.02

**Solución**

Intentaremos calcular con todos los métodos a nuestra disposición, comparando los distintos resultados con los valores experimentales dando el error en cada caso. Los resultados se resumen en forma tabular.

1) Ecuación de Antoine: esta ecuación sólo es aplicable en la primera temperatura, puesto que los coeficientes sólo son válidos para temperaturas desde -108 hasta -25 °C.

$$\log_{10}(P_v) = A - \frac{B}{t + c} = 6.82973 - \frac{813.2}{248 - 42.07}$$

Obtenemos:  $\log_{10}(P_v) = 2.88178 \Rightarrow P_v = 761.70 \text{ mm Hg} = 1.002243 \text{ ata}$ .

**error: 0.2%**

$$2) \text{ Ecuación de Thodos: } \log_{10}(P_v) = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \nu \left[ \frac{T}{T_d} - 1 \right]^n =$$

$$= 6.80064 - \frac{785.6}{T} - \frac{27800}{T^2} + 0.2102 \left[ \frac{T}{261.2} - 1 \right]^{2.236}$$

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-42.07	-17.78	15.56	48.89	82.22	97.81
$P_v$ (ata)	1.00497	2.6183	7.3654	17.63	32.43	41.99
<b>Error (%)</b>	+0.50	+0.28	+0.61	+0.91	+0.53	-0.06

3) Ecuación de Lee-Kesler:  $\ln(P_{vr}) = f(T_r) + \omega f'(T_r)$

$$f^0(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 128862 \cdot \ln(T_r) + 0.169347 \cdot T_r^6 = +0.0000007$$

$$f^1(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \cdot \ln(T_r) + 0.43577 \cdot T_r^6 = +0.00007$$

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-42.07	-17.78	15.56	48.89	82.22	97.81
$P_v$ (ata)	0.99083	2.6117	7.366	17.548	32.26	42.02
<b>Error (%)</b>	-0.92	+0.03	+0.61	+0.41	+0.01	+0.002

4) Correlación de Gomez-Nieto y Thodos:  $\ln(P_{vr}) = \beta \left[ \frac{1}{T_r^m} - 1 \right]^n + \gamma [T_r - 1]$

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-42.07	-17.78	15.56	48.89	82.22	97.81
$P_v$ (ata)	1.004	2.601	7.351	17.512	32.245	42.03
<b>Error (%)</b>	+0.40	-0.38	+0.41	+0.19	-0.04	+0.02

5) Correlación de Riedel, Planck y Miller:  $\ln(P_{vr}) = \frac{G}{T_r} \left[ 1 - T_r^2 + K(3 + T_r)(1 - T_r)^3 \right]$

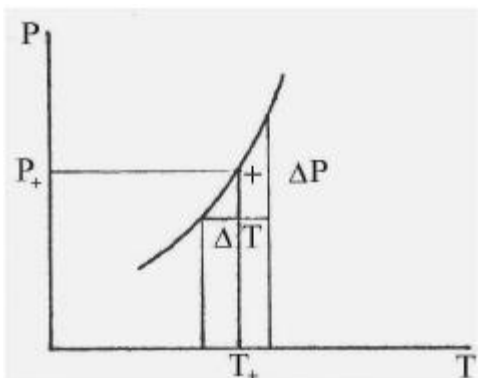
Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-42.07	-17.78	15.56	48.89	82.22	97.81
$P_v$ (ata)	1.000	2.601	7.258	17.306	32.085	41.00
<b>Error (%)</b>	0.00	-0.38	-0.86	-1.06	-0.53	-2.43

### 8.9 Correlaciones para calcular calor latente de vaporización

Existen dos grandes clases de correlaciones: las basadas en una evaluación de  $\lambda$  en base a la curva de presión de vapor-temperatura y en la ecuación de Clapeyron, y las correlaciones empíricas. No se puede establecer una diferencia que permita definir una clara preferencia entre una u otra clase, pero posiblemente los métodos basados en la ecuación de Clapeyron sean ligeramente superiores cuando se cuenta con muchos datos de la curva y se usa un buen algoritmo de derivación numérica.

#### 8.9.1 Correlaciones derivadas de la ecuación de Clapeyron



Nuestro problema es determinar  $\lambda$  en las condiciones  $T_+$  y  $P_+$ . Suponemos tener una curva densa (con muchos puntos muy cercanos entre sí) y con datos precisos.

Sabemos que la derivada se puede aproximar por incrementos finitos es decir (con gran error):

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T} \tag{8-33}$$

A su vez la diferencia ( $v_V - v_L$ ) se puede aproximar mediante el factor de compresibilidad:

$$v_V = \frac{Z_V RT}{P} \quad v_L = \frac{Z_L RT}{P}$$

Como las condiciones del vapor y del líquido son las mismas,  $P$  y

$T$  son iguales:

$$v_V - v_L = \frac{Z_V RT}{P} - \frac{Z_L RT}{P} = (Z_V - Z_L) \frac{RT}{P} = \Delta Z \frac{RT}{P} \tag{8-34}$$

El valor  $\Delta Z$  suele estar alrededor de 0.95 ( $\pm 1\%$ ) para la mayoría de las sustancias y se puede estimar. Para ello, Haggenmacher (*Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 40 pág. 436 1948) propone:

$$\Delta Z = \sqrt{1 - \frac{1}{P_c \cdot T_{br}^3}} \quad \text{donde: } T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \tag{8-35}$$

Thomson (*Chem. Rev.* vol. 38 pág. 1, 1946) propone:

$$\text{a) } \log_{10}(Z) = 2.106x^2 - 10.268x \quad \text{para } 0 < \frac{P_r}{T_r} < 0.2 \tag{8-36}$$

$$\text{b) } \log_{10}(Z) = 0.136x^2 - 0.645x + 0.0185 \quad \text{para } 0.2 < \frac{P_r}{T_r} < 1 \tag{8-37}$$

$$\text{c) } \Delta Z = 1 - 0.97 \frac{P_r}{T_r} \quad \text{para } \frac{P_r}{T_r} < 0.1 \tag{8-38}$$

$$\text{donde: } x = \log_{10} \left| \frac{1 - \frac{P_r}{T_r}}{T_r} \right|$$

Cualquiera de las correlaciones anteriores se puede aplicar en un esquema de evaluación partiendo de datos experimentales o bien obtenidos de alguna correlación de  $P_v$ - $T$  de las ya conocidas. A partir de la ecuación de Clapeyron y contando con una curva  $P_v$ - $T$  experimental o calculada por un buen método de estimación se puede aplicar el esquema de derivación numérica de Douglas y Avakian; este esquema toma siete puntos, distribuidos tres a la derecha y tres a la izquierda del punto central, en el cual se quiere obtener  $\lambda$ . Así los puntos quedan identificados como sigue:  $(P_{v-3}, T_{-3}), (P_{v-2}, T_{-2}), (P_{v-1}, T_{-1}), (P_{v0}, T_0), (P_{v1}, T_1), (P_{v2}, T_2), (P_{v3}, T_3)$ . La aproximación numérica a la derivada queda expresada como sigue:

$$\frac{dP_v}{dT} \approx \frac{1}{7} \frac{397}{216} \sum_{i=-3}^3 \frac{P_{vi}}{T_i} \tag{8-39}$$



Nota: evidentemente  $P_{v0}$  queda excluido ya que  $i = 0$ . Aquí  $\Delta T$  es el intervalo de separación de los datos de temperatura. Este esquema sólo se puede aplicar en casos en que los valores de temperatura estén igualmente espaciados. Otros esquemas se pueden consultar en textos de Cálculo Numérico. Entonces la ecuación de Clapeyron queda así:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_v - v_L)} = \frac{\lambda P_v}{RT^2 Z} \quad \textcircled{R} \quad \lambda = \frac{RT^2 Z}{P_v} \frac{dP_v}{dT} \quad (8-40)$$

También se puede aplicar otro esquema derivado de la correlación de Lee-Kesler.

$$\frac{d[\ln(P_v)]}{d\left[\left(\frac{1}{T_r}\right)\right]} = \frac{\lambda T_r}{\Delta v P_v} \quad \textcircled{R} \quad \lambda = \frac{d[\ln(P_v)]}{d\left[\left(\frac{1}{T_r}\right)\right]} \Delta Z R T_c \quad (8-41)$$

Donde:

$$\frac{d[\ln(P_v)]}{d\left[\left(\frac{1}{T_r}\right)\right]} = 6.09648 - 1.28862 \cdot T_r + 1.016 \cdot T_r^3 + \omega(15.6875 - 13.4721 \cdot T_r + 2.615 \cdot T_r^7) \quad (8-42)$$

Por último tenemos la posibilidad de estimar la pendiente de la curva de presión de vapor-temperatura a través de la ecuación de Antoine, si las presiones de vapor son menores de 1500 mm Hg.

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{2.303 - B - P_v}{(t + c)^2} = \frac{\lambda}{T(v_v - v_L)}$$

Como para presiones de este orden el vapor se comporta como gas ideal, la ecuación se simplifica a:

$$\frac{\lambda}{T(v_v - v_L)} \approx \frac{\lambda}{T v_v} = \frac{\lambda P_v}{RT^2} \quad \textcircled{R} \quad \lambda = \frac{2.303 - B - RT^2}{(t + c)^2} \quad (8-43)$$

Existe otra forma de atacar el problema de la estimación de  $\Delta v$ . En vez de evaluar  $\Delta v$  en forma indirecta, estimando  $\Delta Z$  por medio de las relaciones (8-34), se puede evaluar  $\Delta v$  directamente si se calculan  $v_v$  y  $v_L$  individualmente mediante ecuaciones de estado. La ecuación de Clapeyron se puede expresar:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_v - v_L)} = \frac{\lambda}{T \Delta v} \quad \textcircled{R} \quad \lambda = T \Delta v \frac{dP_v}{dT}$$

$\Delta v = v_v - v_L$ . Puesto que existen varias ecuaciones de estado aptas para evaluar volumen específico no desarrollamos esta alternativa pero la ilustraremos más adelante con un ejemplo.

## 8.9.2 Correlaciones de base empírica

Existen muchas correlaciones de este tipo, fundamentalmente porque los datos experimentales necesarios para aplicar la ecuación de Clapeyron no abundan, y si bien se pueden reemplazar por datos obtenidos por correlación siempre existe alguna incertidumbre cuando se manejan casos en los que no se tiene experiencia. Aquí vamos a tratar dos métodos, refiriendo para ampliación y discusión a la literatura especializada.

### 8.9.2.1 Correlación de Pitzer modificada

La correlación generalizada de estados correspondientes original de Pitzer ha sido modificada y mejorada por diversos autores (Chen, Carruth, etc.) y la mejor versión es la que presentan Reid, Sherwood y Prausnitz (*"The Properties of Gases and Liquids"*, 3rd. edition, 1977, pág. 200).

$$\frac{\lambda}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456} \quad (8-44)$$

Esta correlación da muy buenos resultados a altas presiones, hasta cerca del punto crítico, y es preferible en la zona de altas presiones y temperaturas a cualquier otra; su desempeño en la zona baja no es tan bueno pero resulta satisfactorio.

### 8.9.2.2 Correlación de Riedel

Riedel propuso (*Chem. Ing. Tech.*, vol. 26, pág. 679, 1974) la ecuación (8-45). Esta ecuación proporciona el calor latente de ebullición en el punto normal de ebullición de modo que si se desea a otra temperatura habrá que recalcularlo mediante la correlación que damos en el punto siguiente (8.9.3).

$$\frac{\lambda}{T_b} = \frac{2.17[\ln(P_c - 1)]}{0.93 T_{br}} \tag{8-45}$$

$\lambda$  está dado en cal/gr.  $T_{br}$  es la temperatura reducida de ebullición normal. La exactitud es bastante buena, con errores generalmente menores del 5%.

**Ejemplo 8.3 Cálculo del calor latente de vaporización.**

Calcular el calor latente de vaporización del agua a la temperatura normal de ebullición.

Datos:  $T_b = 373$  °K;  $T_c = 647.1$  °K;  $P_c = 217.6$  ata;  $\omega = 0.348$ . Valor experimental:  $\lambda_b = 970.3$  BTU/Lb =  $970.3 \cdot 5/9 = 539.06$  cal/gr.

**Solución**

Igual que antes, calcularemos usando los diversos métodos que tenemos y compararemos los resultados con el valor experimental para determinar el error.

1) Calculando a partir de la ecuación de Clapeyron:  $\lambda = \frac{RT^2 \Delta Z}{P_v} \frac{dP_v}{dT}$

Primeramente evaluaremos numéricamente la derivada en base a datos experimentales [ecuación (8-39)]. Necesitamos 7 puntos de presión de vapor en función de temperatura. El punto central ( $P_{v0}, T_0$ ) está a 373 °K, donde  $P_v = 1$  ata. Los datos experimentales se muestran en la siguiente tabla.

$t$	85	90	95	100	105	110	115
$P_v$	0.57057	0.69206	0.83437	1	1.19244	1.41423	1.66883

$$\text{entonces: } \frac{dP_v}{dT} \approx \frac{1}{T} \left[ \frac{397}{1515} - \frac{7}{216} \right] = \frac{1.3356993 - 11598109}{5}$$

$$4 \frac{dP_v}{dT} = 0.0351776 \frac{\text{ata}}{\text{°K}} \text{ (R)}$$

$$\lambda = \frac{RT^2 \Delta Z}{P_v} \frac{dP_v}{dT} = 0.0351776 \frac{1.987 \cdot 373^2 \cdot Z}{1 \cdot 18}$$

Usando la correlación de Haggemacher:  $Z = \sqrt{1 - \frac{1}{P_c \cdot T_{br}^3}}$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} = \frac{373}{647} = 0.5765 \text{ (R)} \quad \Delta Z = 0.9879 \text{ (R)} \quad \lambda = 533.73 \text{ error: } -0.99\%$$

Usando la correlación de Thomson:  $\frac{r}{P} = \frac{1}{647} = 0.00797$

$$x = \log_{10} \left[ \left( 1 - \frac{r}{P} \right) \right] = 0.0034758 \quad \log_{10}(Z) = 2.106x^2 - 1.0268x = -0.00354$$

De donde  $\Delta Z = 0.99187$  (R)  $\lambda = 535.88$  error: **-0.59%**

Otra posibilidad es evaluar a partir de la correlación de Lee-Kesler, ecuación (8-41); de la ecuación (8-42) tenemos:

$$\frac{d[\ln(P_v)]}{dT} = 6.09648 - 1.28862 \cdot T_r + 1.016 \cdot T_{r3} + \omega \left( 15.6875 - 13.4721 \cdot T_r + 2.615 \cdot T_{r7} \right) = 8.3239343$$

$$\frac{d[\ln(P_v)]}{dT} = \frac{8.3239343 - 1987 - 647}{T_r}$$

$$4 \lambda = ZR \left[ \frac{d[\ln(P_v)]}{dT} \right]_{18}$$

$$T_c = Z \left\{ T_r \right\}$$

El resultado por supuesto depende de que se use la correlación de Haggemacher o la de Thomson. Los valores obtenidos son:

$\lambda = 587.3$  (Haggenmacher) **error: 8.95%**

$\lambda = 589.7$  (Thomson) **error: 9.39%**

El mayor error en ambos casos muestra que la estimación de la derivada por medio de la ecuación de Lee-Kesler es mucho menos exacta que la estimación a partir de datos experimentales.

2) Correlación de Pitzer modificada:  $\frac{\lambda}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456} = 7.7985 \text{ @ } \lambda = 7.7985 RT_c$

$\lambda = \frac{7.7985 \cdot 1.987 \cdot 647}{18} = 557.98$  **error: 3.3%**

3) Correlación de Riedel:  $\frac{\lambda}{T_b} = \frac{2.17[\ln(P_c)]^{18}}{1}$

$0.93 T_{br}$

@  $\lambda = 10035.184 \text{ cal/mol} = 557.51 \text{ cal/gr}$  **error: 3.42%**

**Ejemplo 8.4 Cálculo del calor latente de vaporización a diferentes temperaturas.**

Calcular el calor latente de vaporización del metano en las siguientes temperaturas (°C):

$t_1 = -161.49$ ;  $t_2 = -159.49$ ;  $t_3 = -157.71$ ;  $t_4 = -153.94$ ;  $t_5 = -140.05$ ;  $t_6 = -123.38$ ;  $t_7 = -107.72$ ;  $t_8 = -90.05$ ;  $t_9 = -82.12$ .

Valores experimentales: la tabla siguiente resume los resultados publicados (Canjar y Manning, "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf Pub. Co., Houston, Tex., 1967).

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda$ (cal/gr)	84.14	83.94	83.67	83.42 *	82.34 *	81.31 *	80.49 *	79.84 *	73.68

**Datos**

$t_b = -161.49^\circ\text{C}$ ;  $T_b = 111.67^\circ\text{K}$ ;  $t_c = -82.12^\circ\text{C}$ ;  $T_c = 191.04^\circ\text{K}$ ;  $P_c = 47.06 \text{ ata}$ ;  $\omega = 0.008$ ;  $Z_{Ra} = 0.2877$ .

**Solución**

1) A partir de la ecuación de Clapeyron usando la ecuación de Antoine (8-43):

$$\lambda = \frac{2.303 \cdot B - RT^2}{(t+c)^2} = \frac{2.303 \cdot 389.93 - 0.082 \cdot T^2}{(t+266)^2}$$

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda$	84.14	83.94	83.67	83.42 *	82.34 *	81.31 *	80.49 *	79.84 *	73.68
<b>Error (%)</b>	4.28	5.12	5.91	7.80	12.63	25.15	48.76	121.27	$\infty$

Como se puede observar estudiando los errores, los puntos marcados con un asterisco son aquellos en los que falla esta técnica. La causa es que para esos puntos la presión de vapor supera los 1500 mm Hg, límite superior de validez de la ecuación de Antoine.

2) A partir de la ecuación de Clapeyron calculando los volúmenes de vapor y de líquido mediante ecuaciones de estado. Elegimos la ecuación de Peng-Robinson para evaluar el volumen de vapor y la ecuación de Spencer y Danner para evaluar el volumen de líquido.

$P = \frac{R T_c}{v_v b} \left( \frac{R T_c}{P_c} \right)^2 \alpha(T) \phi_r$  (Peng-Robinson)

$\alpha(T) = \left[ 0.45724 \sqrt{\frac{P_c}{P}} \right]^2 \phi_r$   $b = 0.07780$

$\phi_r = 1 + \phi - 1 \frac{P}{T_r} \phi = 0.37464 + 1.54226 \frac{P}{T_r} - \omega \quad 0.26992 - \omega^2$

$v_L = \frac{R T_c}{P_c} Z_{Ra} \left( \frac{P_c}{P} \right)^2$  (Spencer y Danner)

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda$	82.05	81.46	80.58	79.66	74.08	65.22	53.25	33.83	----
<b>Error (%)</b>	1.69	2.01	2.00	1.98	1.33	0.38	-1.59	-7.24	----

El calor latente no se calculó en el último punto porque es el crítico.





3) Correlación de Pitzer modificada:  $\frac{\lambda}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456}$

Los resultados se presentan en forma tabular:

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda$	82.26	81.52	80.47	79.39	73.56	65.21	54.27	37.31	0.00
<b>Error (%)</b>	1.95	2.09	1.86	1.64	0.62	0.37	0.30	0.64	0.00

### 8.9.3 Influencia de la temperatura en el calor latente de vaporización

Existen varios métodos para estimar la variación del calor latente de vaporización con la temperatura. Watson (*Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 35, pág. 398, 1943) propuso un método que cuenta con la adhesión general por su comparativa exactitud y simplicidad. Permite obtener  $\lambda_l$  a  $T_l$  conocido  $\lambda_o$  a  $T_o$ . Estrictamente, como sabemos,  $\lambda$  es una diferencia de entalpías y por lo tanto será función de  $P$  y  $T$ . Al despreciar la influencia de  $P$  se comete un error que es tanto mas grave cuanto mas alejadas estén las condiciones de  $\lambda_l$  y  $\lambda_o$ . Por lo tanto, conviene usar la regla de Watson con precaución para obtener resultados razonables.

$$\lambda_{Tl} = \lambda_{To} \left( \frac{1 - T_{rl}}{1 - T_{ro}} \right)^n \tag{8-46}$$

Se ha discutido mucho el valor mas correcto de  $n$ . Uno de los criterios que se usan es considerar a  $n$  como un parámetro de ajuste y obtener el valor que mejor ajusta una serie de valores experimentales. Esto hace que  $n$  dependa de cada sustancia pura; se han compilado listas de valores de  $n$  para diversas sustancias. Otro criterio apunta a considerar a  $n$  como un parámetro general, válido para cualquier sustancia, y correlacionarlo contra los parámetros propios de cada una. El valor generalizado mas comúnmente aceptado para  $n$  es 0.38 dado originalmente por Watson, pero se puede calcular para una sustancia no listada en la literatura por las siguientes relaciones:

a)  $n = 0.74 - T_{br} \quad 0.116$  (para  $0.57 < T_{br} < 0.71$ ) (8-47)

b)  $n = 0.30$  (para  $T_{br} < 0.57$ ) (8-48)

c)  $n = 0.41$  (para  $T_{br} > 0.71$ ) (8-49)

#### Ejemplo 8.5 Cálculo del calor latente de vaporización a diferentes temperaturas.

Sabiendo que el calor latente de vaporización del agua a 100 °C es  $\lambda_b = 970$  BTU/Lb = 539 cal/gr estimar el calor latente a 600 °F (316 °C). El valor experimental es 548.4 BTU/Lb = 304.6 cal/gr.

Solución

Usamos la correlación de Watson:  $\lambda_{Tl} = \lambda_{To} \left( \frac{1 - T_{rl}}{1 - T_{ro}} \right)^n$

$$T_{ro} = \frac{T_b}{T_c} = \frac{373}{647} = 0.5765 \quad T_{rl} = \frac{589}{647} = 0.91$$

Tomando  $n = 0.38$  es  $\lambda_{Tl} = 299$  **error: -1.76%**

Calculando  $n = 0.74 - T_{br} - 0.116 = 0.31$  tenemos  $\lambda_{Tl} = 333$  **error: 9.5%**

#### Ejemplo 8.6 Cálculo del calor latente de vaporización a diferentes temperaturas.

Calcular el calor latente de vaporización del metano por medio de la correlación de Riedel y la regla de Watson en las siguientes temperaturas (°C):

$t_1 = -161.49$ ;  $t_2 = -159.49$ ;  $t_3 = -157.71$ ;  $t_4 = -153.94$ ;  $t_5 = -140.05$ ;  $t_6 = -123.38$ ;  $t_7 = -107.72$ ;  $t_8 = -90.05$ ;  $t_9 = -82.12$ . Los valores experimentales se dan en la tabla siguiente. (Canjar y Manning, "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf Pub. Co., Houston, Tex., 1967).

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda$ $\left( \frac{t - atm}{gmol} \right)$	80.69	79.85	79.00	78.11	73.11	64.97	54.11	37.08	0.00

Datos

$t_b = -161.49^\circ\text{C}$ ;  $T_b = 111.67^\circ\text{K}$ ;  $t_c = -82.12^\circ\text{C}$ ;  $T_c = 191.04^\circ\text{K}$ ;  $P_c = 47.06$  ata;

$\omega = 0.008$

Solución

1) Correlación de Riedel:  $\frac{\lambda}{T_b} = \frac{2.17[\ln(P_c - 1)]}{0.93 T_{br}}$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} = \frac{111.67}{191.04} = 0.5845372 \quad \textcircled{R} \quad \frac{\lambda}{T_b} = 17.776101 \quad \textcircled{R} \quad \lambda = 1985.0572 \text{ cal/molg} = 82.02 \frac{\text{lt} \cdot \text{atm}}{\text{gmol}}$$

**error: 1.65%**

2) Aplicando la regla de Watson:  $\lambda_{TI} = \lambda_{TO} \left[ \frac{1 - T_{rI}}{1 - T_{rO}} \right]^n = 82.02 \left[ \frac{1 - T_{rI}}{1 - T_{rO}} \right]^n$

Con  $n = 0.38$  obtenemos:

$t$ (°C)	-161.49	-159.49	-157.71	-153.94	-140.05	-123.38	-107.72	-90.05	-82.12
$\lambda$	82.02	81.21	80.09	78.95	72.75	63.94	52.52	34.11	0.00

**Error (%)** 1.65 1.71 1.38 1.07 -0.49 -1.58 -2.94 -5.45 0.00

## BIBLIOGRAFIA

- *“Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”* – Smith y Van Ness.
- *“The Properties of Gases and Liquids”* (4 ed.) – Reid, Prausnitz y Poling.
- *“The Properties of Gases and Liquids”*, (3 ed. 1977) – Reid, Sherwood y Prausnitz
- *“Propiedades de los Gases y Líquidos”* – Reid y Sherwood, trad. castellana de la 2 ed. inglesa.
- *“Termodinámica para Ingenieros”* – Balzhiser, Samuels y Eliassen.

# CAPITULO 9

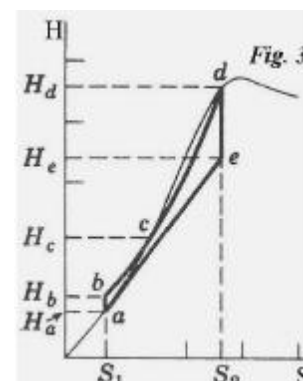
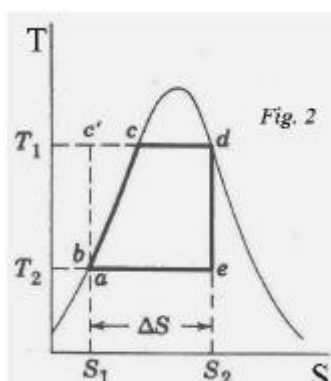
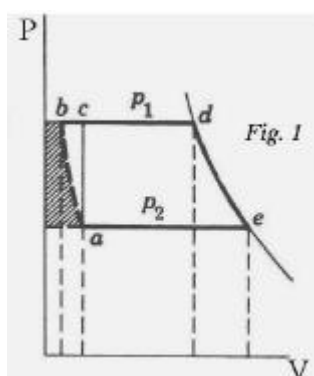
## CICLOS DE VAPOR

### 9.1 Introducción

Desde el punto de vista de la tecnología de la energía el mundo no cambió mucho desde la invención de la rueda hasta el siglo XII, en que se comenzó a usar la rueda hidráulica. Esta es la primera innovación que ofrece una alternativa al trabajo animal o humano desde el comienzo de la historia. Pero la dependencia de corrientes de agua (excepto en Holanda, donde se usó la fuerza del viento) limitó la influencia social de este avance técnico. A fines del siglo XVIII aparece en Inglaterra la máquina de vapor, que surge de la necesidad de obtener fuerza motriz para las bombas de desagote de pozos de minas de carbón. No pasa mucho tiempo hasta que su aplicación se generaliza haciendo posibles una serie de cambios económicos de gran impacto social que, junto con las convulsiones y guerras causadas por la revolución francesa, producen modificaciones enormes y rápidas en la fisonomía política y social del mundo cuyas consecuencias son una de las causas de nuestra emancipación de España. En 1814 Stephenson, ingeniero autodidacto, construye la primera locomotora; en 1826 se tiende la primer vía férrea en Inglaterra (velocidad: 10 Km/hr). En 1830 en todo el mundo hay 330 Km de vías, y en 1870 (¡solo cuarenta años mas tarde!) hay 200000 Km. En 1807 Fulton en USA navega en el primer barco a vapor (propulsado a rueda puesto que la hélice no se comenzó a usar hasta mucho mas tarde) y en 1819 cruzó el Atlántico el primer barco a vapor (aunque fue un viaje accidentado pues se les acabó el carbón y hubo que finalizar a vela). El inmenso aumento de productividad traído por el vapor, junto con la baja concomitante de precios de productos elaborados en forma masiva, trajo como consecuencia la ruina de las antiguas clases artesanales que al formar un sustrato social enorme, desprotegido y miserable, suministraba mano de obra barata a los países europeos que facilitó la concentración de capital capaz de financiar la expansión colonialista de mediados de siglo XIX, así como el aceleradísimo proceso de industrialización que transformó a Europa y al mundo en esa época. Todo cambiaba vertiginosamente. La gente tenía la sensación de que todo era posible. Es el siglo del ingeniero mecánico y de los nacientes ingenieros electricistas y químicos. Este proceso se comienza a frenar a partir de 1890 y hoy podemos decir que en lo sustancial esos 50 años que van desde 1800 a 1850 produjeron otro mundo; en gran medida, nuestro mundo.

En esta unidad vamos a estudiar los sistemas de generación de potencia por medio del vapor, que siguen siendo los responsables de mas de la mitad de la energía eléctrica que se produce en el mundo. Pocas industrias no disponen de generación de vapor propio ya sea para energía eléctrica o calentamiento. Cuando se emplea vapor para calentamiento y para generar energía el sistema suele ser bastante complejo.

### 9.2 Ciclo de Rankine ideal

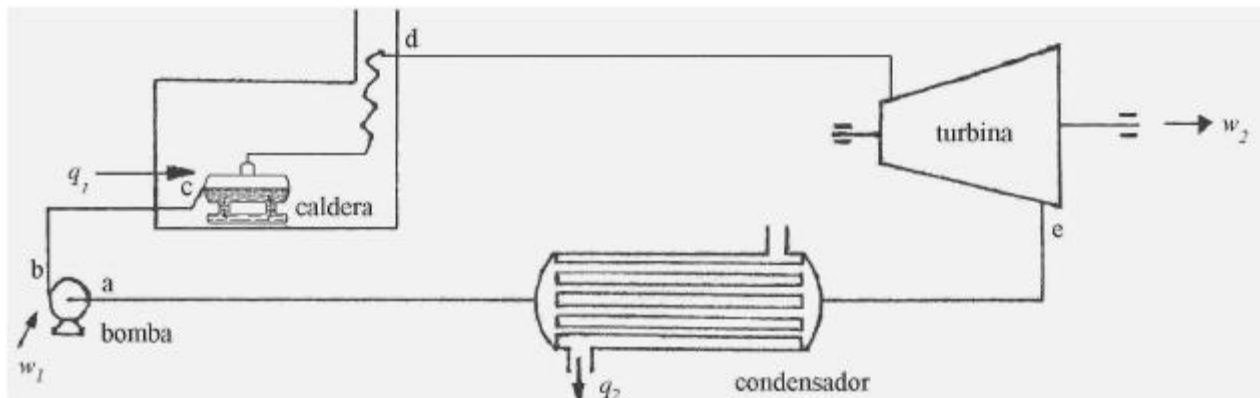


El sistema que funciona según este ciclo consta de una caldera, donde el agua (que es el fluido mas conveniente por ser abundante y barato) entra a la caldera en *b* como líquido y sale al estado de vapor en *d*. Luego hay una máquina de expansión (turbina) donde el vapor se expande produciendo trabajo, saliendo en el estado *e*. A continuación este vapor entra a un aparato de condensación de donde sale como líquido al estado *a*. Este a su vez es tomado por una bomba de inyección necesaria para vencer la presión de la caldera, que lo lleva al estado *b* donde ingresa a la caldera.

En las diversas ilustraciones que usamos en este capítulo se exagera la etapa de bombeo  $a \rightarrow b$  como se observa en el diagrama  $h-s$  o de Mollier (figura 3) pero en la práctica sería prácticamente indistinguible de la curva de líquido saturado en cualquier diagrama.

El proceso de condensación es necesario para poder inyectar el agua como líquido en la caldera, porque bombear un líquido requiere mucho menos energía que comprimir un vapor. Si no existiese la condensación, el trabajo neto producido sería muy inferior.

En el siguiente croquis podemos seguir la disposición de los equipos y relacionarla con las evoluciones que acabamos de comentar.



Despreciando la influencia de la energía cinética y potencial tenemos, haciendo un balance de energía:

$$w_1 = \frac{P_b - P_a}{\rho} = H_b - H_a \tag{9-1}$$

$$q_1 = H_d - H_b \tag{9-2}$$

$$q_2 = H_e - H_a \tag{9-3}$$

$$w_2 = H_d - H_e \tag{9-4}$$

En consecuencia:

$$w_{neto} = w_2 - w_1 = H_d - H_e - (H_b - H_a) = H_d - H_b - (H_e - H_a) = q_1 - q_2$$

El rendimiento es como sabemos el cociente de lo obtenido sobre lo gastado:

$$\eta = \frac{\text{obtenido}}{\text{gastado}} = \frac{w_{neto}}{q_1} = \frac{H_d - H_b - (H_e - H_a)}{H_d - H_b} \tag{9-5}$$

o

$$\eta = \frac{H_d - H_b - (H_e - H_a)}{H_d - H_b}$$

En la práctica se suele despreciar el trabajo consumido por la bomba  $w_1$  por ser insignificante con lo que resulta:

$$\eta \approx \frac{H_d - H_e}{H_d - H_b} \tag{9-6}$$

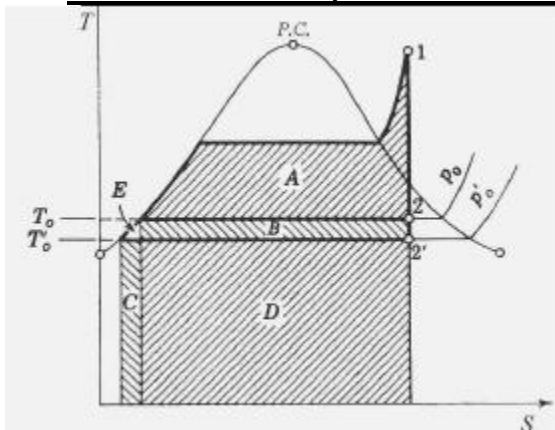
### 9.3 Aumento del rendimiento en el ciclo de Rankine

En general en un ciclo cualquier modificación que produzca un aumento del área encerrada por el ciclo sin modificar la cantidad de energía suministrada  $Q_1$  ha de aumentar el rendimiento, puesto que un aumento del área encerrada por el ciclo significa un aumento de  $w_{neto}$ , por lo que necesariamente aumenta  $\eta$ . Algunos de los modos de conseguir esto son:

- Disminuir la presión de salida de la turbina;
- Aumentar la temperatura de operación de la caldera (y por supuesto también la presión), y;
- Usar un ciclo regenerativo.

Examinemos cada una de estas alternativas.

### 9.3.1 Disminución de la presión de salida de la turbina



Cuando se disminuye la presión del vapor a la descarga de la turbina del valor  $P_0$  al valor  $P'_0$  se aumenta el trabajo producido por el ciclo, en una proporción que se indica por el área rayada en diagonal hacia la derecha (superficie B), con respecto al trabajo que se produce cuando la presión de descarga del vapor es  $P_0$ , indicada por el área rayada en diagonal hacia la izquierda (superficie A).

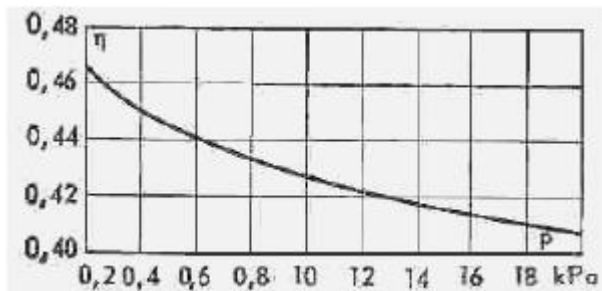
El calor consumido en la caldera es el mismo, y el calor entregado en el condensador, que antes era D, se incrementa un poquito en el área C.

Esto implica por supuesto que al condensador se le debe acoplar algún sistema para producir vacío. Esto se puede lograr de dos maneras.

1. La primera es con extracción de vapor mediante un eyector de vapor y una columna de agua que permite mantener una presión baja del lado de la descarga del condensado. En este tipo de sistema el agua fría se aspira por efecto del vacío imperante en el recinto de la columna por la acción del eyector, se mezcla con el vapor y lo condensa. Los gases incondensables (aire) son extraídos mediante un eyector de vapor en una primera etapa y luego mediante una bomba mecánica de vacío. El condensador se denomina abierto o de mezcla porque la condensación se produce por mezcla de vapor y agua fría. Un sistema que use solo un condensador de mezcla se denomina de lazo abierto. Hay gran cantidad de diseños de este tipo de condensadores. A diferencia de lo que sucede con los de superficie, los condensadores de mezcla necesitan una bomba de circulación por condensador, lo que encarece la instalación.
2. La otra forma es por medio de condensadores de superficie o cerrados que no son otra cosa que intercambiadores de calor de tipo casco y tubos, donde el vapor se enfría (y condensa) por contacto con la superficie fría de tubos por cuyo interior circula agua de enfriamiento. Un sistema que sólo tenga condensadores de superficie se denomina de lazo cerrado.

Los sistemas modernos generalmente operan con los dos tipos de condensador. Podemos citar datos indicativos del ahorro de energía por efecto de la disminución de presión en el condensador.

Presión de operación del condensador ( $\text{Kg/cm}^2$ )	0.1	0.04	0.02
Ahorro de consumo de combustible (%)	1.5	2.4	5.2



El gráfico muestra el rendimiento del ciclo de Rankine en función de la presión en el condensador, para todos los otros parámetros constantes, a una presión máxima de 16670 KPa ( $170 \text{ Kg/cm}^2$ ) y a una temperatura máxima de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por lo general las instalaciones de generación de energía eléctrica a vapor operan con presiones del condensador del orden de 0.035 a  $0.04 \text{ Kg/cm}^2$  absolutos debido a las limitaciones de temperatura del agua de enfriamiento, que se puede obtener de varias fuentes: corrientes superficiales, pozos, torres de enfriamiento, etc.

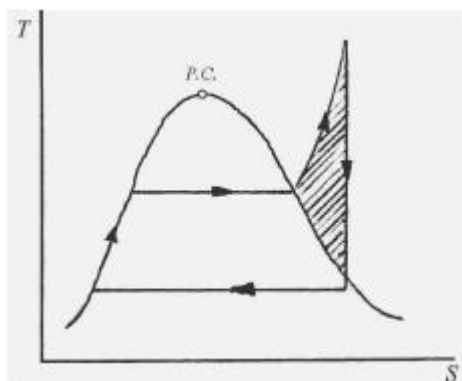
Como las temperaturas de las diversas fuentes dependen fundamentalmente de la temperatura ambiente que puede variar entre  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , la presión del condensador está fijada por la temperatura ambiente. A  $0.03 \text{ Kg/cm}^2$  la temperatura de equilibrio es  $23.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , y a  $0.04 \text{ Kg/cm}^2$  de  $28.6 \text{ }^\circ\text{C}$ . A presiones más bajas corresponden temperaturas menores; a  $0.02 \text{ Kg/cm}^2$  corresponde  $t = 18.2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Son bastante habituales ahorros del 2% en el consumo. Para instalaciones que consumen grandes cantidades de combustible esto significa mucho dinero.

La disminución de la presión operativa del condensador produce beneficios pero también trae problemas. Debido al hecho de que la presión operativa es menor que la atmosférica, resulta prácticamente imposible evitar que penetre aire al interior del sistema por las pequeñas grietas que se producen en las tuberías, cajas de prensaestopas, uniones, etc. Se debe tener en cuenta que una instalación de generación de vapor tiene muchos centenares de metros de tuberías, que se expanden y contraen cada vez que se abre o cierra el paso del vapor generando tensiones. Otros factores que inciden son las vibraciones producidas por las bombas, el flujo de los fluidos, y la posible presencia de flujo bifásico que puede producir golpes de ariete.

Todos estos factores hacen que sea prácticamente imposible mantener estanco el sistema. De ahí que siempre entre algo de aire que se mezcla con el vapor. Por desgracia, en los sistemas que emplean calderas de alta presión e incluso en algunos que usan calderas de media presión, resulta totalmente intolerable

la presencia de dióxido de carbono y de oxígeno en el condensado. Ambas son sustancias corrosivas, que producen daños muy severos en la caldera y en la turbina. En consecuencia se debe incluir en el circuito un elemento llamado "desaireador" cuya misión es eliminar el aire disuelto en el condensado antes de que este retorne a la caldera. Normalmente se suele ubicar este equipo entre las bombas inyectoras de condensado y la caldera, porque las bombas pueden chupar aire por el eje del rotor, debido al desgaste.

### 9.3.2 Aumento de temperatura del vapor (recalentamiento)

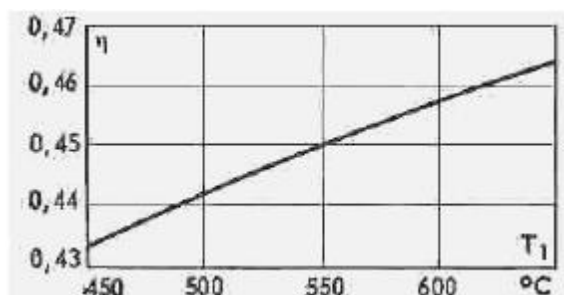


Si en lugar de seguir el ciclo ideal de Rankine tal como se describió en el apartado 9.2 se continúa calentando el vapor a fin de llevarlo hasta la zona de vapor sobrecalentado, la ganancia de superficie encerrada por el ciclo viene representada por la zona rayada del croquis de la izquierda.

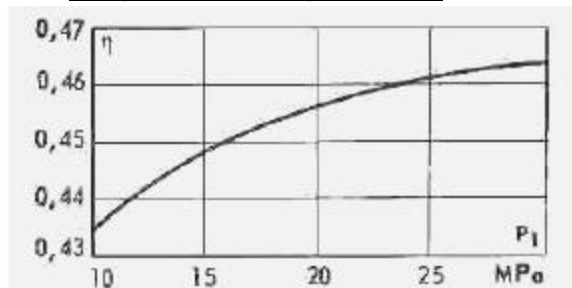
Desde el punto de vista teórico, encontramos justificación en el hecho de que cuanto más alta sea la temperatura del vapor, menor es el gradiente térmico entre este y el horno, y por lo tanto menos irreversible será el proceso.

El límite a la máxima temperatura de recalentamiento viene fijado por la resistencia del material. En la práctica no supera los 580 °C.

El aumento de rendimiento del ciclo de Rankine con recalentamiento se puede visualizar en el gráfico adjunto. Este corresponde a un ciclo cuya presión máxima es de 170 Kg/cm<sup>2</sup> y su temperatura máxima se varía como se indica en el eje de abscisas, descargando contra una presión en el condensador de 0.04 Kg/cm<sup>2</sup>.



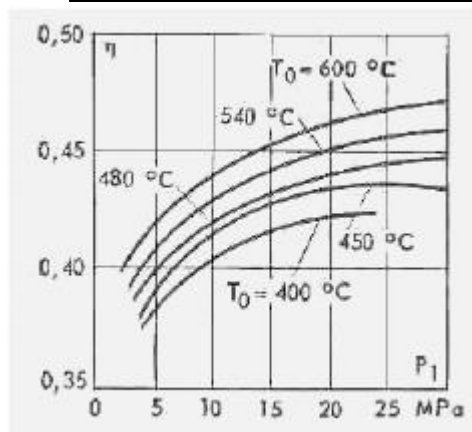
### 9.3.3 Empleo de altas presiones



Al elevarse la presión de la caldera se coloca más arriba el límite superior del ciclo de Rankine y aumenta la superficie encerrada por el ciclo y con ello su rendimiento. La máxima presión de interés práctico es del orden de 340 ata, que es algo más alta que lo usual, ya que en la mayoría de las calderas hiper-críticas (se denomina así a las calderas que operan a presiones mayores a la crítica que es 218 ata) no se superan las 240 ata.

El gráfico nos muestra el efecto de la presión máxima en el rendimiento del ciclo de Rankine para las mismas condiciones que antes.

### 9.3.4 Efecto combinado de altas presiones con recalentamiento



De los dos apartados anteriores se deduce que la alta presión de entrada a la turbina se debe usar combinada con el recalentamiento del vapor para obtener un efecto mayor sobre el rendimiento del ciclo de Rankine.

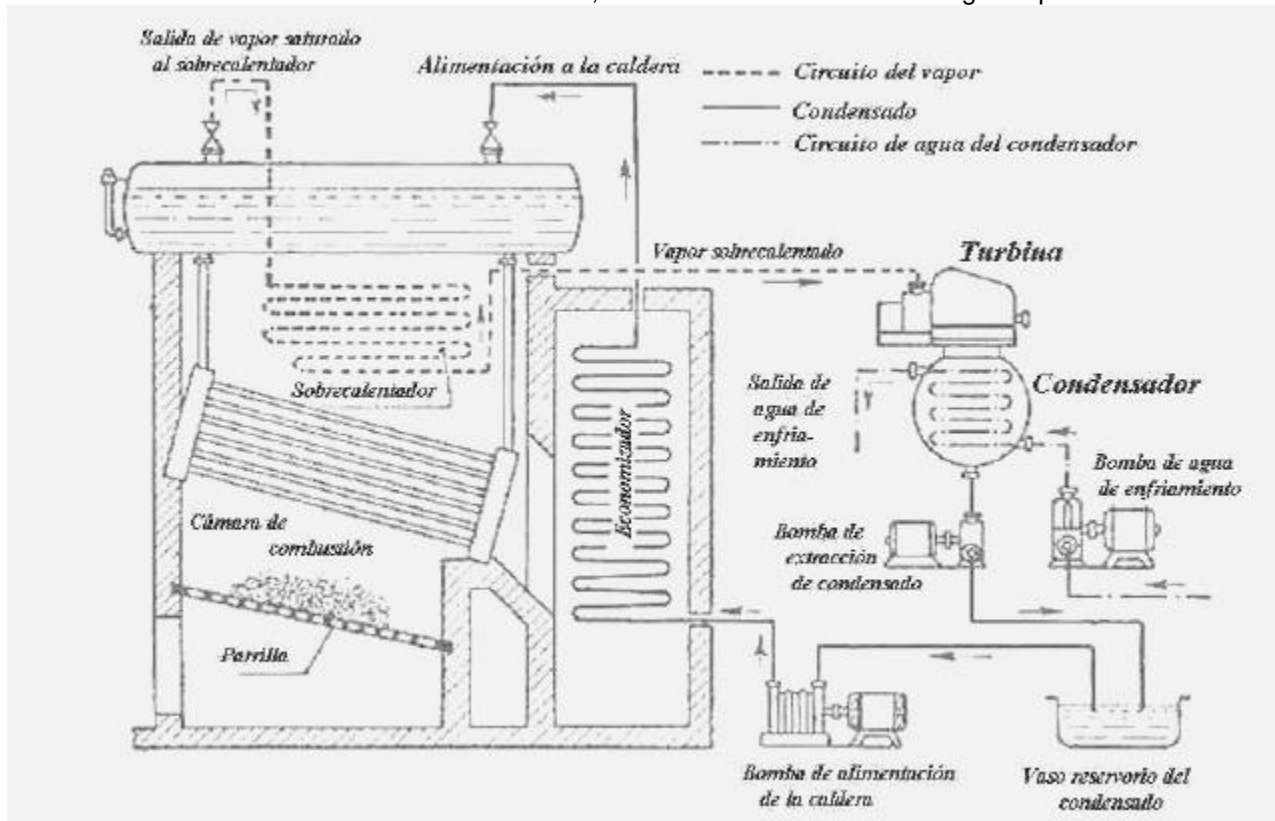
La gráfica que se acompaña muestra el efecto de ambas variables en el rendimiento, para las mismas condiciones que en los apartados anteriores. Las isoterms corresponden a distintas temperaturas de recalentamiento del vapor. Nótese que el máximo rendimiento que se puede obtener por efecto de las modificaciones que hemos introducido hasta ahora produce mejoras importantes, pero en ningún caso se puede superar la barrera del 50%.



### 9.3.5 Precalear el agua a la entrada de la caldera (“economizar”)

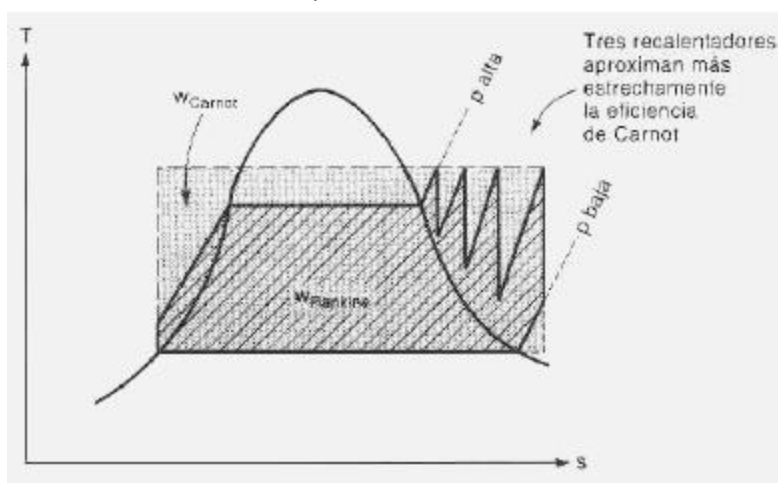
Esta es una medida de ahorro de energía que aprovecha el calor residual de los gases del horno antes de ser enviados a la chimenea, calentando el agua después de haber pasado por la bomba inyectora de alimentación de la caldera. Si bien no tiene efecto sobre el rendimiento térmico del ciclo de Rankine, esta es una medida de ahorro de energía que afecta directamente al rendimiento del sistema porque aumenta la cantidad de calor entregada por el combustible, aprovechando el calor de escape que de otro modo se perdería sin provecho.

A continuación podemos ver en forma esquemática los distintos elementos incorporados en los apartados 9.3.1 a 9.3.4 en el siguiente croquis. En el mismo se representa un horno quemando combustible sólido. El economizador se encuentra a la derecha del horno, en un recinto de circulación de gases previo a la salida.



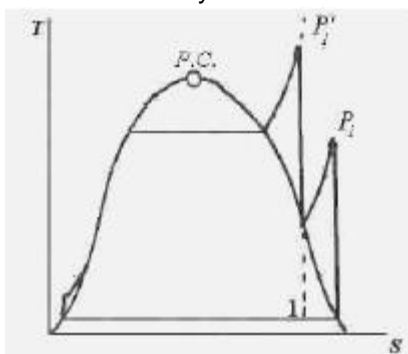
### 9.3.6 Expansión en varias etapas con recalentamiento intermedio

El recalentamiento intermedio consiste en extraer el vapor de la turbina antes de su expansión total y hacerlo recircular por el horno de la caldera, produciendo un aumento adicional de temperatura y presión (y por lo tanto de entalpía) del vapor. Si se recalienta el vapor ¿se obtiene un mejor aprovechamiento del calor del combustible?. Sí, en un aspecto.

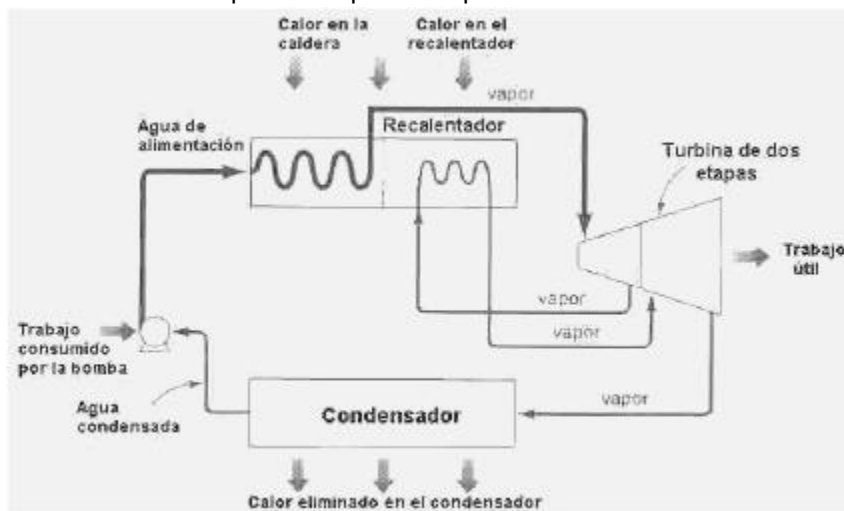


En el croquis se puede apreciar que cuanto mayor sea la cantidad de etapas de recalentamiento, tanto más se aproxima la forma del ciclo de Rankine con recalentamiento a la del ciclo de Carnot. Esto resulta deseable ya que el ciclo de Carnot tiene el mayor rendimiento posible. En la práctica sin embargo al aumentar la cantidad de etapas de recalentamiento también aumenta la complejidad y costo inicial del sistema. Razonando por el absurdo, el máximo rendimiento se alcanzaría con una cantidad infinita de etapas de recalentamiento. Es obvio que esto no es factible.

Existe otra razón que hace deseable usar recalentamiento. La razón principal por la que se hace recalentamiento y mas aún recalentamiento en varias etapas es de práctica operativa de la turbina.

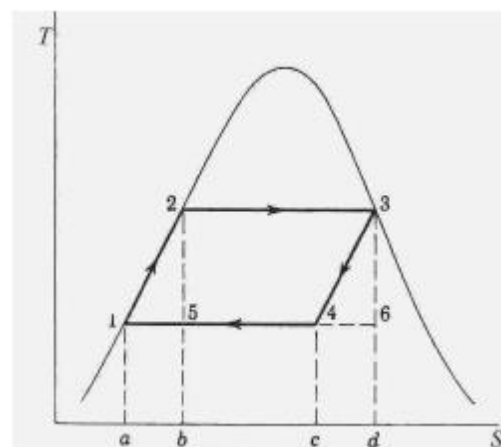


Si se permitiese al vapor expandirse hasta el punto 1 (línea cortada en el croquis) el contenido de líquido sería muy alto (demasiadas gotitas de agua) lo que en la turbina es indeseable, porque perjudicaría la integridad de los álabes por la acción erosiva y disminuiría el rendimiento de la turbina. El croquis de la derecha muestra esquemáticamente la disposición física de una instalación con una sola etapa de recalentamiento.



### 9.3.7 Ciclo regenerativo

Este ciclo se basa en un razonamiento teórico de grandes consecuencias prácticas. Ya sabemos que el ciclo de Rankine irreversible tiene un rendimiento menor que el del ciclo de Carnot. Esto es así por imperio del Segundo Principio de la Termodinámica. Pero si (suponiendo una serie de idealizaciones del ciclo de Rankine) pudiésemos hacer que su rendimiento se aproximase mucho al de Carnot, eliminando o al menos atenuando las irreversibilidades que le son propias, entonces obtendríamos una gran mejora de importancia económica vital. En el ciclo de Rankine real cuando la bomba inyecta condensado líquido a la caldera este se mezcla con el agua que está en su interior en forma espontánea y, por lo tanto, irreversible. Habrá por ello un aumento de entropía y disminución de utilizabilidad de la energía. Ahora pensemos. Si se pudiese construir una turbina con sus álabes huecos de modo que el condensado pudiese fluir por su interior a contracorriente con el vapor y admitiendo la existencia de gradientes infinitesimales de temperatura entre vapor y condensado, de modo que el intercambio de calor fuese reversible, el ciclo resultante sería algo tal como se observa en el siguiente croquis.



El condensado se calentaría reversiblemente en el interior de la turbina según la trayectoria 1-2; por su parte el vapor en la turbina (fluyendo por el espacio entre álabes) se expande pero al ceder calor reversiblemente al condensado disminuiría su entropía según la trayectoria 3-4, y como el calor que cede el vapor lo toma el condensado las trayectorias 1-2 y 3-4 serían paralelas. Por lo tanto el calor recibido por el ciclo será igual al área b-2-3-d y el entregado por el vapor durante la condensación será igual al área a-1-4-c. Por ello el rendimiento del ciclo será, al ser el área a-1-4-c igual al área b-5-6-d:

$$\eta = \frac{\text{área } b-2-3-d - \text{área } b-5-6-d}{\text{área } b-2-3-d} = \text{Rendimiento de Carnot.}$$

Esto nos genera una cierta confusión. En el momento de tratar el Segundo Principio de la Termodinámica establecimos firmemente que el rendimiento del ciclo de Carnot es el máximo posible entre todos los que operan entre las mismas temperaturas extremas. ¿Cómo puede ser que ahora aparezca otro ciclo que tiene un rendimiento igual?.

Lo que ocurre es que al imaginar todas las idealizaciones del ciclo de Rankine reversible que nos conducen a esta sorprendente conclusión no hemos hecho otra cosa que reinventar el ciclo de Carnot, sólo que con otro nombre. En realidad, no es posible construir una turbina con las características descritas y de ser posible igualmente tampoco operaría del modo imaginado. Para empezar el proceso de transferencia de calor es intrínsecamente irreversible porque la transferencia de calor debe vencer resistencias que exigen gradientes de temperatura grandes. Por otra parte, el proceso de transferencia de calor es espontáneo y por lo

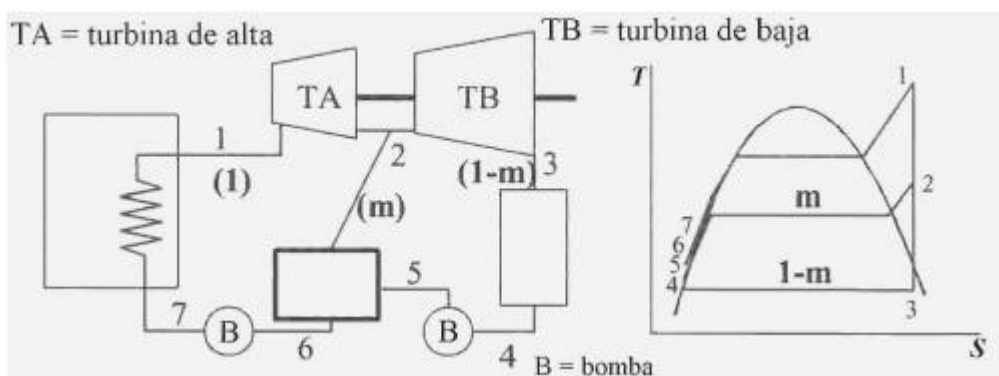
tanto irreversible. De hecho, la irreversibilidad inherente a la transferencia de calor es responsable de la mayor parte de la ineficacia de una planta energética. Por ejemplo la caldera tiene eficiencias del orden del 80%, la turbina normalmente tiene una eficiencia superior al 70%, el generador eléctrico aún mayor, las otras partes mecánicas se comportan de manera similar, pero la eficiencia global de una gran planta energética que se diseña y construye para aprovechar hasta la última caloría va de un 20 a un 50%, siendo comúnmente algo menor del 50%.

Como ya hemos dicho, la gran responsable de este bajo índice de aprovechamiento es la irreversibilidad en el intercambio de calor, de modo que todo esfuerzo tendiente a mejorarlo se debe considerar extremadamente saludable. Lo que se suele hacer en este sentido es “sangrar” el vapor extrayéndolo de la turbina en varias etapas, en cada una de las cuales se usa el vapor vivo recalentado para precalentar el agua condensada que se alimenta la caldera. Usualmente se emplean tres regeneradores o más, y en las instalaciones de gran capacidad son habituales de 5 a 10. El cálculo de la cantidad de vapor sangrada en cada etapa se hace por medio de un balance de energía en cada precalentador, comenzando por el que funciona a mayor presión o sea el primero considerando el orden de las extracciones de vapor en la turbina. Las presiones a las que se hacen las extracciones se eligen de modo que el calentamiento por cada etapa (o sea en cada precalentador) tenga igual incremento de temperatura.

El análisis de un ciclo regenerativo con varios regeneradores es algo complejo, por lo que primero veremos una instalación simplificada en la que se hace una sola extracción de vapor vivo que alimenta a un solo regenerador.

Como ya hemos explicado en el apartado 9.3.1 de este mismo capítulo, los condensadores se dividen en abiertos y cerrados. También se suele distinguir el ciclo regenerativo según que sea de lazo abierto o de lazo cerrado. Ambas opciones tienen ventajas y desventajas. Por lo general y especialmente en instalaciones grandes, se suelen encontrar disposiciones mixtas que usan ambos tipos de condensador, pero ahora vamos a analizar las distintas alternativas que ofrece cada uno de estos diseños.

La siguiente figura muestra el croquis de un ciclo regenerativo con una sola extracción de vapor y un recalentador de tipo abierto o de mezcla.

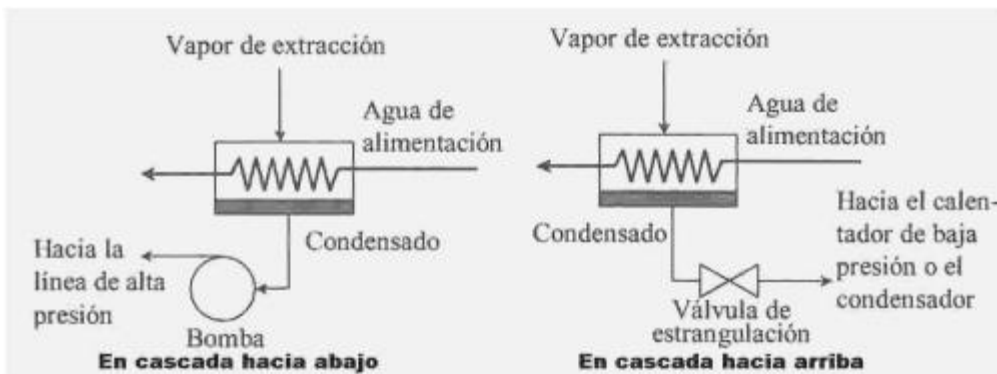


En el croquis se describe una disposición en la que la fracción ( $m$ ) del vapor (por unidad de masa) se extrae de la turbina en la etapa intermedia entre las de baja y alta presión, en tanto que la fracción ( $1-m$ ) sigue el resto del camino, es decir, se expande en la etapa de baja presión. En el condensador abierto se produce la mezcla irreversible del vapor y del condensado, que sale con una condición 6, es tomado por la bomba que eleva su presión hasta el estado 7 y entra a la caldera. La presión operativa del condensador de mezcla suele estar alrededor de 2 a 4 bar (0.02 a 0.04  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ , o sea, de 0.2 a 0.4 KPa). Los regeneradores abiertos presentan las siguientes ventajas respecto a los de tipo cerrado: a) tienen menor costo gracias a su mayor simplicidad; b) mejoran el rendimiento. Las desventajas comparativas son: a) pueden plantear mayor cantidad de problemas operativos; b) requieren dos bombas.

Planteando un balance de energía en el recalentador tenemos, despreciando la influencia de las diferencias de energías cinética y potencial:

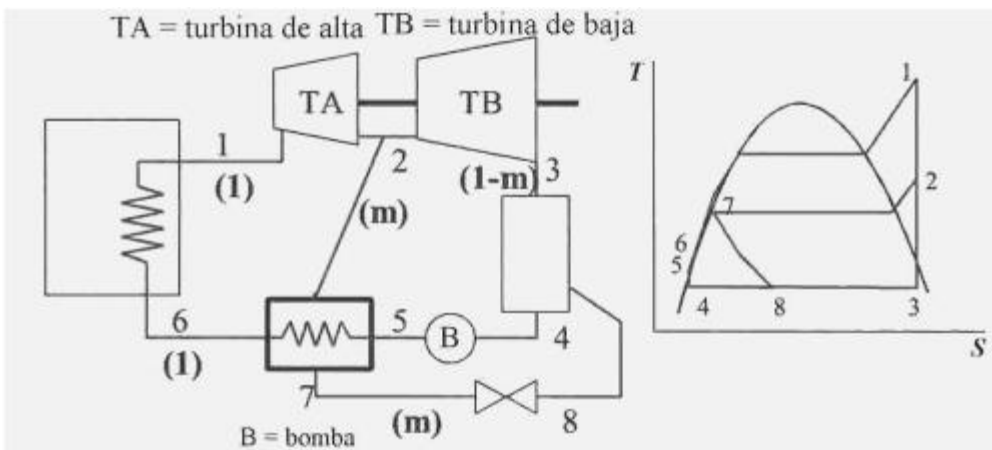
$$m \cdot h_2 + (1 - m)h_5 = 1 \cdot h_6 \quad \text{R} \quad m \cdot h_2 + m \cdot h_5 + h_5 = h_6 \quad \text{R} \quad m(h_2 + h_5) = h_6 - h_5 \quad \text{R} \quad m = \frac{h_6 - h_5}{h_2 + h_5}$$

Los recalentadores o regeneradores de tipo cerrado son, como ya hemos explicado, intercambiadores de calor de casco y tubos, sin mezcla del vapor con el agua fría. En el siguiente croquis vemos la disposición de un regenerador de tipo cerrado mostrando dos formas alternativas de conexión.



Se pueden conectar en cascada hacia arriba o hacia abajo. En la conexión en cascada hacia arriba el condensado que sale del regenerador se envía hacia el regenerador situado aguas arriba, que opera a menor presión, o si es el primero se envía hacia el condensador. Puesto que el condensado sale del regenerador con una presión mayor que el destino, es necesario rebajarla lo que generalmente se hace mediante una válvula reductora.

La siguiente figura muestra el croquis de un ciclo regenerativo con una sola extracción de vapor y un recalentador de tipo cerrado en cascada hacia arriba.



Al igual que antes, la cantidad total de masa que circula es la unidad, y se extrae una fracción ( $m$ ) del vapor de la turbina que se envía en la condición 2 al regenerador, donde intercambia calor con la fracción. ( $1-m$ ) que viene en este caso del condensador porque hay un solo regenerador. Si hubiese mas de uno la situación se complica un poco, como veremos mas adelante donde se analiza en detalle este caso.

En el croquis anterior notamos varias diferencias importantes con el ciclo abierto. En primer lugar, el hecho de que exista una sola bomba lo hace mas económico desde el punto de vista operativo. La bomba de circulación e inyección de condensado está situada de modo de que no tome agua a muy alta temperatura para disminuir la posibilidad de cavitación, que es un fenómeno sumamente perjudicial que se produce cuando la presión de vapor del líquido en la entrada de succión se aproxima mucho a la presión atmosférica. Esto produce la vaporización del líquido en la succión o en el interior de la bomba, causando vibración, ruido, golpeteo y erosión del rotor. En cambio vemos en el croquis del ciclo abierto que la bomba que eleva la presión desde el punto 6 al 7 toma agua a una temperatura peligrosamente alta, lo que la hace mas susceptible a los problemas de cavitación.

Los recalentadores de tipo cerrado presentan las siguientes ventajas: a) como tienen presiones distintas en las purgas de vapor y en la alimentación de condensado, la operación de las trampas de vapor resulta mas aliviada; b) mejoran el rendimiento. Tienen la desventaja comparativa de ser un poco mas caros que los de tipo abierto.

Planteando un balance de energía en el recalentador tenemos, despreciando la influencia de las diferencias de energías cinética y potencial:

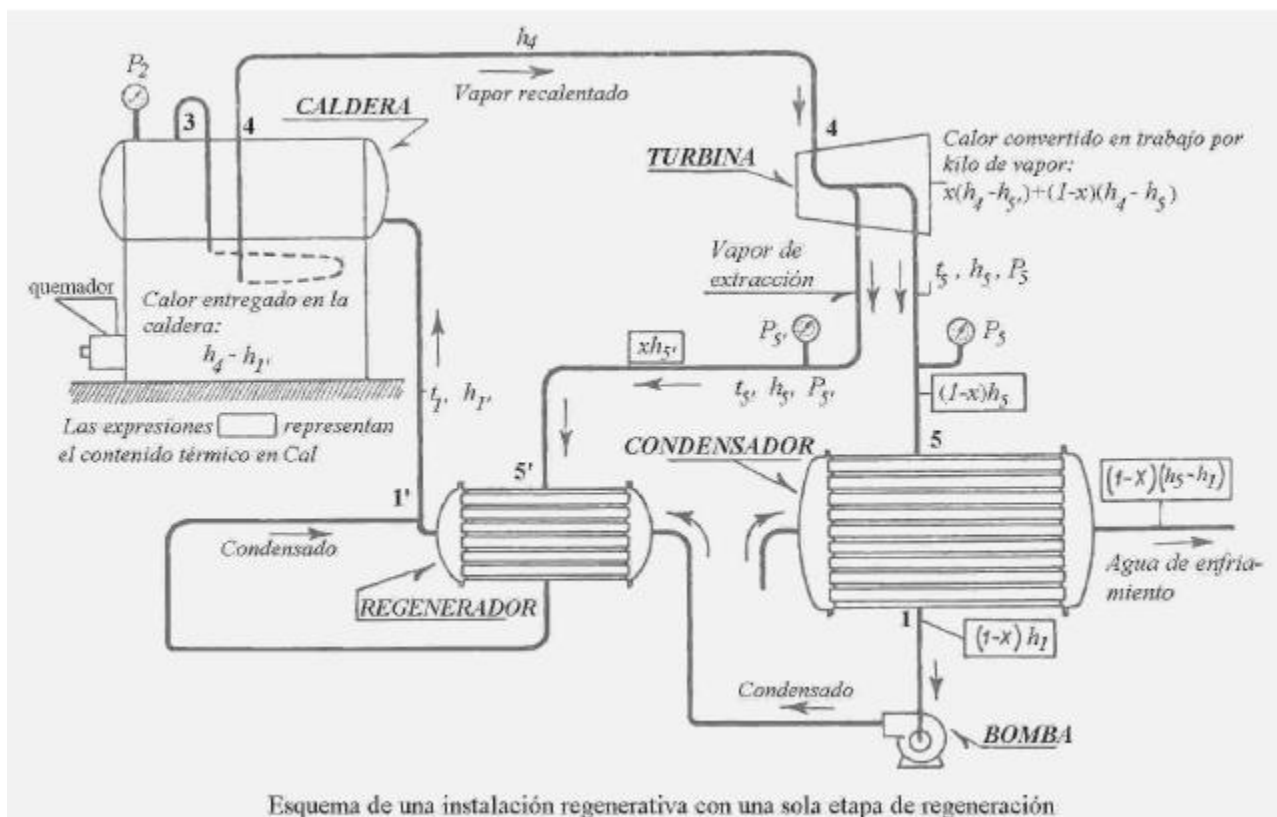
$$m \cdot h_2 + 1 \cdot h_5 = m \cdot h_7 + 1 \cdot h_6 \quad \text{①} \quad m \cdot h_2 + m \cdot h_7 + h_5 - h_6 = 0 \quad \text{②} \quad m(h_2 - h_7) = h_6 - h_5 \quad \text{③}$$

$$\text{③} \quad m = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_7}$$

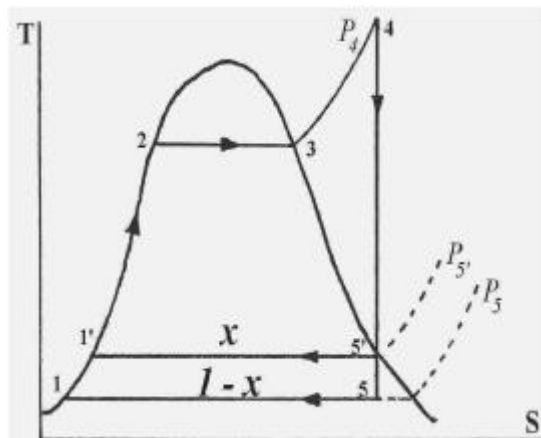
No cabe duda de que la disposición de regeneración por mezcla es mas eficiente que la de superficie. Debido a la resistencia que ofrece la superficie de separación entre el agua y el vapor, el intercambio de calor no es tan eficaz como en el regenerador de mezcla. Esto además se pone de manifiesto en el hecho de que

los regeneradores de mezcla usan menor cantidad de vapor de extracción. Si analizamos las expresiones que se deducen mas arriba para la fracción  $m$  de vapor que se extrae observamos que solo dependen de las entalpías de las corrientes que intervienen en cada caso. Suponiendo que se obtiene el mismo efecto de regeneración en ambos, el ciclo abierto resulta mas eficiente porque la fracción de vapor extraída para el regenerador es mas pequeña, de modo que la fracción  $(1-m)$  que recorre el resto de la turbina es mayor, y por lo tanto produce mas trabajo mecánico. De ello se deduce que, siendo los otros factores iguales, el rendimiento debe ser mayor en el ciclo abierto.

A continuación vemos una instalación simplificada en la que se hace una sola extracción de vapor vivo que alimenta a un solo regenerador.



Note que se ha omitido la bomba inyectora de condensado a la caldera. En efecto, la presión de operación de la caldera es muy superior a la que tiene el condensado que entra, de modo que se debe impulsar con una bomba de alta presión de descarga que no figura en el croquis, para que pueda ingresar. En cambio se ha incluido la bomba que eleva la presión desde  $P_1$  hasta  $P_2$ . Esta es una bomba de circulación.



Se extrae una fracción  $x$  del total del vapor para regenerar el condensado. Este vapor sale a una presión  $P_5$  y con una entalpía  $h_5$ , mientras que el vapor que sale agotado de la turbina tiene una entalpía  $h_5$ , una presión  $P_5$  y una temperatura  $t_5$ . Este pasa por el regenerador calentándose, y adquiere una cantidad de calor  $q_x$ . Esta cantidad es la que cede el vapor que se condensa y luego se mezcla con el condensado.

$$q_x = x(h_{5'} - h_{1'}) = (1-x)(h_{1'} - h_1) \tag{9-7}$$

La disposición que se observa en el croquis corresponde a un lazo cerrado porque el intercambiador es de superficie, pero también corresponde a un lazo abierto porque el vapor condensado se mezcla con el condensado en el punto 1'.

El trabajo cedido a la turbina se puede obtener de las condi-

ciones del vapor y su cantidad.

La corriente  $x$  cede una energía:

$$w_x = x(h_4 - h_{5'})$$

y la corriente  $(1-x)$  cede una energía:

$$w_{1-x} = (1-x)(h_4 - h_5)$$

El trabajo total cedido a la turbina es por lo tanto:

$$w = w_x + w_{1-x} = x(h_4 - h_{5'}) + (1-x)(h_4 - h_5) \quad (9-8)$$

$$w = (h_4 - h_5) + x(h_5 - h_{5'}) = (h_4 - h_5) - x(h_{5'} - h_5) \quad (9-8')$$

El calor cedido en el condensador es:

$$q_c = (1-x)(h_5 - h_1) \quad (9-9)$$

El calor total que entrega la caldera será:

$$q_e = h_4 - h_{1'} \quad (9-10)$$

Por lo tanto el rendimiento del ciclo regenerativo es:

$$\eta_r = \frac{h_4 - h_5 - x(h_{5'} - h_5)}{h_4 - h_{1'}} \quad (9-11)$$

La cantidad de vapor extraído  $x$  se puede obtener fácilmente sabiendo que, de la ecuación (9-7):

$$x(h_{5'} - h_{1'}) = (1-x)(h_{1'} - h_1) \quad \textcircled{R} \quad x(h_{5'} - h_{1'}) = (h_{1'} - h_1) - x(h_{1'} - h_1) \quad \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} \quad x(h_{5'} - h_{1'} + h_{1'} - h_1) = (h_{1'} - h_1) \quad \textcircled{R}$$

$$x = \frac{h_{1'} - h_1}{h_{5'} - h_1} \quad (9-12)$$

Para determinar si es más eficiente que el ciclo no regenerativo, lo compararemos con el rendimiento del ciclo no regenerativo. Este es:

$$\eta = \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_1}$$

Puesto que en ambas expresiones de rendimiento se han despreciado los consumos de trabajo de las bombas, la comparación se hace sobre la misma base. Vamos a intentar demostrar que el rendimiento de un ciclo regenerativo es mayor que el del ciclo normal equivalente. Esta demostración se debe al Sr. Juan Pablo Ruiz.

Para ello compararemos la última expresión con la ecuación (9-11). Si queremos demostrar que el rendimiento del ciclo regenerativo es mayor que el del no regenerativo tendremos que demostrar que:

$$\eta_r > \eta \quad \textcircled{R} \quad \frac{h_4 - h_5 - x(h_{5'} - h_5)}{h_4 - h_{1'}} > \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_1}$$

Reemplazando  $x$  de la ecuación (9-12):

$$x = \frac{h_{1'} - h_1}{h_{5'} - h_1}$$

Resulta:

$$\frac{h_4 - h_5 - \frac{h_{1'} - h_1}{h_{5'} - h_1} (h_{5'} - h_5)}{h_4 - h_{1'}} > \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_1}$$

Reordenando:

$$\frac{(h_4 - h_5) (h_{1'} - h_1) \frac{h_{5'} - h_5}{h_{5'} - h_1}}{h_4 - h_{1'}} > \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_1}$$

Por comodidad usamos los símbolos siguientes.  $h_4 - h_{5'} = A$ ;  $h_{5'} - h_5 = B$ ;  $h_2 - h_{1'} = C$

$$h_{1'} - h_1 = D; \quad h_4 - h_1 = E$$

Además observamos que:  $h_4 - h_{1'} = h_4 - h_1 - (h_{1'} - h_1) = E - D$

$$h_4 - h_5 = h_4 - h_{5'} + h_{5'} - h_5 = A + B$$

Entonces la desigualdad que intentamos probar queda abreviada de la siguiente manera:

$$\frac{A + B}{E - D} > \frac{A + B}{E}$$

Operando:

$$(A+B)E \frac{BDE}{E A} > (A+B)E (A+B)D \textcircled{R} \frac{BDE}{E A} > (A+B)D$$

$$\textcircled{R} \frac{BDE}{E A} < (A+B)D \textcircled{R} \frac{BE}{E A} < A+B \textcircled{R} BE < (E A)(A+B) \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} BE < EA \quad A^2 + EB \quad AB \textcircled{R} A^2 + AB \quad AE < 0 \textcircled{R} A+B < E$$

Por lo tanto, volviendo a la notación anterior tenemos:  $h_4 - h_5 < h_4 - h_1$

Esto es cierto porque:

$$h_4 - h_1 = h_4 - h_5 + h_5 - h_1$$

Por lo tanto queda demostrado que el rendimiento del ciclo regenerativo es mayor que el rendimiento del ciclo no regenerativo, puesto que partiendo de esa hipótesis llegamos a una desigualdad que es correcta.. Veamos una ilustración.

**Ejemplo 9.1 Cálculo del rendimiento regenerativo, comparación con el no regenerativo.**

Refiriéndonos a la figura anterior, supongamos que los datos que le corresponden son los siguientes:

$h_4 = 780$  Kcal/Kg;  $h_5 = 590$  Kcal/Kg;  $h_1 = 26$  Kcal/Kg;  $h_5 = 500$  Kcal/Kg. El regenerador opera en condiciones tales que el agua sale de la mezcla con una temperatura  $t_1' = 100$  °C y una presión  $P_1' = 1$  Kg/cm<sup>2</sup>  $\textcircled{R}$   $h_1' = 100$  Kcal/Kg. Calcule el rendimiento con y sin regeneración.

Solución

La cantidad de vapor extraído  $x$  se obtiene de la ecuación (9-12):  $x = \frac{h_1' h_1}{h_5 h_1} = \frac{100 \cdot 26}{590 \cdot 26} = 0.131$

El rendimiento térmico sin regeneración es:  $\eta = \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_1} = \frac{780 - 590}{780 - 26} = 0.371$

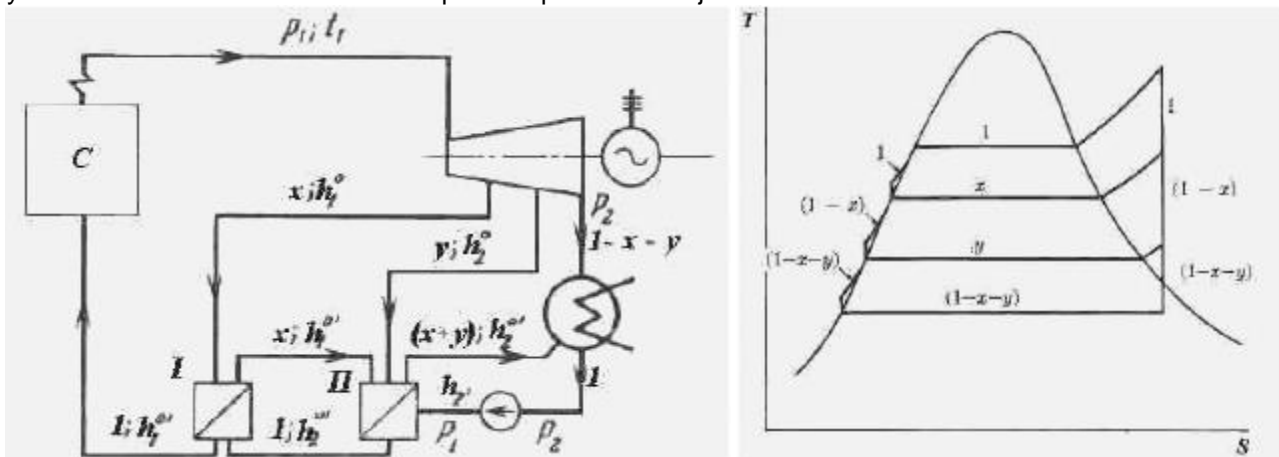
El rendimiento térmico del ciclo regenerativo es (ecuación (9-11)):

$$\eta_r = \frac{h_4 - h_5 - x(h_5 - h_5)}{h_4 - h_1'} = \frac{780 - 500 - 0.131(590 - 500)}{780 - 100} = 0.394$$

El ciclo regenerativo con varias etapas de regeneración se implementa frecuentemente en instalaciones fijas destinadas a la producción de energía eléctrica. Se suelen usar uno o mas regeneradores de tipo cerrado y al menos uno de tipo abierto o de mezcla. La cantidad de regeneradores varía según la potencia de la instalación.

Analicemos ahora una instalación con dos regeneradores. Elegiremos intercambiadores de tipo cerrado, con una disposición parecida a la del caso anterior, lo que se llama disposición en cascada hacia arriba. La disposición en cascada significa que el condensado que sale de cada intercambiador se une al condensado que entra al mismo, en dirección aguas arriba, o sea hacia el condensador. El análisis sigue las mismas reglas que se explicaron en el apartado 3.9 del capítulo 3.

Supongamos tener una instalación como la que se muestra en el croquis. Se ha omitido la bomba inyectora y varias de las bombas de circulación para simplificar el dibujo.



Sale la unidad de masa de vapor de la caldera  $C$  en las condiciones  $P_1$  y  $t_1$ . Pasa a la turbina donde se extrae una fracción  $x$  con una entalpía  $h_1'$ , mas otra fracción  $y$  con una entalpía  $h_2'$ . La fracción  $x$  pasa al regenerador  $I$  donde calienta al condensado que proviene del regenerador  $II$ . El vapor condensado en el regenerador  $I$  se manda también al regenerador  $II$  con una entalpía  $h_1''$  y se mezcla con el condensado produ-

cido por la condensación de la fracción  $y$  del vapor que proviene de la segunda extracción de la turbina. A su vez, del regenerador **II** sale una cantidad de condensado igual a la suma de las fracciones  $(x+y)$  que se junta con el condensado que sale del condensador, en cantidad  $(1-x-y)$ . De tal modo entra la unidad de masa de condensado al regenerador **II**. Por su parte, la fracción de condensado de masa  $(1-x-y)$  se condensa en el condensador, de donde sale impulsado por la bomba que lo toma a la presión  $P_2$  y lo entrega a la presión  $P_1$  y con una entalpía  $h_2'$ . La evolución se puede seguir en el diagrama adjunto. Los cálculos involucran hallar las fracciones  $x$  e  $y$ . Esto no es difícil si se plantea un balance de masa y otro de energía en cada regenerador. En el primero tenemos el balance de energía:

$$x(h_1^\circ - h_1^{\circ'}) = h_1^{\circ'} - h_2^{\circ'} \quad \textcircled{R} \quad x = \frac{h_1^{\circ'} - h_2^{\circ'}}{h_1^\circ - h_1^{\circ'}} \quad (9-13)$$

En el segundo regenerador el balance de energía es:

$$y(h_2^\circ - h_2^{\circ'}) + x(h_1^{\circ'} - h_2^{\circ'}) = h_2^{\circ'} - h_2^{\circ'} \quad \textcircled{R} \quad y = \frac{h_2^{\circ'} - h_2^{\circ'} - x(h_1^{\circ'} - h_2^{\circ'})}{h_2^\circ - h_2^{\circ'}} \quad (9-14)$$

Así tenemos un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, que son las fracciones de vapor  $x$  e  $y$ .

El rendimiento del ciclo regenerativo es:

$$\eta_r = \frac{h_1 - h_2 - x(h_1^\circ - h_2^\circ) - y(h_2^\circ - h_2^{\circ'})}{h_1 - h_1^{\circ'}} \quad (9-15)$$

Por comparación, el rendimiento del ciclo no regenerativo es:

$$\eta = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_2'}$$

Como ya hemos explicado, la decisión sobre la cantidad de etapas de regeneración depende de consideraciones técnicas y económicas. Es importante ver el grado de mejoría en el rendimiento que se obtiene con el uso de dos regeneradores. Para ilustrar esta cuestión veremos el siguiente ejemplo.

### **Ejemplo 9.2 Cálculo del rendimiento de un ciclo regenerativo.**

En una instalación para generar energía eléctrica como la que se observa en el croquis anterior entra vapor a la turbina con una presión  $P_1 = 9000$  KPa ( $92$  Kg/cm<sup>2</sup>) y una temperatura  $t_1 = 540$  °C. La turbina tiene dos extracciones de vapor con regeneradores de superficie dispuestos como en el croquis. Las presiones de las extracciones son:  $P_1^\circ = 500$  KPa ( $5$  Kg/cm<sup>2</sup>) y  $P_2^\circ = 120$  KPa o  $1.22$  Kg/cm<sup>2</sup>. La presión en el condensador es  $4$  KPa o  $0.04$  Kg/cm<sup>2</sup>.

#### Datos

En base a las presiones de las extracciones y asumiendo una expansión isentrópica en la turbina encontramos los siguientes valores de entalpía.

$h_1^\circ = 2730$  kJ/Kg;  $h_1^{\circ'} = 640$  kJ/Kg;  $h_2^\circ = 2487$  kJ/Kg;  $h_2' = 121$  kJ/Kg;  $h_2^{\circ'} = 439$  kJ/Kg. De las condiciones del vapor se tiene:  $h_1 = 3485$  kJ/Kg;  $h_2 = 2043$  kJ/Kg.

#### Solución

Resolviendo el sistema planteado en ambos regeneradores obtenemos:

$$x = 0.0962, y = 0.146. \text{ El rendimiento del ciclo no regenerativo es: } \eta = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_2'} = \frac{1442}{3364} = 0.43$$

$$\text{El rendimiento del ciclo regenerativo es: } \eta_r = \frac{h_1 - h_2 - x(h_1^\circ - h_2^\circ) - y(h_2^\circ - h_2^{\circ'})}{h_1 - h_1^{\circ'}} = \frac{1311}{2845} = 0.461$$

Como vemos, la mejoría es del orden del 3%, que no parece mucho, pero tengamos en cuenta que se trata de una instalación de gran consumo de combustible.

Analizando las ecuaciones (9-11) y (9-15) podemos observar similitudes entre ambas que nos permiten deducir una ecuación general para  $n$  extracciones. Las ecuaciones (9-11) y (9-15) son de la forma siguiente.

$$\eta_r = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{B}_i}{\mathbf{C}} \quad (9-16)$$

En efecto, en ambas ecuaciones el rendimiento se plantea como un cociente, donde se divide por la diferencia de entalpías del vapor que sale de la caldera y el condensado que entra a la caldera, es decir, lo que



hemos simbolizado como **C**. **A** representa la diferencia de entalpías del vapor que ingresa a la turbina (o que sale de la caldera, que es lo mismo) y vapor que sale de la turbina hacia el condensador. Las distintas  $\alpha_i$  son las fracciones de vapor que se extraen de la turbina con destino a los regeneradores, y **B<sub>i</sub>** representa la diferencia de entalpías del vapor de cada fracción que se extrae menos la entalpía del vapor que sale de la turbina hacia el condensador. Nótese que **C** es el mismo independientemente de la cantidad de etapas de regeneración, y lo mismo sucede con **A**. En cambio **B<sub>i</sub>** depende de la cantidad de extracciones, así como de la ubicación física en la turbina de los puntos en los que se hacen las extracciones, que determina la presión y temperatura del vapor, y en consecuencia su entalpía. Llamaremos  $h_i$  a la entalpía del vapor de cada fracción que se extrae y  $h_e$  a la entalpía del vapor ya agotado que sale de la turbina hacia el condensador. Entonces podemos escribir la ecuación (9-16) como sigue.

$$\eta_r = \frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{A} \alpha_i (h_i - h_e)}{\mathbf{C}} \quad (9-16)$$

Si usamos esta expresión para describir la ecuación (9-11) obtenemos:

$$\eta_{r1} = \frac{\sum_{i=1}^1 \mathbf{A} \alpha_i (h_i - h_e)}{\mathbf{C}} = \frac{\mathbf{A} \alpha_1 (h_1 - h_e)}{\mathbf{C}} \quad (*)$$

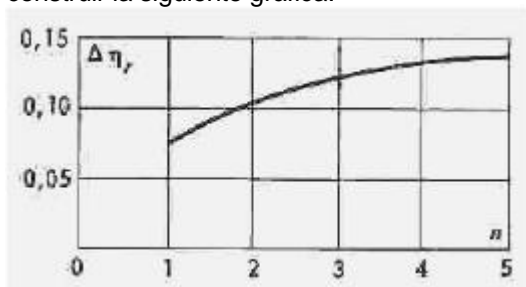
La ecuación (9-15) queda expresada en estos términos.

$$\eta_{r2} = \frac{\sum_{i=1}^2 \mathbf{A} \alpha_i (h_i - h_e)}{\mathbf{C}} = \frac{\mathbf{A} \alpha_1 (h_1 - h_e) + \mathbf{A} \alpha_2 (h_2 - h_e)}{\mathbf{C}} \quad (**)$$

Dado que el rendimiento aumenta con la cantidad de etapas de regeneración, debe ser  $\eta_{r1} < \eta_{r2}$ . La diferencia entre ambos (restando \*\* y \*) constituye la ganancia de rendimiento al pasar de una a dos etapas de regeneración. Es decir:

$$\eta_r = \eta_{r2} - \eta_{r1} = \frac{\mathbf{A} \alpha_2 (h_2 - h_e)}{\mathbf{C}} = \frac{\mathbf{A} \alpha_1 (h_1 - h_e) + \mathbf{A} \alpha_2 (h_2 - h_e) - \mathbf{A} \alpha_1 (h_1 - h_e)}{\mathbf{C}}$$

Es posible encontrar expresiones similares para el incremento de 2 a 3 etapas, para el incremento de 3 a 4 etapas, y así sucesivamente. Asumiendo que la distribución del calentamiento por etapas es uniforme, es decir que la cantidad de calor intercambiada en cada regenerador es la misma en cada caso, podemos construir la siguiente gráfica.

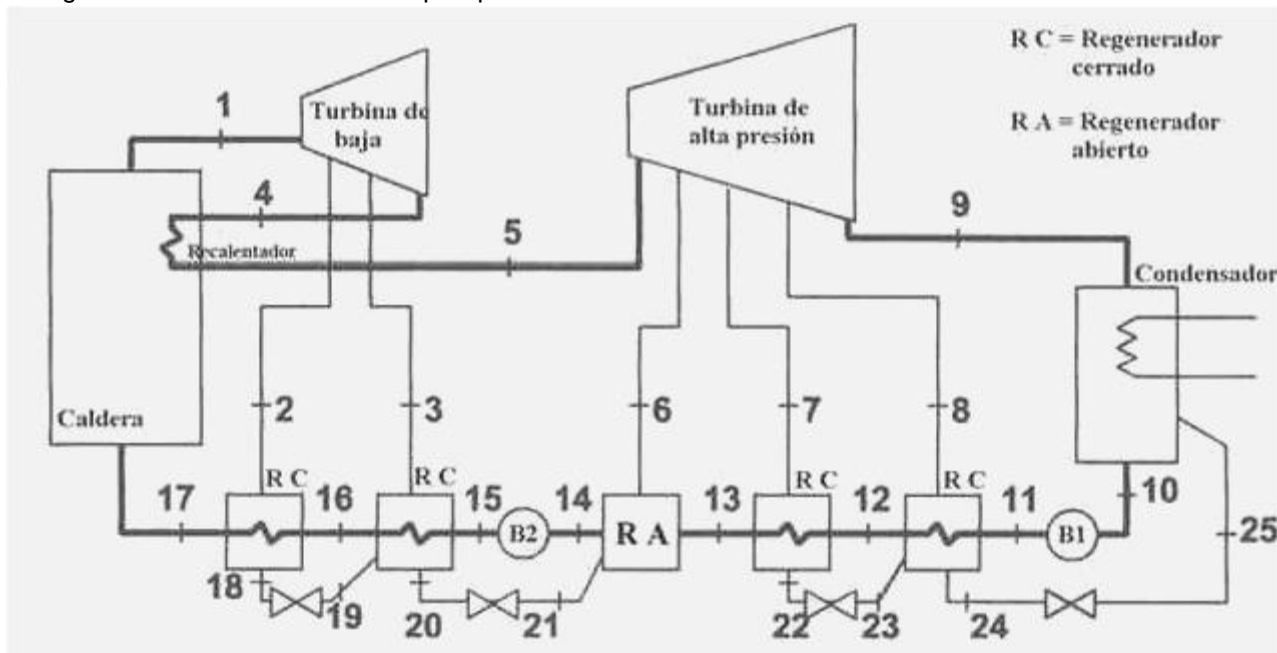


Como se puede observar, la ganancia de rendimiento es importante para la transición de una a dos etapas, algo menor para la transición de dos a tres etapas, y la curva tiende a hacerse horizontal a medida que aumenta el número de etapas. Resulta claro que hay un valor asintótico (es decir, para infinita cantidad de etapas) de modo que a partir de cinco el incremento permanece casi constante y prácticamente igual al valor asintótico. En la construcción de la gráfica se supone, como ya hemos dicho, que la cantidad de calor intercambiada en cada regenerador es igual para todos los escalones. Esto

sin embargo no sucede en la práctica. La elección de las condiciones adecuadas para ubicar cada extracción de vapor depende de un análisis orientado a maximizar el rendimiento térmico del sistema. Debido a que ese análisis es bastante complejo, su descripción detallada excede los límites de este texto. En una síntesis muy apretada, lo que se hace es calcular el rendimiento térmico para distintas temperaturas y presiones de extracción en cada etapa, comparando el resultado obtenido con los demás. Este es por supuesto un trabajo largo y laborioso, que si se encara a mano representa una tarea muy pesada, razón por la cual se usan programas de computadora. La cantidad óptima de etapas de regeneración se debe determinar para cada instalación en función de diversos factores técnicos y económicos. En instalaciones modernas con grandes turbinas puede haber hasta diez etapas. En el siguiente ejemplo se analiza una instalación más compleja.

**Ejemplo 9.3 Cálculo del rendimiento de un ciclo regenerativo.**

Una central de vapor funciona por ciclo de Rankine regenerativo con recalentamiento. Tiene instalados cinco regeneradores de acuerdo al croquis que vemos a continuación.



En la siguiente tabla se resumen los datos conocidos de propiedades termodinámicas de todos los estados representados en el croquis.

Estado	$P$ KPa	$T$ °C	$v$ $m^3/Kg$	$x$	$h$ KJ/Kg	$S$ KJ/(Kg °K)
1	16000	540.0	0.02093		3410.30	6.4481
2	6200	396.3	0.04553		3166.61	6.5130
3	4825	363.6	0.05589		3110.69	6.5327
4	3500	324.5	0.07262		3043.22	6.5586
5	3500	480.0	0.09622		3405.60	7.0990
6	700	280.4	0.35778		3018.56	7.2265
7	145	141.0	1.30451		2754.56	7.3929
8	42	77.0	3.75071	0.978	2588.26	7.5109
9	7	39.0	19.07945	0.922	2384.66	7.6763
10	7	35.0	0.00101		146.57	0.5044
11	700	35.1	0.00101		147.53	0.5052
12	700	75.0	0.00103		314.45	1.0146
13	700	120.0	0.00106		504.10	1.5271
14	700	165.0	0.00111	0.000	697.06	1.9918
15	16000	168.1	0.00110		719.71	2.0047
16	16000	215.0	0.00117		925.58	2.4476
17	16000	260.0	0.00125		1133.90	2.8561
18	6200	277.7	0.00133	0.000	1224.68	3.0468
19	4825	261.7	0.00324	0.049	1224.68	3.0523
20	4825	261.7	0.00128	0.000	1143.28	2.9001
21	700	165.0	0.05980	0.216	1143.28	3.0103
22	145	110.3	0.00105	0.000	462.77	1.4223
23	42	77.0	0.23342	0.061	462.77	1.4405
24	4	7.0	0.00103	0.000	322.34	1.0395
25	4	7.0	0.00103	0.000	322.34	1.0395

Calcular los caudales de las extracciones de turbina  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_6$ ,  $m_7$  y  $m_8$  por cada kg de vapor que pasa por la caldera. Determinar el rendimiento isentrópico de la turbina de alta.

**Solución**

Como ya hemos podido ver en los ejemplos anteriores, el análisis de un ciclo regenerativo se basa en balances de energía para cada uno de los regeneradores. Procedemos a efectuar los balances de energía.

Comenzamos por el primer regenerador cerrado, para la extracción  $m_2$ .

$$m_2 h_2 + h_{16} = m_2 h_{18} + h_{17} \quad \textcircled{R} \quad m_2 = \frac{h_{17} - h_{16}}{h_2 - h_{18}} = 0.1073$$

Balance en el segundo regenerador cerrado, extracción  $m_3$ :

$$m_3 h_3 + m_2 h_{19} + h_{15} = (m_2 + m_3)h_{20} + h_{16} \quad \textcircled{R} \quad m_3 = \frac{h_{16} - h_{15} - m_2(h_{19} - h_{20})}{h_3 - h_{20}} = 0.1002$$

Balance en el regenerador abierto, extracción  $m_6$ :

$$m_6 h_6 + (m_2 + m_3)h_{21} + (1 - m_2 - m_3 - m_6)h_{13} = h_{14} \quad \textcircled{R} \quad m_6 = \frac{h_{14} - h_{13} - (m_2 + m_3)(h_{21} - h_{13})}{h_6 - h_{13}} = 0.0240$$

Balance en el tercer regenerador cerrado, extracción  $m_7$ :

$$m_7 h_7 + (1 - m_2 - m_3 - m_6)h_{12} = m_7 h_{22} + (1 - m_2 - m_3 - m_6)h_{13} \quad \textcircled{R} \quad m_7 = \frac{(1 - m_2 - m_3 - m_6)(h_{13} - h_{12})}{h_7 - h_{22}} = 0.0636$$

Balance en el cuarto (y último) regenerador cerrado, extracción  $m_8$ :

$$m_8 h_8 + m_7 h_{23} + (1 - m_2 - m_3 - m_6)h_{11} = (m_7 + m_8)h_{24} + (1 - m_2 - m_3 - m_6)h_{12} \quad \textcircled{R}$$

$$m_8 = \frac{(1 - m_2 - m_3 - m_6)(h_{12} - h_{11}) - m_7(h_{23} - h_{24})}{h_8 - h_{24}} = 0.0527$$

El rendimiento isentrópico de la turbina de alta se puede calcular como el cociente de la diferencia *real* de entalpías producida en la turbina dividida por la diferencia de entalpías que se produciría si la evolución fuese isentrópica. Es decir:

$$\eta_s = \frac{h_1 - h_4}{h_1 - h_{4s}}$$

Para poderlo calcular hace falta conocer la entalpía  $h_{4s}$  que corresponde a la evolución isentrópica. Se puede obtener con ayuda de las tablas de vapor de agua o del diagrama de Mollier para el vapor. De cualquier modo se obtiene  $h_{4s} = 2978,44$  KJ/Kg. De tal modo el rendimiento isentrópico de la turbina de alta es:

$$\eta_s = \frac{h_1 - h_4}{h_1 - h_{4s}} = \frac{3410.3 - 3043.22}{3410.3 - 2978.44} = 0.85$$

Este valor corresponde a un 85% de modo que es bastante alto.

## 9.4 Cálculos numéricos

Todo sistema de cálculo gráfico se puede adaptar a cálculo numérico lo que, en vista de la existencia de computadores potentes y baratos, es interesante. Generalmente el error de cálculo por inexactitud de las fórmulas es menor que el que se comete en la apreciación de las gráficas.

### 9.4.1 Vapor saturado

Se puede calcular la presión  $P$  que tiene el vapor saturado seco en equilibrio con su líquido a la temperatura  $t$  por la siguiente fórmula:

$$\log_{10}(P) = \frac{1687(t - 100)}{330(t + 230)} \quad (9-17)$$

(Con  $P$  en ata y  $t$  en °C). De esta ecuación se puede obtener  $t$ :

$$t = \frac{168700 + 75900 \cdot \log_{10}(P)}{1687 - 330 \cdot \log_{10}(P)} \quad (9-17')$$

Estas fórmulas dan valores aceptables entre 50 y 250 °C.

El volumen específico se puede obtener de la siguiente fórmula:

$$P \cdot v^{1.0646} = 17608 \quad (9-18)$$

(Con  $P$  en Kg/cm<sup>2</sup> absolutos y  $v$  en m<sup>3</sup>/Kg) La entalpía del vapor saturado seco (Kcal/Kg) referida a 0°C (estado líquido, donde se supone  $h = 0$ ) viene dado por la siguiente fórmula:

$$h = 606.5 + 0.305 t \quad (9-19)$$

(Con  $t$  en °C). Esta fórmula da valores aceptables entre 50 y 270 °C.

La entalpía del vapor húmedo con un título  $x$  se puede calcular de la siguiente fórmula:

$$h = (606.5 + 0.305 \cdot t)x + t(1 - x) \quad (9-20)$$

### 9.4.2 Vapor recalentado

Para el vapor sobrecalentado se puede aplicar la ecuación de Zeuner:

$$P \cdot v = 51 \cdot T - 200 \cdot P^{0.25} \quad (9-21)$$

(Con  $T$  en °K,  $P$  en  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  absolutos y  $v$  en  $\text{m}^3/\text{Kg}$ ).

También la ecuación de Batelli:

$$P(v + 0.016) = 47.1 \cdot T \quad (9-22)$$

(Con  $T$  en °K,  $P$  en  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  absolutos y  $v$  en  $\text{m}^3/\text{Kg}$ ).

La entalpía del vapor sobrecalentado a baja presión se puede calcular con la siguiente ecuación.

$$h = h_0 \left[ \frac{A \cdot P}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2.82}} + P^3 \left\{ \frac{B}{\left(\frac{T}{100}\right)^{1.4}} + \frac{C}{\left(\frac{T}{100}\right)^{31.6}} \right\} \right] \quad (9-23)$$

(Con  $T$  en °K,  $P$  en  $\text{Kg}/\text{m}^2$  absolutos), donde  $h_0$  es la entalpía referida a presión nula, que se puede calcular de la siguiente ecuación:

$$h_0 = \left[ \frac{T}{100} \right] \left[ \frac{T}{100} \right] \left[ \frac{T}{100} \right]$$

donde:

$$A = 0.0082056 \frac{\text{Kcal} \cdot \text{m}^2}{\text{Kg} \cdot \text{Kg}_f}; B = 15326 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} \left\{ \frac{\text{m}^2}{\text{Kg}_f} \right\}; C = 1.1144 \cdot 10^{-4} \left\{ \frac{\text{m}^2}{\text{Kg}_f} \right\}$$

También ver el manual Hütte y "Thermodynamic Property Values of Ordinary Water Substance", IFC Secretariat, Verein Deutscher Ingenieure, March 1967, para otras expresiones más complejas pero más exactas. Alternativamente se pueden usar fórmulas de interpolación basadas en las tablas conocidas de propiedades del vapor de agua, tanto saturado como recalentado. Se recomienda usar las tablas más conocidas, como las de Keenan o las de la ASME. En varios programas se usan fórmulas de interpolación basadas en estas tablas.

#### Ejemplo 9.4 Cálculo del rendimiento de un ciclo por medios numéricos.

Calcular el rendimiento de un ciclo de Rankine ideal operando a presión = 9.52 ata y temperatura = 260 °C. La presión en el condensador es de 0.116 ata y la temperatura del condensado a la salida del mismo es de 49 °C. No hay regeneración ni sobrecalentamiento. Operar gráfica y numéricamente.

##### Solución

a) Gráfica. Del diagrama de Mollier y refiriéndose a la figura del punto 9.2:

$$h_d = 708.3 \text{ Kcal/Kg} \quad h_e = 533.3 \text{ Kcal/Kg} \quad 4 h_d - h_e = 175 \text{ Kcal/Kg}$$

$$h_b = 48.89 \text{ Kcal/Kg} \quad 4 h_d - h_b = 659 \text{ Kcal/Kg}$$

$$\text{El rendimiento es: } \eta = \frac{h_d - h_e}{h_d - h_b} = \frac{175}{659} = 0.266$$

Se desprecia el trabajo de la bomba, porque este es:

$$W_b = \frac{\Delta P}{\rho} = \frac{9.52 - 0.116}{1000} \cdot 10^4 \cdot 1.033 = 97.14 \frac{\text{Kg}_f \cdot \text{m}}{\text{Kg}} = 0.228 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

Estas 0.2 Kcal consumidas por la bomba no significan nada comparadas con las 175 Kcal que produce la turbina, por lo que no influyen en el cálculo del rendimiento.

El rendimiento del ciclo de Carnot equivalente será:

$$\eta_c = \frac{(260 + 273) - (49 + 273)}{260 + 273} = 0.396$$

Como vemos, el rendimiento del ciclo de Carnot equivalente es mayor que el del ciclo de Rankine ideal, que en la práctica es menor aún debido a pérdidas de calor en el sistema, de modo que hay una pérdida de utilizabilidad de la energía bastante considerable, puesto que el rendimiento del ciclo de Carnot equivalente es un 50% mayor.

b) Numéricamente. Debemos calcular las entalpías correspondientes.  $h_d$  se debe calcular a 260 °C y 9.52 ata. Aplicamos las ecuaciones (9-23) y (9-24);  $T/100 = 5.33$ ;  $P = 98342 \text{ Kg}_f/\text{m}^2$  absolutos.

$$h_0 = 474.89 + 45.493(5.33) - 0.45757(5.33) + 8.17 \cdot 10^{-4} (5.33) = 715.2254$$

$$h = 715.2254 \frac{0.0082056 - 98342}{(5.33)^{2.82}} 98342^3 \left[ \frac{15326 \cdot 10^{-6}}{(5.33)^{14}} + \frac{1.1144 \cdot 10^{-6}}{(5.33)^{31.6}} \right] = 707.9$$

Entonces  $h_d = 707.9$  Kcal/Kg. Aplicando la ecuación (9-20) con  $t = 49$  °C y  $x = 0.85$  obtenemos:

$h = (606.5 + 0.305 \cdot t)x + t(1-x) = h_e = 535.6$  Kcal/Kg. Por último,  $h_b = Cp(T_b - T_0) = 49$  Kcal/Kg. Para fines de ingeniería los valores son casi los mismos que en la parte a). En definitiva el rendimiento es:

$$\eta = \frac{h_d - h_e}{h_d - h_b} = 0.261$$

### 9.5 Uso de vapor para calefacción y energía (cogeneración)

Hasta aquí nos hemos ocupado del empleo del vapor para producir energía eléctrica, pero en la industria este suele ser un uso mas bien complementario, ya que la mayor parte del vapor se emplea para calentamiento. Esto se debe a que la mayoría de las instalaciones industriales suelen derivar vapor saturado o ligeramente recalentado al proceso para aprovechar el calor latente de condensación. El calor específico del vapor vivo es del orden de 0.5 Kcal/(Kg °C) mientras que el calor latente es de aproximadamente unas 600 Kcal/Kg. Por eso es conveniente emplear el vapor saturado para calefacción en vez de desperdiciar energía en el condensador de la turbina. El ahorro de energía es considerable en uso mixto (generación y calefacción): alrededor de 1260 Kcal por KW-hora producido en el generador eléctrico que de otro modo habría que gastar en generar vapor para calefacción.

Se pueden plantear dos situaciones extremas, aquella en la que el vapor usado para calefacción es constante, y aquella en la que este varía ampliamente. Entre ambas hay una gran variedad de situaciones que se aproximan mas o menos a la realidad. La primera no plantea dificultades, ya que el consumo de vapor usado para generar electricidad y para calefacción permanece constante.

En cambio cuando la demanda de vapor para calefacción es muy variable, lo normal no es usar para calefacción el vapor que sale de la turbina, porque esto significaría que cualquier cambio en la demanda de vapor de calefacción influiría en la marcha de la turbina. Las turbinas son equipos que deben funcionar en condiciones constantes, de modo que lo que se suele hacer es comprar una caldera de capacidad mas que suficiente como para alimentar a la turbina, y el exceso de vapor producido se aplica a calefacción. El inconveniente con una disposición de este tipo es que no es muy económica, porque como la caldera debe poder satisfacer las demandas del sistema en condiciones de alto consumo de vapor de calefacción, cuando este baja existe una capacidad ociosa o bien un desperdicio de vapor que se debe desechar.

Para resolver los problemas que plantea una demanda variable de vapor de calefacción existen varias alternativas. Una de ellas consiste en instalar dos calderas, una para generar vapor de alta presión destinado a producir energía eléctrica y otra de baja presión para generar vapor de proceso, puesto que la presión de operación de las turbinas es casi siempre mayor de 25 ata mientras que el vapor de calefacción se suele transportar y entregar a unas 1.5 ata. Lógicamente, una instalación de dos calderas tiene la ventaja de ser más versátil.

Por lo general la operación de la caldera de baja presión es mas cara y resulta antieconómica si se la compara con la de alta presión. Es el precio que hay que pagar por el lujo de tener una instalación más flexible. El siguiente ejemplo ilustra este hecho.

#### Ejemplo 9.5 Cálculo del desempeño de dos calderas de vapor.

Supongamos que tenemos una caldera de baja presión operando a 3 Kg/cm<sup>2</sup> y entregando vapor de baja a 3 Kg/cm<sup>2</sup> y 133 °C. La caldera funciona con carbón cuyo poder calorífico es de 7500 Kcal/Kg con un rendimiento del 80%. El condensado entra a la caldera a 70 °C y el vapor se usa para calefacción a 100 °C. La diferencia de temperatura entre 100 y 70 °C se atribuye a pérdidas de calor, por enfriamiento en tránsito desde la planta a la caldera. Comparar la economía de esta caldera con otra que opera a 40 Kg/cm<sup>2</sup> y 400 °C para un proceso que requiere una cantidad de calor del orden de 10,000,000 de Kcal/hora.

#### Solución

Siendo el calor latente del vapor en las condiciones de baja presión del orden de 550 Kcal/Kg, se necesitan: 10,000,000/550 = 18180 Kg/hora de vapor de baja presión. El combustible consumido para producir esta cantidad de vapor se puede calcular pensando que debe proporcionar el calor suficiente para calentar el agua desde 70 hasta 100 °C, y luego para evaporar el agua, de modo que la cantidad de calor es:

$$Q = m(100 - 70) + m\lambda = m(100 - 70 + \lambda) = 18180(100 - 70 + 550) = 10545400 \text{ Kcal}$$

El peso de combustible necesario será:

$$P = \frac{Q}{\eta \cdot PC} = \frac{10545400}{0.8 \cdot 7500} = 1760 \frac{\text{Kg de carbón}}{\text{hora}}$$

En cambio en la caldera de alta presión el vapor tendría un calor latente mayor, del orden de 660 Kcal/Kg, de modo que la cantidad de vapor necesario para el mismo servicio sería:  $10,000,000/660 = 15150$  Kg/hora de vapor de alta presión.

El calor requerido en la caldera es ahora:

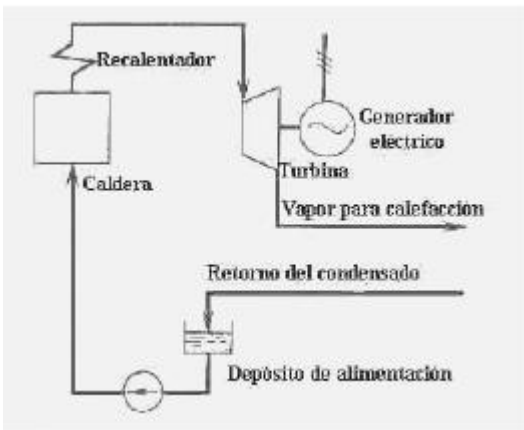
$$Q = m(100 - 70) + m\lambda = m(100 - 70 + \lambda) = 15150(100 - 70 + 660) = 10453500 \text{ Kcal}$$

Entonces, el combustible requerido es:

$$P = \frac{Q}{\eta \cdot PC} = \frac{10453500}{0.8 \cdot 7500} = 1740 \frac{\text{Kg de carbón}}{\text{hora}}$$

Este parece un ahorro modesto, pero tengamos en cuenta que la caldera de alta presión también produce energía eléctrica, con una potencia del orden de 2000 KW. Esto se puede considerar ganancia neta. De todos modos, queda claro que aún sin producción de energía la caldera de alta presión es más económica.

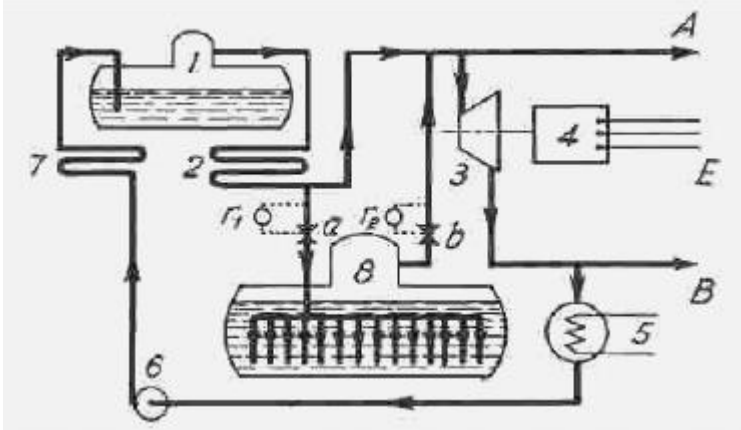
Si se adquiere la energía eléctrica y se instala una sola caldera de vapor de calefacción, el costo tanto inicial como de operación son menores, pero el costo total de la energía puede ser mayor, dependiendo de varios factores. Además, la dependencia del suministro externo subordina la producción a la disponibilidad de energía y confiabilidad del proveedor. En la actualidad, muchas empresas producen una parte de la energía que consumen.



Como ya dijimos, la alternativa a tener que comprar la electricidad o tener dos calderas es instalar una caldera de alta presión de uso mixto (energía y calefacción) en la que se puede optar por dos variantes. Una es la caldera de contrapresión. En este tipo de instalación, que vemos en el croquis de la izquierda, la turbina no descarga vapor húmedo sino recalentado, no previendo extracciones o sangrados de vapor de la turbina para derivarlo a proceso, sino que todo el vapor que sale de la turbina está disponible como vapor de calefacción. La turbina descarga vapor recalentado para contrarrestar las pérdidas de calor inevitables durante el transporte. La denominación "caldera de contrapresión" viene de que el vapor sale a una presión mayor que la del vapor agotado cuando hay un condensador. Este vapor se puede rebajar para ajustarlo a los requerimientos de uso. Como ya hemos explicado,

esta disposición es poco flexible porque una variación en la demanda de vapor de proceso obligaría a variar la producción de electricidad y viceversa. Esto no es tolerable por las serias dificultades de control que plantea, lo que obliga a instalar acumuladores de vapor para absorber las variaciones, que encarecen la instalación y ocupan bastante espacio. Otra objeción que se plantea a esta disposición es que al operar la turbina a una presión mayor que la del condensador disminuye el rendimiento térmico del ciclo. Véase el apartado 9.3.1 para una discusión sobre la influencia de la presión de descarga de la turbina sobre el rendimiento.

Una alternativa mejor consiste en derivar una parte del vapor producido por la caldera a la generación de energía, dedicando el resto a la calefacción en planta. Las dificultades planteadas por la demanda variable se resuelven con un acumulador de vapor. El siguiente esquema muestra una instalación de este tipo.



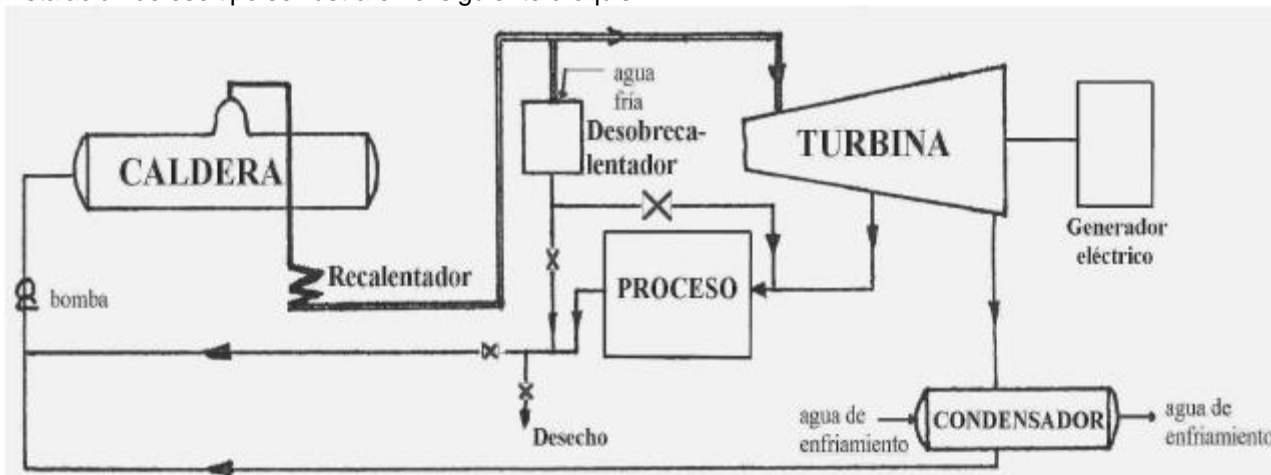
Los detalles del croquis son los siguientes.

1 caldera ; 2 recalentador; 3 turbina; 4 generador eléctrico; 5 condensador; 6 bomba inyectora de agua a la caldera; 7 economizador; 8 acumulador de vapor. *A* vapor de alta para calefacción. *B* vapor de baja saturado para calefacción.  $r_1$  y  $r_2$  son registradores que accionan las válvulas *a* y *b* destinadas a controlar tanto la presión como el flujo de vapor hacia y desde el acumulador de vapor.

El acumulador de vapor es un equipo destinado a almacenar el vapor en exceso que se produce durante los períodos de baja demanda de vapor de calefacción en planta,

para liberarlo durante los períodos de alta demanda. Es una estructura de acumulación; estas ya fueron tratadas en el apartado 1.10.1 del capítulo 1. El sistema está comandado por los medidores de presión (no

indicados en el croquis) que cuando detectan una disminución de presión en las tuberías *A* o *B* accionan las válvulas para liberar el vapor acumulado en el equipo  $\delta$ . Igualmente, la disminución de la cantidad o presión del vapor en la turbina 3 produce la liberación del vapor contenido en el acumulador. Existen dos tipos de acumuladores, como veremos mas adelante. En el croquis de arriba se representa un acumulador Ruths. Otra variante que podemos encontrar en las instalaciones industriales de uso mixto (generación de energía eléctrica y calefacción) es la caldera de condensación con extracción. Es básicamente el sistema clásico de caldera-turbina-condensador sangrando vapor de media o baja presión que se destina a calefacción. Una instalación de ese tipo se ilustra en el siguiente croquis.



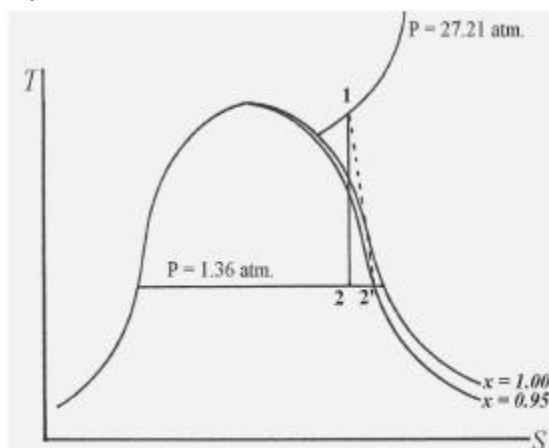
Si del lado de la demanda de vapor de baja para calefacción hay fluctuaciones es preferible intercalar entre la línea de suministro de vapor de alta y la línea de baja un desobrecalentador. Es una válvula reductora dotada de un enfriador-saturador a spray de agua que no se detalla en el croquis, cuya función es producir una expansión isentálpica donde se convierte energía de presión en energía térmica que se emplea en generar mas vapor proveniente del agua agregada. En definitiva, el desobrecalentador tiene algunas funciones de un acumulador de vapor, pero no tiene la inercia de masa del acumulador de vapor ante variaciones bruscas o grandes de la demanda. Si se producen este tipo de variaciones en la demanda de vapor de proceso destinado a calefacción, la solución mas satisfactoria probablemente sea instalar un acumulador de vapor.

### **Ejemplo 9.6 Cálculo de los parámetros operativos de una central de uso mixto.**

Una fábrica emplea 2268 Kg/hr de vapor de agua saturado seco a 1.36 ata para calefacción en planta. Hay una idea para generar energía aumentando la presión de trabajo de la caldera de 1.36 a 28.21 ata expandiendo el vapor desde 28.21 ata hasta 1.36 ata en una turbina. El condensado entra a la caldera bajo presión a 109 °C. Calcular: a) la temperatura de sobrecalentamiento necesaria para asegurar el suministro de vapor con un título mínimo de 95% en el escape de la turbina destinado a calefacción; b) la potencia entregada por la turbina si su rendimiento isentrópico es 64% y su rendimiento mecánico es 92%; c) el calor adicional necesario en Kcal por KW-hora y su consumo adicional requerido para la generación de potencia extra.

#### **Solución**

a) El punto **2'** se determina en la intersección de la curva de título  $x = 0.95$  y la curva de  $P = 1.36$  ata y de él obtenemos  $H_{2'} = 615.6$  Kcal/Kg.



La trayectoria **1 a 2'** en línea cortada representa la evolución real de expansión que tiene lugar en la turbina que por supuesto no es isentrópica; la evolución teórica isentrópica es la **1 a 2**.

El ángulo formado por ambas trayectorias es  $\alpha$ .

El rendimiento isentrópico de la turbina se define por la siguiente relación, deducida en el apartado **5.14.5**.

$$\eta_s = \frac{\text{trabajo ideal producido}}{\text{energía real consumida}} = \frac{H_1 - H_{2'}}{H_1 - H_2} = \frac{1}{\cos \alpha} \quad (9-25)$$

$$4 H_1 - H_2 = 0.64(H_1 - H_2) \quad \text{⑧} \quad H_1(1 - 0.64) + 0.64H_2 = H_2 \quad \text{⑨} \quad (*)$$

$$\text{⑩} \quad 0.36H_1 + 0.64H_2 = 615.6$$

No conocemos  $H_1$  ni  $H_2$  pero sabemos que en el diagrama de Mollier el punto **1** está sobre la isobara de  $P = 28.21$  ata y el punto **2** está sobre la isobara de  $P = 1.36$  ata y que se debe cumplir la ecuación (\*) de modo que es fácil determinar gráficamente los puntos recordando que en el diagrama de Mollier el ángulo  $\alpha$  es el determinado por las líneas **1 a 2** y **1 a 2'**. Entonces (comprobarlo) gráficamente obtenemos  $H_1 = 699$  Kcal/Kg y  $H_2 = 569.4$  Kcal/Kg, también  $T_1 = 271$  °C.

- b) El calor por unidad de tiempo suministrado a la planta cuando no había generación de electricidad depende de la entalpía del vapor saturado seco a 1.36 ata que es 642.2 Kcal/Kg.

$$q_1 = 2268 \frac{\text{Kg}}{\text{hora}} (642.2 - 109) \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg hora}} = 1209600 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}}$$

Pero a partir de ahora se producirá electricidad y la entalpía de salida del vapor es  $H_2' = 615.6$  Kcal/Kg y se requerirá una cantidad de vapor que simbolizamos con la letra **P**.

$$q_1 = \mathbf{P}(615.6 - 109) \quad \text{⑪} \quad \mathbf{P} = \frac{1209600}{615.6 - 109} = 2387 \frac{\text{Kg}}{\text{hora}}$$

La potencia ideal realizada por la turbina es:

$$W = \mathbf{P}(H_1 - H_2) \quad \text{⑫} \quad W = 2387(699 - 569.4)0.64 = 197750 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}}$$

También se puede calcular de la siguiente manera:

$$W = \mathbf{P}(H_1 - H_2') = 2387(699 - 615.6) = 199076 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}}$$

Puesto que se pueden haber cometido errores de apreciación en el cálculo gráfico tomamos un promedio de ambos valores. Pero hay un rendimiento mecánico de 0.92 lo que origina una pérdida de potencia en la transmisión de modo que el trabajo entregado al generador eléctrico es un 8% menor al ideal. La potencia real será:

$$W = 198413 \cdot 0.92 = 182540 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}} = 212 \text{ KW}$$

- c) El calor por unidad de tiempo necesario cuando la caldera opera en uso mixto es:

$$q_1' = \mathbf{P}(H_1 - H_2) = 2387(699 - 109) = 1408330 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}}$$

$$\text{En consecuencia: } 1408330 - 1209600 = 198730 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}} \quad \text{⑬} \quad \frac{198730}{212} = 937 \frac{\text{Kcal}}{\text{KW} \cdot \text{hora}}$$

Si se estima que la caldera tiene una eficiencia en el uso del calor del 80% el consumo extra de energía será:  $\frac{198730}{0.8} = 248412 \frac{\text{Kcal}}{\text{hora}}$

Suponiendo un poder calorífico del combustible de 10000  $\frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$  este se consume a razón de 24.84 Kg

de combustible por hora y por KW-hora, de modo que el exceso resulta:

$$\frac{937}{198730 \cdot 0.8} = 0.117 \frac{\text{Kg de combustible}}{\text{KW} \cdot \text{hora}}$$

### 9.5.1 Acumuladores de vapor

Existen dos clases de acumuladores de vapor. Los acumuladores de tipo gasómetro y los de borboteo, también llamados acumuladores Ruths. En los del primer tipo el vapor se almacena en un simple tanque aislado térmicamente, como si fuese un gas. En los del tipo Ruths se acumula el vapor en un tanque mas pequeño, bien aislado térmicamente y que se parece en su forma al cuerpo principal de una caldera convencional ya que tiene un domo colector de vapor en su parte superior. Contiene una cierta masa de agua en la que burbujea el vapor, a menudo ayudando la mezcla con pequeños eyectores de modo que hay un equilibrio entre el vapor y el agua a la temperatura y presión de operación.

El acumulador Ruths tiene la ventaja de que se puede usar el equipo como convertidor de vapor de alta en vapor de baja, ya que si se alimenta con vapor de alta presión y alta temperatura se obtiene al mezclarlo con agua en distintas proporciones grandes cantidades de vapor de menor presión y temperatura. En otras palabras, el acumulador de Ruths mezcla agua con un poco de vapor de alta entalpía (inútil para calefacción) dando como resultado mucho vapor de baja entalpía utilizable para calefacción.



Analizaremos primero el proceso de carga de un acumulador Ruths. Supongamos que tenemos una masa total de agua y vapor en equilibrio  $m_1$  en el acumulador a una temperatura y presión  $t_1, P_1$ . Se carga el acumulador, entrando una masa de vapor de agua  $m_2$  a presión y temperatura  $P_2, t_2$ . Este vapor puede ser saturado seco, saturado húmedo o recalentado, según su origen. Como consecuencia de la mezcla irreversible, se obtiene una masa total  $(m_1 + m_2)$  de agua y vapor en equilibrio cuya condición final es  $P_m, t_m$ . Sabemos que la presión aumenta porque el volumen es constante y se aumenta la masa del contenido por la inyección del vapor. Por lo tanto, también es de esperar que aumente la temperatura.

En el proceso de descarga, se invierte el flujo de modo que partimos de una masa total  $(m_1 + m_2)$  de agua y vapor en equilibrio a la presión y temperatura  $P_m, t_m$ . Se descarga una masa de vapor saturado seco  $m_2$  a esa misma presión y temperatura, ya que se encuentra en equilibrio con el agua líquida. La masa contenida en el acumulador desciende al valor  $m_1$  y la presión y la temperatura disminuyen a los valores  $P_1$  y  $t_1$ .

El proceso de carga y descarga son procesos de flujo transitorio tanto de masa como de energía, y por ello habrá que analizarlos con la ayuda del Primer Principio de la Termodinámica para sistemas abiertos en régimen transitorio. Por otra parte, se trata de procesos adiabáticos a volumen constante.

#### Análisis de la carga del acumulador

Puesto que se trata de un proceso con fronteras rígidas, adiabático y donde sólo entra fluido al sistema, nos encontramos ante el caso estudiado en el apartado 3.10.4 del capítulo 3. Como se dedujo en ese punto, la ecuación del Primer Principio de la Termodinámica se puede expresar de la siguiente manera.

$$M_2 \cdot u_2 - M_1 \cdot u_1 = m_e (h + Ep + Ec) \quad (3-33^b)$$

Despreciando las contribuciones de las energías cinética y potencial y reemplazando las masas de acuerdo a lo estipulado mas arriba, esta ecuación se puede escribir de la siguiente forma.

$$(m_1 + m_2) \cdot u_m - m_1 \cdot u_1 = m_2 \cdot h_2$$

¿De qué manera nos puede servir esta relación para calcular, dimensionar y controlar la operación de un acumulador de vapor?. Esto depende del propósito para el cual se usa. Podemos distinguir dos clases de problemas relativos a la carga de los acumuladores de vapor.

- Una clase de problemas es aquella en la que se conoce la masa de vapor  $m_2$  que entra o se descarga. También se conocen las presiones  $P_1, P_2$  y  $P_m$ , teniendo que calcular el volumen requerido del acumulador para esas condiciones de operación.
- Otra clase es aquella en la que se conocen las presiones  $P_1, P_2$  y  $P_m$ , así como el volumen del acumulador, y hay que calcular la masa de vapor  $m_2$ .

En problemas de la primera clase, si el vapor que ingresa al acumulador está recalentado se debe conocer su presión (que es dato) y adicionalmente su temperatura  $t_2$ . La incógnita es la masa de agua antes de la carga, es decir,  $m_1$ . Reordenando la ecuación anterior tenemos:

$$m_1 \cdot u_m + m_2 \cdot u_m - m_1 \cdot u_1 = m_2 \cdot h_2 \quad (\text{R}) \quad m_1 (u_m - u_1) + m_2 \cdot u_m = m_2 \cdot h_2 \quad (\text{R})$$

$$m_1 = m_2 \frac{h_2 - u_m}{u_m - u_1}$$

Puesto que las condiciones inicial y final del acumulador corresponden a estados de saturación, bastará conocer las presiones  $P_1$  y  $P_m$  para determinar los valores de  $u_m$  y de  $u_1$ . En cuanto a  $h_2$  se puede determinar si se conoce la presión y temperatura del vapor que se ingresa al acumulador. Una vez calculada la masa  $m_1$  de agua antes de la carga se puede determinar el volumen a partir de la densidad del agua, y al resultado se le suma un 10% en concepto de espacio de vapor.

En los problemas de la segunda clase se debe calcular la masa de vapor que se necesita para elevar la presión desde  $P_1$  hasta  $P_m$ . Reordenando la ecuación anterior tenemos:

$$m_2 = m_1 \frac{u_m - u_1}{h_2 - u_m} \quad (9-26)$$

La principal objeción que se puede hacer al enfoque riguroso que acabamos de exponer es que se requiere conocer la energía interna del líquido en al menos dos condiciones distintas. Pero la energía interna no es una propiedad que se encuentre frecuentemente tabulada. Esto nos obliga a recurrir a un enfoque aproximado.

El acumulador de borboteo se puede analizar como un proceso de mezcla en sistemas cerrados tal como explicamos en el capítulo 4, apartado 4.5.1. Si bien el sistema es abierto, se puede imaginar como un sistema cerrado aplicando el mismo procedimiento que se explica en el apartado 3.10.5, donde analizamos una situación parecida a la que se da en un acumulador de borboteo. La principal diferencia con el acumulador de vapor consiste en que en el caso del apartado 3.10.5 teníamos un tacho abierto a la atmósfera y en el caso del acumulador de vapor tenemos un tacho cerrado. Es decir, la evolución del apartado 3.10.5 es a presión constante, en tanto que el acumulador sufre una evolución a volumen constante.

Imaginemos entonces que tenemos una masa total  $m_1$  de agua y vapor en equilibrio en el acumulador a una temperatura y presión  $t_1, P_1$ . Se introduce una masa  $m_2$  de vapor a presión y temperatura  $P_2, t_2$ . Como consecuencia de la mezcla irreversible, se obtiene una masa total  $(m_1 + m_2)$  de agua y vapor en equilibrio cuya condición final es  $P_m, t_m$ . Sabemos que la presión aumenta, porque el volumen es constante y se aumenta la masa del contenido por la inyección de vapor. Por lo tanto, también es de esperar que aumente la temperatura.

Por otra parte, también del Primer Principio para sistemas cerrados:

$$\delta Q = dH - V dP = 0 \quad \text{Ⓡ} \quad dH = V dP \quad \text{Ⓡ} \quad \Delta H = \int V dP = V \Delta P$$

Esto nos dice que la variación de entalpía se debe exclusivamente al trabajo de compresión en el sistema. Puesto que la presión aumenta, es obvio que la entalpía también aumenta. Planteando un balance de entalpía en un sistema cerrado tenemos:

$$m_1 h_1 + m_2 h_2 = (m_1 + m_2) h_m + V \Delta P \quad \text{Ⓡ} \quad h_m = \frac{m_1 h_1 + m_2 h_2 - V \Delta P}{m_1 + m_2}$$

Una vez calculada la entalpía  $h_m$  y teniendo la presión  $P_m$  se puede calcular la temperatura. En cambio el cálculo de la masa  $m_2$  requiere un método iterativo.

La variación de presión es esencialmente igual a la diferencia  $(P_m - P_1)$  de modo que:

$$h_m = \frac{m_1 h_1 + m_2 h_2 - V(P_m - P_1)}{m_1 + m_2} \quad (9-27)$$

El problema también se puede analizar de otro modo que, aunque aproximado, es más simple. Si despreciamos el trabajo que hace el vapor sobre el sistema al entrar al mismo, entonces el proceso se puede considerar esencialmente isentálpico. Esto parece razonable si se tiene en cuenta que la energía requerida para el ingreso del vapor al acumulador se conserva, ya que en definitiva vuelve al vapor durante la descarga del acumulador. Por lo tanto:

$$m_1 h_1 + m_2 h_2 = (m_1 + m_2) h_m \quad \text{Ⓡ} \quad h_m = \frac{m_1 h_1 + m_2 h_2}{m_1 + m_2}$$

Conocida la entalpía  $h_m$  y la presión  $P_m$  es fácil obtener la temperatura  $t_m$  mediante el diagrama de Mollier o cálculo analítico. En cambio el cálculo de la masa  $m_2$  es más complicado, requiriendo como antes un método iterativo.

El siguiente procedimiento aproximado permite calcular la masa de vapor que ingresa o sale del acumulador sin necesidad de cálculos iterativos. Si bien se basa en un razonamiento lleno de simplificaciones, da resultados razonablemente exactos. Supongamos que se carga el acumulador conociendo la masa de agua que contiene al inicio de la carga así como la masa de vapor que se inyecta en el acumulador durante la misma. Sea  $M_a$  la masa de total de agua (tanto líquida como al estado de vapor) que contiene el acumulador al inicio de la carga, durante la cual se inyecta una masa de vapor  $m_v$ . Se conoce la presión al inicio de la carga,  $P_1$ . La entalpía del agua líquida contenida en el acumulador a la presión  $P_1$  se puede averiguar, puesto que  $P_1$  es la presión de saturación. Sea  $h_{L1}$  esa entalpía por unidad de masa a esa presión y temperatura. La entalpía del líquido contenida en acumulador antes de iniciar la carga es:

$$H_1 = M_a \cdot h_{L1}$$

Al fin de la carga, la presión es  $P_2$  y la masa total de agua es  $(M_a + m_v)$ , suponiendo que todo el vapor se absorbe en el agua. La entalpía del líquido es conocida, puesto que también se encuentra en condición de saturación; sea esta  $h_{L2}$  a esa presión y temperatura, y sea  $\lambda_2$  el calor latente. Supongamos que la masa de agua se incrementa en la magnitud  $m_v$ , debido a que se condensa todo el vapor. La entalpía del agua líquida contenida en el acumulador al finalizar la carga es:

$$H_2 = (M_a + m_v) h_{L2}$$

Al ingresar la masa de vapor  $m_v$  se incrementa la energía contenida en el acumulador en la magnitud:

$$E_v = m_v \cdot h_v = m_v (h_{L2} + \lambda_2)$$

Puesto que la carga es un proceso adiabático, la entalpía después de la carga debe ser igual a la entalpía antes de la carga más el aporte de energía del vapor. Es decir:

$$H_2 = H_1 + E_v \quad \text{Ⓡ} \quad (M_a + m_v) h_{L2} = M_a \cdot h_{L1} + m_v (h_{L2} + \lambda_2)$$

Operando:

$$M_a \cdot h_{L2} + m_v \cdot h_{L2} = M_a \cdot h_{L1} + m_v \cdot h_{L2} + m_v \cdot \lambda_2 \quad \text{Ⓡ} \quad m_v \cdot \lambda_2 = M_a \cdot (h_{L2} - h_{L1})$$

Despejando  $m_v$  se obtiene:

$$m_v = M_a \frac{h_{L2} - h_{L1}}{\lambda_2} \quad (9-28)$$

También se puede introducir una simplificación adicional, asumiendo  $h_L = C_{pL} T$  pero si se toma aproximadamente  $C_{pL} = 1 \text{ Kcal}/(\text{Kg } ^\circ\text{K})$  resulta  $h_L = t$ , en consecuencia:

$$m_v = M_a \frac{t_{L2} - t_{L1}}{\lambda_2} \quad (9-29)$$

### **Ejemplo 9.7 Cálculo de la masa de vapor que usa un acumulador.**

Un acumulador de vapor que contiene inicialmente 15000 Kg de agua a la presión de 16 Kg/cm<sup>2</sup> se carga hasta una presión de 20 Kg/cm<sup>2</sup>. Encontrar la masa de vapor que se ha incorporado.

#### Datos

En las condiciones iniciales  $P_1 = 16 \text{ Kg/cm}^2$  y saturado los parámetros que nos interesan se pueden obtener de la tabla de vapor saturado que encontramos en el Apéndice al final del capítulo 3.

La temperatura de saturación es  $t_1 = 200.43 \text{ }^\circ\text{C}$ ; la entalpía del líquido es:  $h_{L1} = 203.90 \text{ Kcal}/(\text{Kg } ^\circ\text{K})$ .

En las condiciones finales la presión es  $P_2 = 20 \text{ Kg/cm}^2$  y la temperatura de saturación es  $t_2 = 211.38$  siendo la entalpía  $h_{L2} = 215.80 \text{ Kcal}/(\text{Kg } ^\circ\text{K})$ .

La entalpía del vapor saturado es  $h_{v2} = 668.5 \text{ Kcal}/(\text{Kg } ^\circ\text{K})$  de donde resulta un calor latente  $\lambda_2 = h_{v2} - h_{L2} = 668.5 - 215.80 = 452.7 \text{ Kcal/Kg}$ .

Entonces, aplicando la ecuación anterior tenemos:

$$m_v = M_a \frac{h_{L2} - h_{L1}}{\lambda_2} = M_a \frac{215.8 - 203.9}{452.7} = 15000 \cdot 0.026 = 394 \text{ Kg de vapor}$$

Por lo general el cálculo de la masa de vapor  $m_v$  no es necesario porque esta es la masa de vapor que se desea ingresar o extraer del acumulador, que por razones operativas se conoce por anticipado, es decir, es una variable de diseño. Normalmente el acumulador se diseña para operar entre dos presiones extremas  $P_1$  y  $P_2$ . Sea  $P_1$  la menor presión y  $P_2$  la mayor, con temperaturas  $t_1$  y  $t_2$  también conocidas. En consecuencia, también se conocen las entalpías correspondientes  $h_1$  y  $h_2$ .

Supongamos que ambas condiciones corresponden a estados saturados. Los calores latentes  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son conocidos, puesto que corresponden a las diferencias de entalpías de líquido y vapor saturado a las respectivas presiones y temperaturas de los estados 1 y 2.

Nos interesa calcular las dimensiones de un acumulador que debe funcionar entre estas condiciones extremas, es decir el *volumen* o capacidad del acumulador.

Para ello supongamos que conocemos la densidad del agua líquida  $\rho_2$  en las condiciones de presión y temperatura  $P_2$  y  $t_2$ . Si la fracción del volumen total reservado al vapor es  $\alpha$ , el volumen total ocupado por el líquido y el vapor en las condiciones 2 es:

$$V = \frac{m_v + M_a}{\rho_2} + \alpha \cdot V$$

Operando:

$$V = \frac{M_a \frac{h_{L2} - h_{L1}}{\lambda_2} + M_a}{\rho_2} + \alpha \cdot V$$

Despejando la masa de agua:

$$M_a = \rho_2 \cdot V \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{h_{L2} - h_{L1}}{\lambda_2}} \quad (9-30)$$

Esta ecuación relaciona entre sí las principales variables: masa de agua, volumen y exceso dedicado al vapor. Normalmente se suele tomar  $\alpha = 0.1$  es decir un 10% en exceso con respecto al volumen  $V$ .

También se puede usar el siguiente enfoque empírico, que da resultados aproximados pero razonables.

Supongamos que se carga el acumulador que está en la condición o estado de equilibrio 1 con vapor de agua saturado a la condición 2. La masa de vapor que se carga o descarga por unidad de tiempo es  $m$ . El líquido saturado en la condición 1 tiene una entalpía  $h_1$ ; el líquido saturado en la condición 2 tiene una entalpía  $h_2$ . Como consecuencia de la mezcla se alcanza un estado intermedio también de saturación, cuyas propiedades son  $P_m$ ,  $t_m$  y  $h_m$ . El cálculo de estas condiciones se puede hacer por cualquiera de los enfoques

que vimos mas arriba, y las diferencias que resultan de los mismos no son significativas. Para los fines prácticos podemos suponer que la condición del estado intermedio está en el punto medio entre las condiciones 1 y 2. Entonces el calor latente que corresponde al estado intermedio resultante de la mezcla será:

$$\lambda_m = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$$

La densidad del agua líquida a la condición intermedia se puede considerar como el promedio de las densidades en las condiciones extremas 1 y 2, por lo tanto:

$$\rho_m = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}$$

El volumen del agua del acumulador es:

$$V_a = m \frac{\lambda_m}{\rho_m (h_2 - h_1)} \quad (9-31)$$

El acumulador se calcula para que tenga una capacidad con un 10% en exceso respecto a la masa máxima de agua ingresante durante la carga. O descarga, ya que en esencia el proceso de carga y descarga es lo mismo. Es decir:

$$C_a = 1.1 \cdot V_a \quad (9-32)$$

Advertencia: si bien los resultados que proporciona esta fórmula son razonables, no tiene base racional. La homogeneidad dimensional no se verifica, debido a que no tiene una base racional.

### **Ejemplo 9.8 Cálculo de la capacidad de un acumulador.**

Se debe elegir un acumulador para funcionar entre las presiones  $P_1 = 3 \text{ Kg/cm}^2$  y  $P_2 = 12 \text{ Kg/cm}^2$  con una carga de 10000 Kg/hora de vapor. Calcular la capacidad del acumulador.

#### Datos

$h_1 = 133.4 \text{ Kcal/Kg}$ ;  $h_2 = 189.7 \text{ Kcal/Kg}$ ;  $\lambda_1 = 516.9 \text{ Kcal/Kg}$ ;  $\lambda_2 = 475.0 \text{ Kcal/Kg}$ ;  
 $\rho_1 = 925 \text{ Kg/m}^3$ ,  $\rho_2 = 885 \text{ Kg/m}^3$ .

#### Solución

La densidad media es:  $\rho_m = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} = \frac{925 + 885}{2} = 905 \text{ Kg/m}^3$

El calor latente medio es:  $\lambda_m = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} = \frac{516.9 + 475}{2} = 496 \text{ Kcal/Kg}$

El volumen del agua del acumulador es:

$$V_a = m \frac{\lambda_m}{\rho_m (h_2 - h_1)} = 10000 \frac{496}{905(189.7 - 133.4)} = 97.3 \text{ E } 100 \text{ m}^3$$

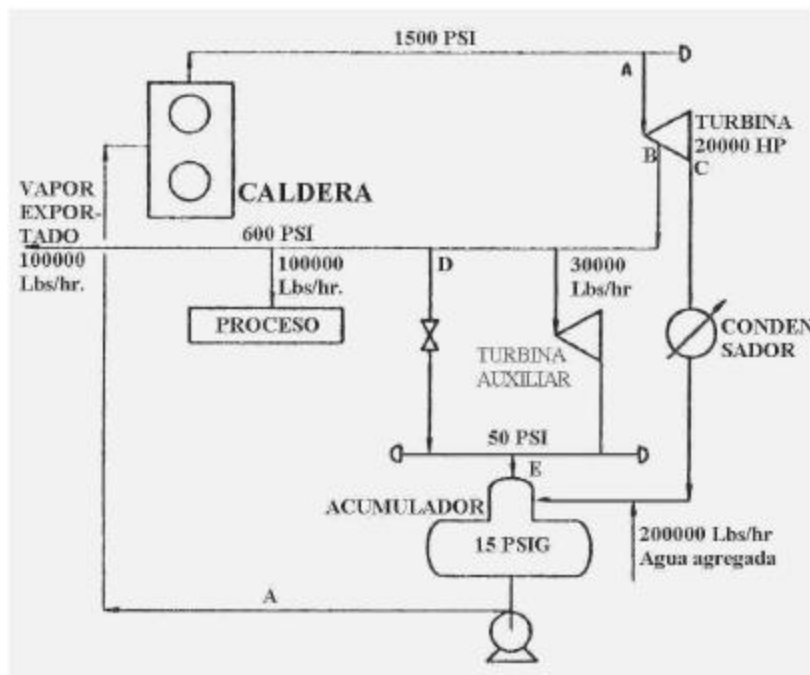
La capacidad del acumulador será entonces:  $C_a = 1.1 \cdot V_a = 1.1 \cdot 100 = 110 \text{ m}^3$

### **9.5.2 Balance de una central de vapor mixta**

Una central de vapor que produce energía eléctrica y vapor de calentamiento es una instalación compleja, con muchas corrientes de vapor y condensado que salen de la central y llegan a ella. Para operarla es preciso conocer exactamente cada corriente, lo que implica hacer el balance de la central para cada condición de operación que se puede presentar. Hacer el balance de la central significa plantear todos los balances de masa y de energía que relacionan entre sí las distintas variables de proceso. Esto puede conducir a un sistema lineal si todas las ecuaciones son lineales o a un sistema no lineal. Resolviendo el sistema se obtienen los valores de las variables de proceso que hay que conocer para poder controlar la central.

Para plantear el sistema de ecuaciones conviene trazar un esquema de la central identificando las corrientes y localizando los nodos a los que confluyen dos o mas corrientes, o de los que una corriente se bifurca. Estos nodos sirven para plantear un balance de masa en cada uno. Por otra parte, los puntos en los que hay intercambio de energía o en los que una corriente modifica su contenido de energía son fáciles de identificar: la caldera, la turbina, el desaireador, el condensador, el desobrecalentador, etc.

Una vez trazado el croquis se anota en cada línea la información conocida y pertinente sobre la misma: presión, caudal de masa, entalpía, etc. Por último se plantea el sistema y se resuelve. Es posible que se disponga de mas información de la necesaria para plantear el sistema. Si tenemos  $n$  incógnitas solo necesitamos  $n$  ecuaciones *independientes*. A menudo se puede plantear mayor cantidad de relaciones que las  $n$  necesarias. Las relaciones que no forman parte del sistema se pueden usar para comprobar la exactitud y consistencia de las soluciones.

**Ejemplo 9.9 Balance de una central térmica.**

Se desea balancear la central de vapor que se describe en el croquis. La central exporta 100000 Lb/hora de vapor de 600 psi y envía otras 100000 Lb/hr a un proceso como vapor de calefacción. No retorna nada de condensado del proceso, lo que obliga a introducir 200000 Lb/hora de agua tratada (“agua agregada”). Esto no resulta conveniente desde el punto de vista económico, ya que lo ideal sería poder retornar algo del condensado de proceso para evitar el excesivo consumo de agua tratada.

Se debe notar también que el circuito se cierra en la caldera, a la que entra la corriente **A** como agua de alimentación de la misma, y sale la corriente **A** como vapor vivo de 1500 psi.

Se desconocen las siguientes variables:

- Entalpía de la corriente **E**, que resulta de la mezcla de la corriente de 600 psi y de la corriente que sale de la turbina auxiliar.
- El caudal de la corriente **A**.
- El caudal de la corriente **B**.
- El caudal de la corriente **C**.
- El caudal de la corriente **D**.
- El caudal de la corriente **E**.

**Datos:**

Se conocen las presiones de las líneas **A**, **B**, **C**, **D** y **E**, tal como se anotan en el croquis. Las entalpías en las distintas condiciones son las siguientes.

Para la línea de 600 psi:  $H_D = 1380$  Btu/Lb. Para la línea que sale de la segunda turbina:  $H = 1300$  Btu/Lb. La entalpía del condensado (y del agua tratada que se agrega al condensado o “agua agregada”) es 68 Btu/Lb. La entalpía de la línea **A** en la salida del desaireador es  $H_A = 218$  Btu/Lb.

También se conocen los consumos de vapor para cada una de las dos turbinas, información que suministran los fabricantes. Así sabemos que la turbina principal entrega 20000 HP con una extracción de vapor de media presión consumiendo 30 libras de vapor de media presión por hora y por HP producido, y que consume 8 libras de vapor exhausto en la descarga por hora y por HP producido.

**Solución**

Planteamos los balances de masa y energía en cada uno de los nodos que relacionan incógnitas entre sí.

Para la turbina principal el balance de energía es:

$$20000 = \frac{B}{30} + \frac{C}{8} \quad (a)$$

Para la turbina principal el balance de masa es:

$$A = B + C \quad (b)$$

Para la línea de 600 psi el balance de masa es:

$$B - D = 230000 \quad (c)$$

Para la línea de 50 psi el balance de energía es:

$$H_D \cdot D + 1300 \cdot 30000 = E \cdot H_E$$

Reemplazando la entalpía tenemos:

$$1380 \cdot D + 1300 \cdot 30000 = E \cdot H_E \quad (d)$$

Para la línea de 50 psi el balance de masa es:

$$D + 30000 = E \quad (e)$$

Para el desaireador el balance de energía es:

$$H_E - E + 68(C + 200000) = 218 - A \quad (f)$$

Para el desaireador el balance de masa es:

$$A = E + C + 200000 \quad (g)$$

Por lo tanto tenemos un total de 7 ecuaciones con 6 incógnitas. Además no hay ninguna ecuación que se pueda descartar. Como este no es un sistema homogéneo, no se pueden aplicar los métodos conocidos para resolver sistemas de ecuaciones lineales. De hecho, ni siquiera es un sistema lineal, porque en las ecuaciones (d) y (f) aparecen dos incógnitas multiplicadas entre sí. Un sistema no lineal se puede resolver por medio de un procedimiento de aproximaciones sucesivas, pero resulta mucho más fácil resolver un sistema lineal homogéneo. Para ello intentaremos resolver la no linealidad que se presenta en las ecuaciones (d) y (f). Tomando las ecuaciones (d) y (f):

$$1380 - D + 1300 - 30000 = E - H_E$$

$$H_E - E + 68(C + 200000) = 218 - A$$

Combinando ambas obtenemos:  $218 - A - 68 - C - 1380 - D = 52600000$

De este modo hemos eliminado la incógnita  $H_E$  y una ecuación. Esto deja un total de 6 ecuaciones con 5 incógnitas. Este sistema no es homogéneo. Para obtener un sistema homogéneo continuamos operando.

Si combinamos la última ecuación con la (b) obtenemos:

$$218(B + C) - 68 - C - 1380 - D = 52600000$$

Es decir, operando:  $218 - B + 150 - C - 1380 - D = 52600000$

Si además reemplazamos A de la ecuación (b) en la ecuación (g) obtenemos:

$$B + C = E + C + 200000$$

Es decir, operando:  $B = E + 200000$

Hemos disminuido en dos la cantidad de incógnitas y la cantidad de ecuaciones. Esto nos deja con un sistema compuesto por 5 ecuaciones con 4 incógnitas. El sistema queda entonces:

$$\frac{B}{30} + \frac{C}{8} = 20000 \quad (a')$$

$$B - D = 230000 \quad (b')$$

$$D - E = -30000 \quad (c')$$

$$218 - B + 150 - C - 1380 - D = 52600000 \quad (d')$$

$$B - E = 200000 \quad (e')$$

Si tomamos la ecuación (b') y le restamos la ecuación (e') obtenemos la ecuación (c') lo que demuestra que estas ecuaciones son linealmente dependientes y por lo tanto podemos eliminar las ecuaciones (c') y (e').

Tomando las ecuaciones (a'), (b') y (d') podemos formar otro sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas. Las soluciones de este sistema son:

$$B = 240266, C = 95929, D = 10266 \text{ Lb/hr.}$$

Con estos valores es posible obtener los valores de las demás incógnitas. De la ecuación (b) obtenemos:  $A = B + C = 240266 + 95929 = 336195$ . De la ecuación (c) es:  $D = B - 230000 = 240266 - 230000 = 10266$ .

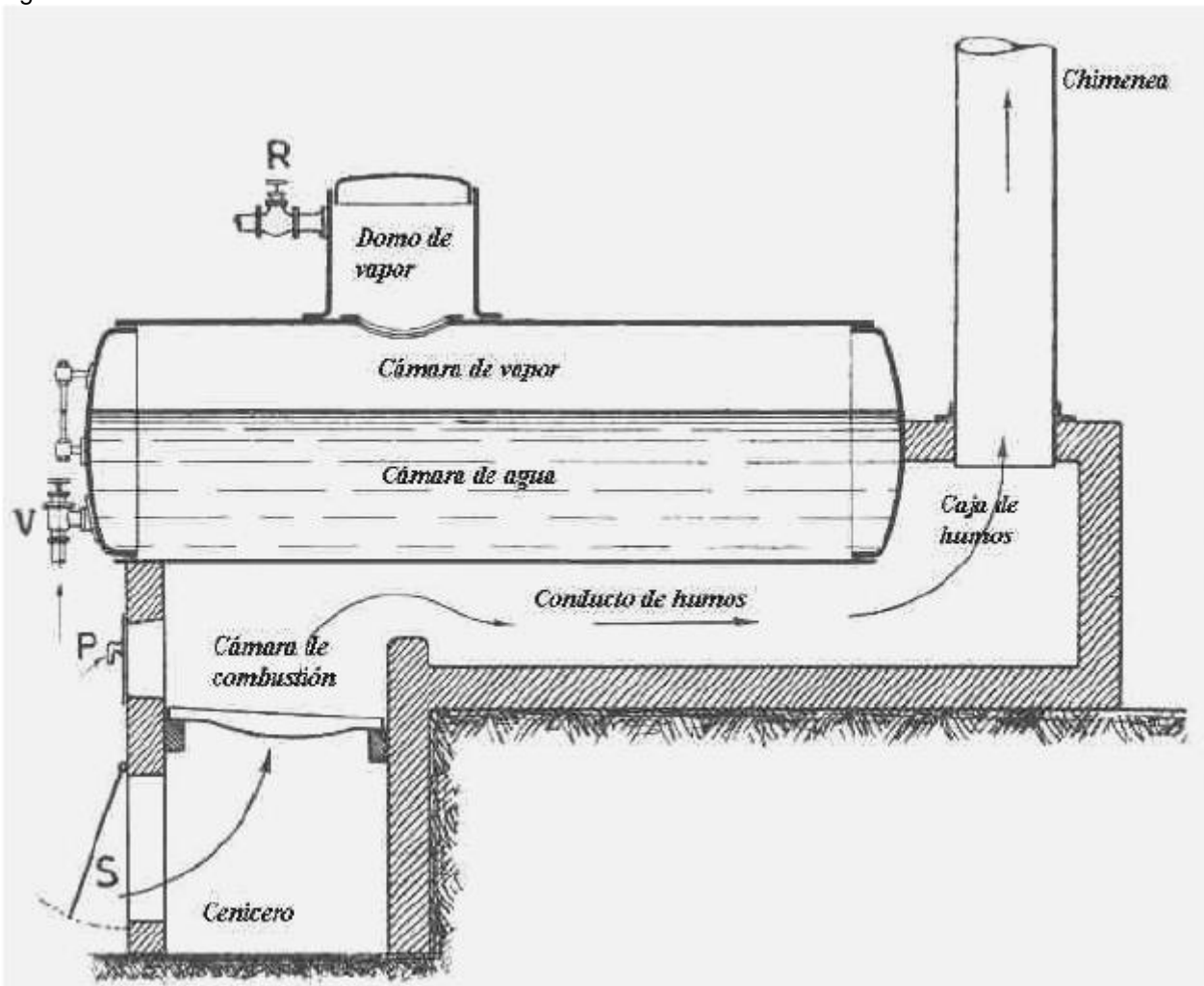
De la ecuación (e) obtenemos:

$$E = D + 30000 = 10266 + 30000 = 40266. \text{ Por último, de la ecuación (d) obtenemos:}$$

$$H_E = \frac{1380 - D + 1300 - 30000}{E} = 1320 \text{ Btu/Lb.}$$

## 9.6 Generadores de vapor

Las calderas usadas en la industria, el comercio y el hogar son tan diversas en tamaño, capacidad y prestaciones que sería imposible describirlas a todas en el limitado espacio del que disponemos. Nos limitaremos a reseñar brevemente algunas de las calderas industriales, ya que incluso en este estrecho campo hay muchísimos diseños distintos según las prestaciones. El siguiente croquis muestra las partes esenciales de una caldera. Se han omitido las partes que pertenecen al horno, donde encontramos grandes diferencias según el combustible usado.

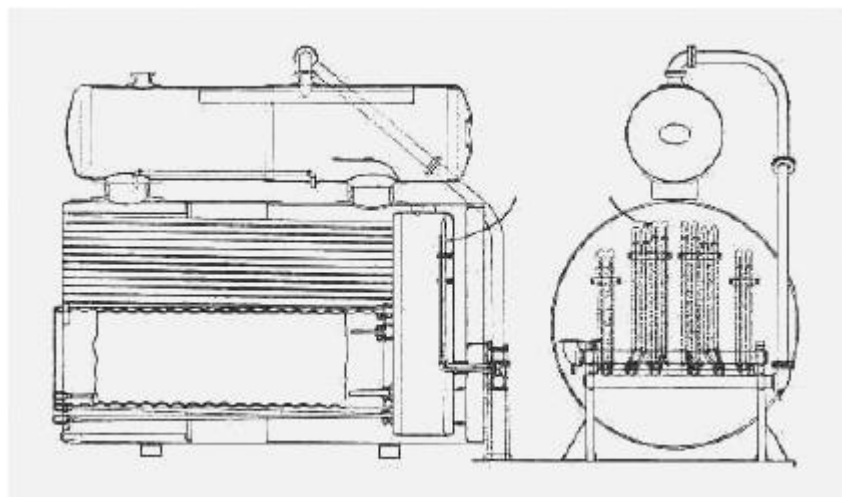


El ingreso de agua se hace por la válvula **V** al cuerpo principal de la caldera, donde se establece un nivel indicado por el tubo de nivel situado encima de la válvula. El vapor producido se recoge en el domo de vapor, y sale regulado por la válvula **R**.

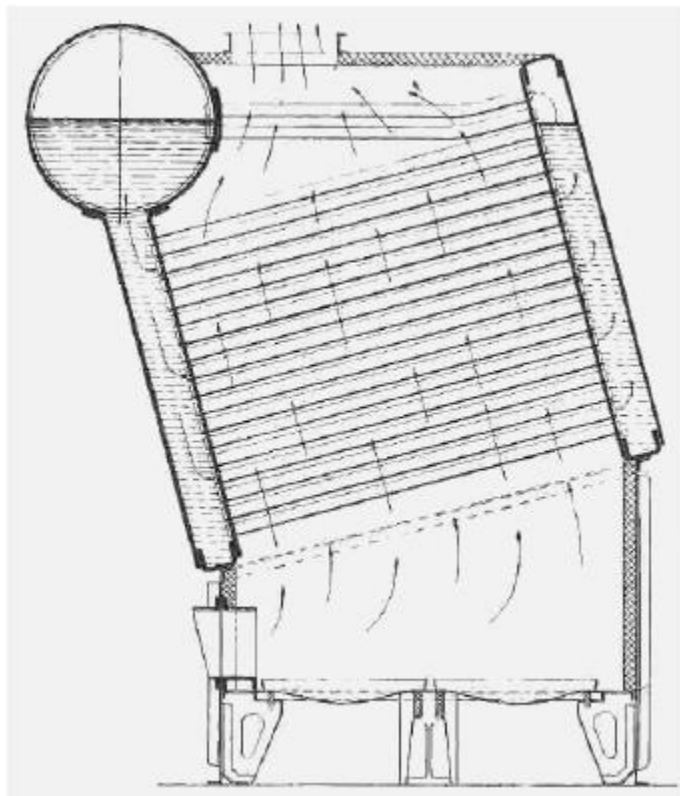
Esta disposición es muy elemental y no resulta apropiada para producir cantidades considerables de vapor, o con altas presiones y temperaturas.

En las calderas modernas se reemplaza el calentamiento directo del cuerpo cilíndrico principal por calentamiento de tubos, con lo que se consigue mayor superficie de intercambio de calor, lo que mejora el rendimiento del calentamiento. En la mayor parte de los diseños el agua circula por el interior de los tubos, en lo que se denomina caldera de tubos de agua. En cambio en otros tipos los tubos están insertos en el cuerpo cilíndrico principal y el humo circula por su interior, como algunas calderas de locomotoras a vapor, llamadas calderas de tubos de humo o también de tubos de fuego. El termotanque doméstico es un ejemplo, con uno o varios tubos de humo.

A continuación se observa un croquis de una caldera de tubos de humo conocida vulgarmente como “escocesa”.



Las calderas de tubos de humo pueden operar a presiones de hasta 1850 psig (120 atm) pero por lo general suelen operar a presiones menores de 1000 psig. Se adaptan bien a los servicios de recuperación de calor a partir de corrientes de gases a presión. Pueden manejar corrientes que ensucian mucho, ya que la limpieza del lado interno de los tubos de humo se puede hacer sin mayores dificultades, en tanto que la limpieza del lado externo de los tubos en las calderas de tubos de agua siempre es problemática. Por lo general suelen ser mas económicas que las de tubos de agua considerando el costo por unidad de peso, especialmente en las unidades de menor tamaño. La elección entre el tipo de caldera de tubos de agua y de tubos de humo depende de la presión del vapor generado, que a su vez depende del uso al que estará destinado. Las calderas de tubos de humo se usan principalmente para generar agua caliente o vapor saturado. Cuando el vapor tiene presiones que exceden las 600 a 700 psig (40 a 47 atmósferas manométricas) el espesor de los tubos de humo es mucho mayor que el de los tubos de agua, por razones estructurales. En los tipos de tubos de humo el tubo debe soportar una presión desde afuera hacia dentro mientras que en los tubos de agua la presión actúa desde adentro hacia fuera, lo que requiere menor espesor de pared. En consecuencia, el costo de la caldera aumenta significativamente, y las calderas de tubos de humo se hacen antieconómicas para servicios de alta presión.



Las calderas de tubos de agua son mas flexibles que las de tubos de humo, y mas apropiadas para producir grandes cantidades de vapor. El uso de tubos aletados en calderas de tubos de agua produce equipos mas compactos, cosa que es imposible en las calderas de tubos de humo.

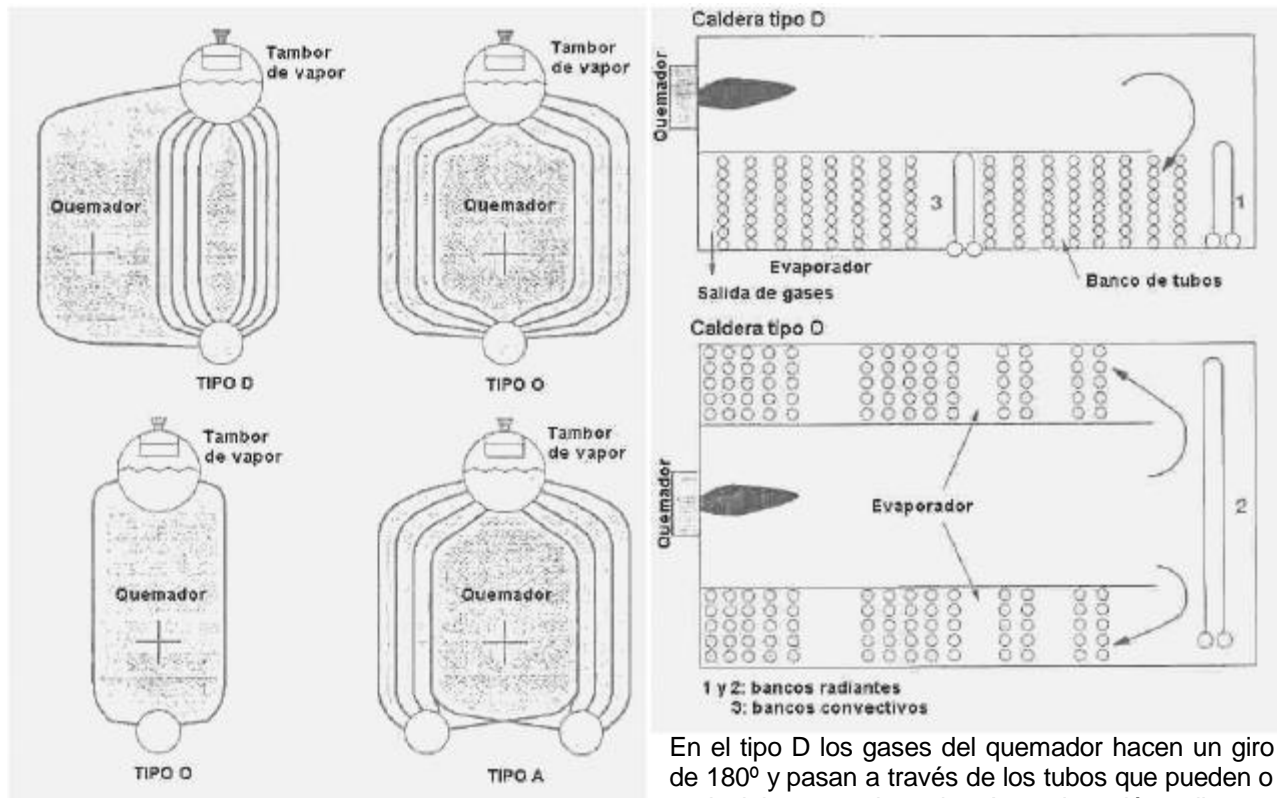
El croquis muestra el esquema de una caldera de tubos de agua de tipo Babcock y Wilcox.

La circulación del agua en el interior de los tubos se hace ayudada por la inclinación de los mismos. A medida que se va calentando el agua disminuye su densidad, y tiende a subir. Esto produce un movimiento de la masa de agua que asciende por los tubos inclinados, retorna por los tubos superiores y vuelve a bajar, calentándose mas en cada pasada hasta que se vaporiza. Los tubos inclinados tienen un diámetro del orden de 25 a 120 mm. Diámetros menores no permitirían una adecuada circulación. La inclinación varía según los diseños y marcas.

La disposición de las calderas de tubos de agua es la siguiente. Tienen un tambor de vapor situado en el nivel mas alto para recolectar el vapor, y uno o mas cuerpos cilíndricos en el nivel mas bajo que contienen agua líquida.

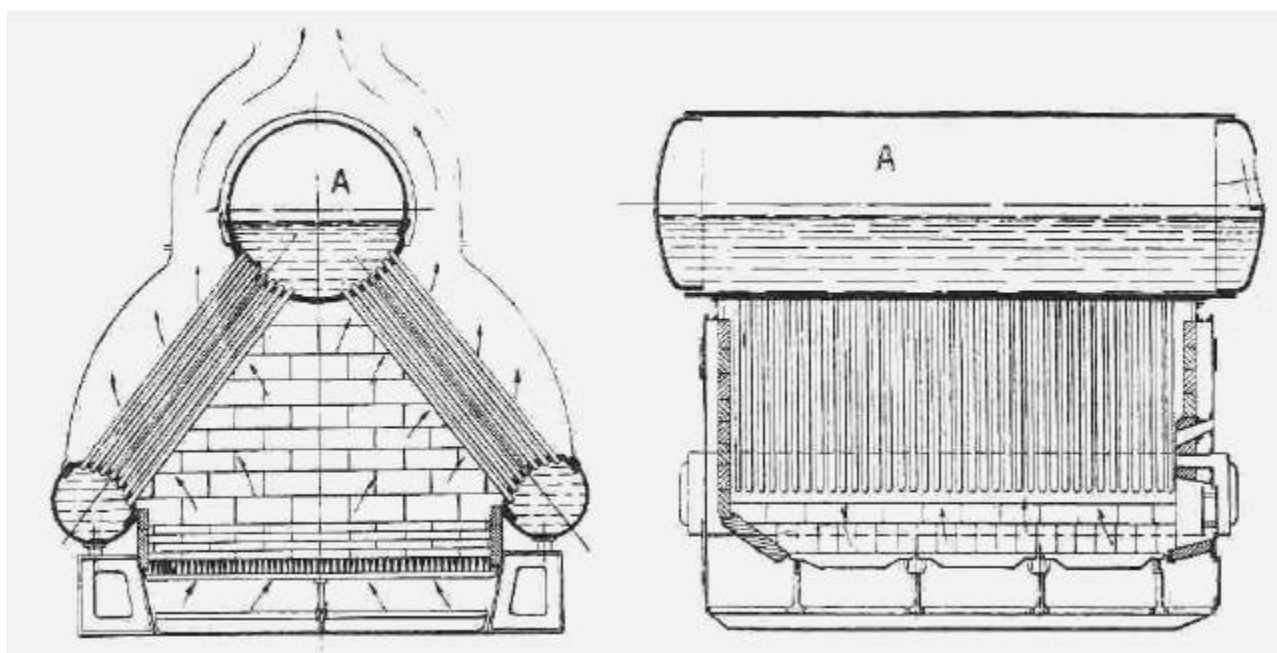


Entre el o los cuerpos cilíndricos y el tambor de vapor corren los tubos de agua, que es donde se produce la vaporización. Según la cantidad de cuerpos cilíndricos de agua podemos distinguir tres tipos o disposiciones básicas: tipo O, tipo D y tipo A. El croquis muestra cuatro figuras que ilustran estos tipos.



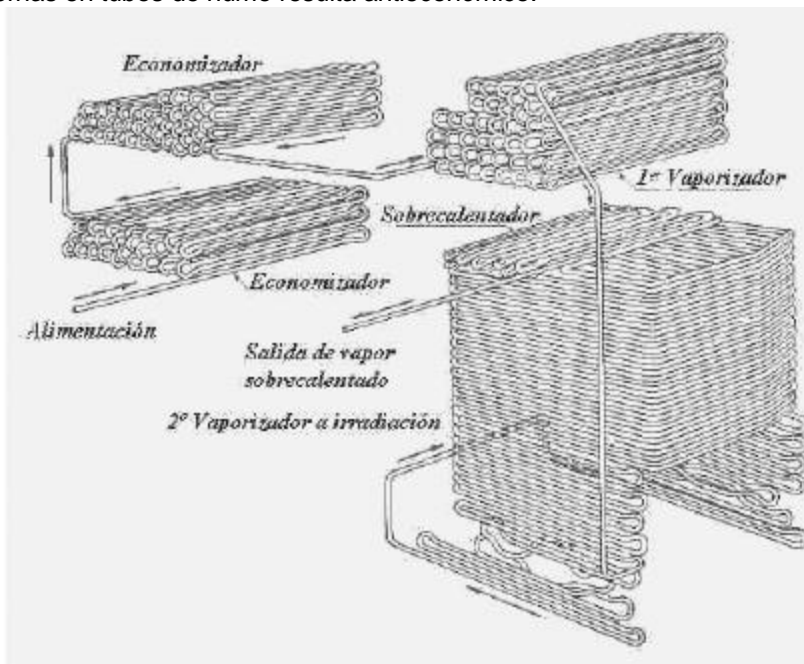
En el tipo D los gases del quemador hacen un giro de 180° y pasan a través de los tubos que pueden o no incluir un recalentador. A continuación calientan el economizador (que no se muestra en el croquis) que precalienta el agua antes del ingreso a la caldera.

En el tipo O el quemador está montado en la pared, y los gases del quemador hacen un giro de 180° para atravesar el banco de tubos como vemos en la segunda figura de abajo a la izquierda. Alternativamente, atraviesan el banco en línea recta sin giro de 180°, como vemos en la primer figura de abajo a la izquierda. En este último caso, la caldera tiene mayor longitud debido a que el horno está en línea con el banco. Por último, en el tipo A (figura inferior derecha) la disposición es similar a la inferior izquierda pero en vez de un cuerpo de agua hay dos. Muchas calderas de tubos de agua tienen dos cuerpos inferiores y uno superior dispuestos en triángulo aproximadamente equilátero o rectángulo, según la disposición tipo A y según la marca. El esquema siguiente muestra con algo más de detalle la caldera de diseño Yarrow.



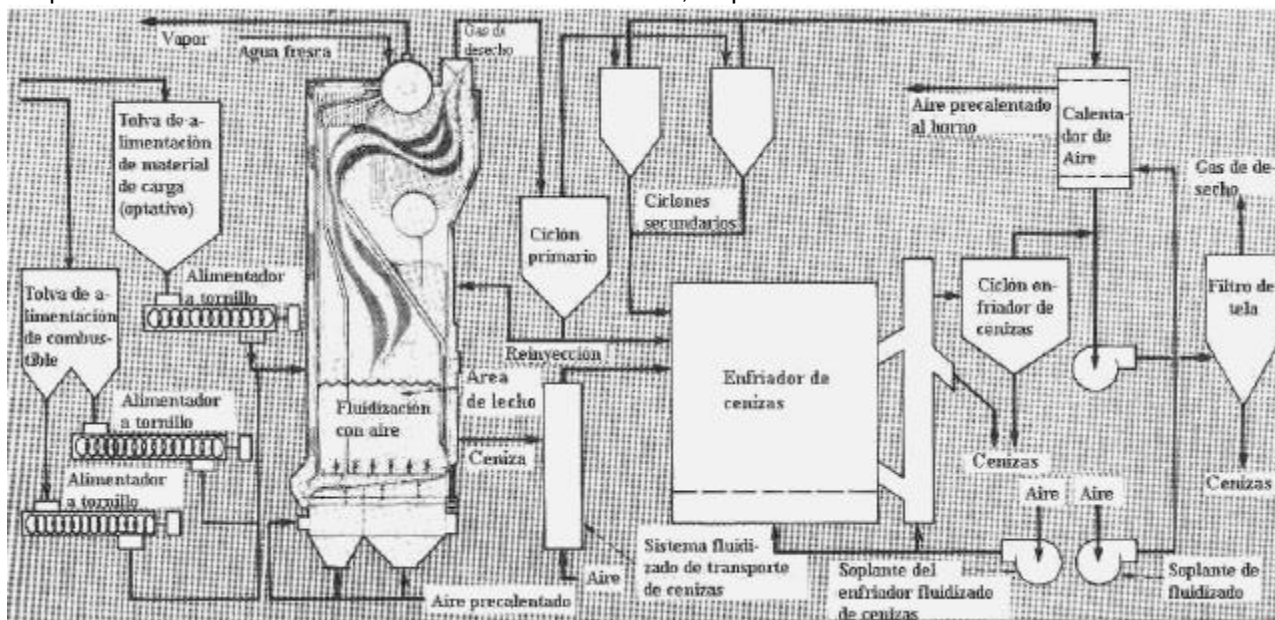
Si bien los croquis que mostramos tienen tubos lisos, en muchos diseños se usan tubos aletados con lo que se consigue un considerable aumento de la superficie de intercambio. Esta es otra ventaja de los diseños a tubos de agua, ya que colocar aletas internas en tubos de humo resulta antieconómico.

Otros diseños para altas presiones son las calderas monotubo. En este tipo, no existe la división de la caldera en cuerpos como en los casos anteriores. La caldera consiste en esencia de un solo tubo que se desarrolla ocupando todo el espacio útil del horno. Esto permite operar la caldera a presiones elevadas con altas velocidades de circulación de agua y vapor, lo que permite obtener un mayor intercambio de calor. Una caldera monotubo puede producir más de 40 Kg de vapor por hora y por metro cuadrado de superficie de tubo. Las velocidades del agua son del orden de 1.5 a 3 m/seg en la zona de precalentamiento, de 5 a 18 m/seg en la zona de vaporización y de 20 a 50 m/seg en la zona del sobrecalentador. Se puede mejorar aún más el rendimiento del generador si se obtienen altas velocidades de los gases del horno. Con velocidades de los gases del orden de 40 a 50 m/seg aumenta el coeficiente de transferencia de calor y en consecuencia disminuye el tamaño del equipo.



En muchas aplicaciones se usan combustibles de bajo poder calorífico por razones económicas. Por ejemplo, algunas calderas queman residuos orgánicos como cáscara de girasol, astillas de madera, etc. Las calderas de lecho fluidizado son ideales para quemar este tipo de material. En el croquis observamos una instalación completa con horno de lecho fluidizado. Un lecho fluidizado es un sistema en el que los sólidos se suspenden en el seno de una corriente ascendente de aire, lo que suele conocerse como fluidización.

En muchas aplicaciones se usan combustibles de bajo poder calorífico por razones económicas. Por ejemplo, algunas calderas queman residuos orgánicos como cáscara de girasol, astillas de madera, etc. Las calderas de lecho fluidizado son ideales para quemar este tipo de material. En el croquis observamos una instalación completa con horno de lecho fluidizado. Un lecho fluidizado es un sistema en el que los sólidos se suspenden en el seno de una corriente ascendente de aire, lo que suele conocerse como fluidización.



El ahorro de energía mediante la combustión de residuos tiene muchos atractivos y algunos peligros. Los residuos altamente peligrosos por lo general no se pueden quemar en este tipo de hornos porque las emisiones son contaminantes, y además la legislación establece normas que no permiten su empleo como combustibles. Ciertos residuos de baja o mediana peligrosidad se pueden quemar pero algunos pueden emitir sustancias contaminantes. Entre ellas se encuentran: el ácido clorhídrico que se produce durante la combustión de algunas sustancias orgánicas que contienen cloro como el PVC; el ácido bromhídrico producido en la combustión de algunas sustancias orgánicas que contienen bromo; el ácido nítrico y los ácidos sulfuroso y sulfúrico, así como los óxidos de nitrógeno y de azufre.

El grado de complejidad de una instalación de gran porte como la que vemos en la figura anterior puede ser considerable. El tamaño y la inercia que tienen las hace difíciles de manejar, particularmente en los tipos más modernos, por lo que los controles informatizados son imprescindibles.

## 9.7 Combustión

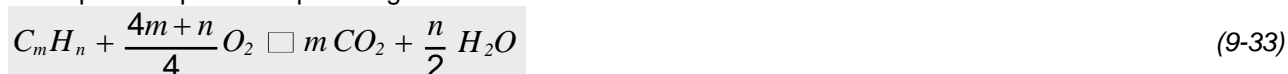
La combustión es una reacción de oxidación muy rápida que libera gran cantidad de calor. Siempre ocurre a presión constante. La cantidad de energía liberada es:

$$\delta Q_p = dU + P dV = dU + P dV + V dP = dU + P d(PV) = dH \quad \text{®}$$

$$Q_p = H_2 - H_1$$

Donde:  $H_2$  = entalpía de los elementos o sustancias antes de la reacción, y  $H_1$  = entalpía de los elementos o sustancias después de la reacción. Llamando  $\Delta H$  a la diferencia de entalpías,  $\Delta H = H_2 - H_1$ . Si  $\Delta H < 0$  la reacción libera calor (es exotérmica), si  $\Delta H > 0$  la reacción consume calor, es endotérmica. Ver el apartado 4.6 del capítulo 4 para más detalles referentes al calor de reacción que son aplicables a este caso.

La reacción química de combustión completa de una sustancia genérica compuesta por carbono e hidrógeno se puede representar por la siguiente ecuación.



Esta relación demuestra que un mol de metano requiere dos moles de oxígeno para la combustión completa produciendo un mol de dióxido de carbono y dos moles de vapor de agua—a menos que supongamos que los productos gaseosos de la combustión se enfrían hasta la temperatura ambiente, en cuyo caso el agua será líquida.

De todas las variables de diseño que influyen en los fenómenos de combustión hay dos que impactan en mayor medida: el combustible y el diseño del horno de la caldera.

Los combustibles usados pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. El tipo de combustible depende en gran medida del consumo y de la disponibilidad en el lugar. También condicionan la elección las disposiciones estatales referentes a niveles y calidades tolerables de contaminación emitida en los humos.

Los combustibles sólidos naturales son los carbones, la leña y los residuos tales como astillas de madera, cáscara de girasol, etc. La mayor parte de estos combustibles son inclasificables. Se puede intentar una clasificación de los carbones, según el grado de mineralización alcanzada en el proceso natural que genera el carbón, llamado carbonización. Se los suele clasificar a grandes rasgos en cinco tipos. A pesar de ello es difícil establecer los límites que separan una clase de otra, debido a que no es una clasificación basada en una escala cuantitativa sino en propiedades más o menos difíciles de precisar. Los cinco tipos son, de mayor a menor antigüedad: la turba, el lignito, la hulla, la antracita y el grafito. Este último no se usa como combustible debido a que tiene más valor como material para la fabricación de electrodos y otros usos diversos. La calidad (medida desde el punto de vista de su poder calorífico) de estos tipos de carbón aumenta a medida que avanzamos en su antigüedad; así la turba tiene un bajo poder calorífico (similar al de la madera), siendo mayor el del lignito, y así sucesivamente. De todos los tipos de carbón natural se puede obtener el coque o carbón artificial, que no es muy usado como combustible sino en metalurgia del hierro.

El principal contaminante del carbón es el azufre. No solo es un contaminante muy perjudicial cuando se emite como anhídrido sulfuroso en los humos, sino que perjudica el horno. El anhídrido sulfuroso es convertido en la atmósfera en anhídrido sulfúrico, que es el principal causante de la lluvia ácida, un fenómeno sumamente destructivo para la ecología.

Los combustibles líquidos se obtienen a partir del petróleo. Este es una mezcla de muchos hidrocarburos cuya composición depende de su origen. Los procesos de rectificación y refinación separan estos hidrocarburos en fracciones o cortes que tienen nombres de uso cotidiano tales como nafta o gasolina, fuel oil, etc.

Las naftas por lo general no se usan como combustible industrial debido a su costo. El gas oil es un corte de la destilación del petróleo situado por su curva de puntos de ebullición entre el keroseno y los aceites lubricantes. Es un combustible de mejor calidad que el fuel oil. Se denomina fuel oil a la fracción más liviana de los cortes pesados situados en la cola de la destilación directa. Se trata de un producto bastante viscoso, de baja calidad por su mayor contenido de azufre y difícil de manejar debido a su elevada viscosidad.

Los combustibles gaseosos provienen casi exclusivamente de pozos naturales, aunque en lugares ricos en carbón también se pueden obtener por gasificación de la hulla. Este no es el caso de la Argentina, que es un país rico en gas natural y pobre en carbón. Su composición varía con el origen, pero siempre contiene los hidrocarburos más livianos, nitrógeno, vapor de agua, muy poco azufre y trazas de otros elementos. En lo sucesivo hablaremos del gas como sinónimo de gas de pozo, es decir proveniente de yacimientos. El gas se suele clasificar en gas natural y gas licuado de petróleo (GLP). También se clasifican en base al número de Wobbe, que es un valor dimensional que se define como sigue.

$$N_{Wob} = H_f \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_c}} \quad (9-34)$$

Donde:  $\Delta H_f$  = poder calorífico superior (calor de reacción de la combustión);  $\rho_a$  = densidad del aire;  $\rho_c$  = densidad del combustible. El número de Wobbe depende de las unidades usadas para  $\Delta H_f$  y tiene sus mismas unidades, dado que el cociente de densidades es adimensional. Si  $\Delta H_f$  se expresa en MJ/m<sup>3</sup> se obtienen los siguientes valores.

- Para gas combustible sintético:  $20 < N_{Wob} < 30$ .
- Para gas natural:  $40 < N_{Wob} < 55$ .
- Para GLP:  $75 < N_{Wob} < 90$ .

En la actualidad se tiende a usar combustibles gaseosos por su menor cantidad de impurezas. El gas natural se puede considerar integrado casi exclusivamente por metano, que se quema totalmente para dar agua y anhídrido carbónico. Si se usa un combustible sólido o impurificado con otros elementos se corre el peligro de incluir cantidades significativas de sustancias contaminantes en los gases de la chimenea.

Un contaminante muy peligroso que no forma parte del combustible sino que se produce durante la combustión es el monóxido de carbono. En un horno bien diseñado y correctamente operado se puede disminuir la emisión de monóxido de carbono al mínimo, usando un exceso de aire con respecto a la cantidad teórica. La reacción de oxidación del monóxido de carbono para dar dióxido de carbono se ve favorecida por la presencia de una abundante cantidad de oxígeno, que se obtiene mediante un exceso de aire.

Otros contaminantes riesgosos y prohibidos por muchas legislaciones ambientales son los óxidos de nitrógeno, que producen ácido nítrico en la atmósfera. Los óxidos de nitrógeno se suelen simbolizar con la fórmula química NO<sub>x</sub> donde  $x$  es un real igual a 1, 1.5 o 2.5. La mayor parte de las leyes de protección ambiental limitan las emisiones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno. En un horno bien diseñado y operado pueden estar en niveles de 150 a 300 ppm en volumen de CO y de 30 a 80 ppm en peso de NO<sub>x</sub>.

Algunas legislaciones prohíben la emisión de gases con un contenido de NO<sub>x</sub> mayor de 9 ppm en volumen. En la actualidad los hornos no se construyen con paredes de refractario. El típico horno con paredes de refractario ha pasado a ser cosa que sólo se observa en instalaciones muy grandes, pero la mayor parte de las calderas pequeñas y medianas se construyen con paredes metálicas. En este tipo de horno las paredes metálicas tienen una membrana fina también metálica soldada a una distancia muy pequeña y por la parte interna de la chapa mas gruesa que actúa como respaldo y le da solidez estructural al conjunto. En el espacio que queda entre la membrana y la chapa se hace circular agua, que se precalienta antes de entrar a la caldera. De este modo se enfrían las paredes del horno, y se recupera el calor que en las paredes revestidas con refractario lo atraviesa y se pierde en el exterior. Un horno construido con paredes metálicas de membrana enfriada con agua tiene todas las paredes, techo y piso revestidos con metal, es decir, no tiene refractario. De este modo la expansión del conjunto es uniforme, y la llama queda completamente incluida en una caja cerrada con una sola entrada y una sola salida: la chimenea. Todo el conjunto es prácticamente hermético, cosa difícil o imposible de lograr con el revestimiento refractario.

Este sistema además de ser mas racional y aprovechar mejor el calor tiene otras ventajas. El refractario tiende a deteriorarse con el tiempo. Por efecto de las dilataciones y contracciones térmicas se quiebra, pierde capacidad aislante y se debilita, de modo que periódicamente es necesario parar con el objeto de hacer reparaciones, que no son baratas desde el punto de vista del costo de parada ni del costo de reparación. En cambio una pared metálica de membrana enfriada con agua no requiere reparaciones ya que es prácticamente inalterable. Los arranques en frío son mucho mas rápidos debido a que no existe la inercia térmica del refractario. Por otra parte, también tiene influencia en el nivel de emisiones contaminantes, particularmente en el nivel de NO<sub>x</sub>. En un horno a gas natural, el exceso de aire típico es del orden del 5 al 15% operando a presiones moderadas, del orden de 30 a 40 pulgadas de agua, y con alta recirculación de los humos. Esto permite bajar considerablemente las emisiones de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono. Pero la mayor parte de los óxidos de nitrógeno se forman en una zona de la llama bastante cercana al quemador. Si el horno está revestido con refractario, la re irradiación que este produce levanta la temperatura de esa zona de la llama y esto aumenta la proporción de óxidos de nitrógeno.

Los fenómenos de combustión son muy complejos y no podemos estudiarlos en detalle por razones de espacio. En la combustión intervienen factores que tienen que ver con la cinética de las diversas reacciones químicas que se producen, que por sí solos merecen un tratamiento detallado y extenso. Además hay factores aerodinámicos que tienen una gran importancia, de modo que en beneficio de la brevedad solo mencionaremos algunos.

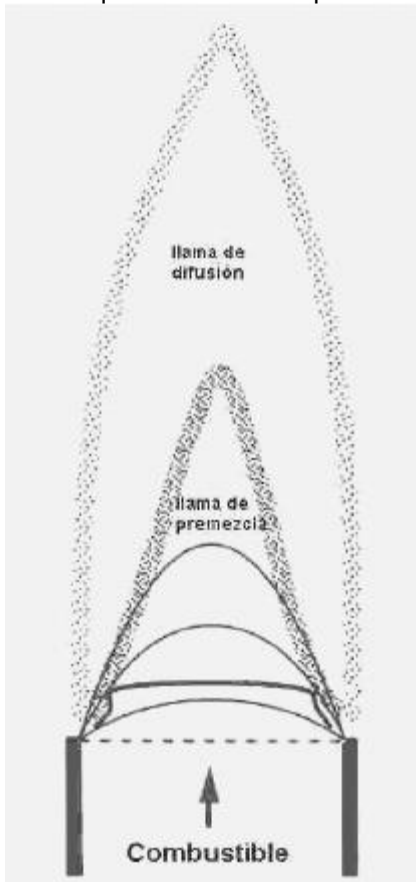
La combustión de una mezcla puede ser casi instantánea, sin propagación de llamas, como ocurre en las explosiones, o lenta con propagación de llamas. Una explosión se caracteriza porque los gases producidos por la combustión se desplazan con gran rapidez en todas direcciones formando una onda esférica de choque. Según sea la velocidad de esa onda de choque se clasifica las explosiones en deflagraciones y detonaciones. Una deflagración produce una onda de choque subsónica, es decir, que se desplaza a menor ve-

locidad que el sonido. En cambio una detonación produce una onda de choque supersónica, que se desplaza a mayor velocidad que el sonido: de 1500 a 2500 m/seg.

La combustión con llama es un fenómeno dinámico en el que influyen muchas variables: la composición y estado físico del combustible, la temperatura, la presión, la existencia o ausencia de elementos metálicos capaces de disipar el calor en las vecindades de la llama, y otros factores. Según los valores que toman estas variables se puede producir una combustión estable, una deflagración o una detonación. Por ejemplo, la pólvora de un cartucho puede estar vencida (se ha degradado por vejez) o húmeda, o no tener la debida granulometría; en cualquiera de estos casos la combustión es defectuosa y el disparo no se produce correctamente, o directamente falla la ignición, no hay detonación.

En las aplicaciones que nos interesan en este capítulo tiene particular interés definir las condiciones que conducen a una combustión estable con llama, ya que se debe evitar una explosión. La llama debe ser estable para que no exista el riesgo de que se corte espontáneamente. Si la llama se corta hay peligro de que haya una explosión, que puede ser muy dañina. La estabilización de la llama puede ser aerodinámica, térmica o química. De ellas probablemente la mas importante sea la estabilización aerodinámica.

Cuando la velocidad de llegada del combustible al quemador es igual a la velocidad con que se aleja la llama del quemador se dice que es aerodinámicamente estable, o que está anclada al quemador.



Supongamos que la combustión se produce en la boca de un tubo vertical del cual sale el combustible hacia una atmósfera normal. Como el combustible llena totalmente el tubo, la mezcla con el aire comienza en la boca del quemador. Si el caudal de combustible es insuficiente, no llena totalmente el tubo y la llama se puede producir en el interior del mismo. El tubo se recalienta, lo que puede ser perjudicial. A partir de ese punto se produce la llama, que podemos dividir en dos zonas. La zona mas cercana a la boca del quemador es llamada llama de premezcla o zona reductora, en tanto que la mas alejada se denomina llama de difusión o zona oxidante.

En el croquis vemos las dos zonas diferenciadas. A medida que nos alejamos de la boca del quemador aumenta la velocidad de los gases por el aumento de temperatura que produce una expansión. Como consecuencia de ello la densidad disminuye, lo que genera una fuerza ascensional (el tiraje) y la forma del perfil de velocidades, que era casi plano en el interior del tubo, se hace mas parabólico a medida que nos alejamos de la boca del mismo, debido al rozamiento con las zonas periféricas, mas frías y que se mueven mas lentamente. Además intervienen otros fenómenos que complican el análisis, como ser la conducción de calor desde la llama hacia sus adyacencias, la difusión de masa desde la periferia hacia el interior de la llama y viceversa, etc.

Si la velocidad de propagación de la llama fuese mayor que la velocidad de salida del gas, esta se mueve en dirección aguas arriba y se mete en el tubo (rechupe de la llama). En cambio si la velocidad de propagación de la llama es menor que la de salida del gas esta se aleja de la boca de salida y termina por cortarse, es decir, se apaga. Para que quede anclada al quemador es preciso que ambas velocidades sean iguales. En los quemadores industriales es prácticamente imposible usar este mecanismo para estabilizar la llama, porque debido a la

necesidad de generar grandes cantidades de calor se usan velocidades de combustible muy altas. Si se trata de estabilizar la llama solo por medios dinámicos resulta un fracaso porque se apaga. Entonces se debe recurrir a otros medios, como la estabilización mecánica o térmica. En esencia la estabilización mecánica consiste en dirigir la llama, obligarla a recircular o disminuir su energía cinética introduciendo obstáculos y elementos que la obliguen a efectuar cambios de dirección. Esto equivale a disminuir su velocidad y mantenerla confinada en un espacio limitado para evitar que se desprenda del quemador. La estabilización térmica consiste en someter a la llama a una radiación térmica que le agrega energía extra, de modo de compensar la que pierde por convección hacia el medio comparativamente mas frío que la rodea. Esto permite disminuir las corrientes convectivas que disipan energía y contribuyen a desestabilizar la llama. Un ejemplo de estabilización mecánica y térmica lo constituye la malla metálica que se observa en algunas estufas de pantalla a gas. Esta malla tiene la función de frenar el gas de modo que su velocidad no sea mucho mayor que la de propagación de la llama lo que constituye una estabilización mecánica, pero además está a muy alta temperatura de modo que irradia hacia la llama y la estabiliza térmicamente.

Se denomina *punto de ignición* o *temperatura de ignición* a la temperatura a la que se produce la llama sustentable. En la mayoría de los casos es un valor que depende del estado de las superficies con las que está

en contacto el combustible. Por ejemplo el hidrógeno se inflama a menor temperatura cuando se pone en contacto con esponja de platino, que actúa como un catalizador disminuyendo la energía de activación de la molécula de hidrógeno. La mayor parte de los gases combustibles están formados por hidrocarburos que tienen temperaturas de ignición superiores a los 500 °C, disminuyendo con el peso molecular. Los compuestos oxigenados se caracterizan por tener temperaturas de ignición menores que los hidrocarburos. La siguiente tabla proporciona algunos valores, y se pueden encontrar tablas muy completas, notablemente la del Servicio de Guardacostas de los EU o las de la NFPA.

TEMPERATURAS DE IGNICIÓN DE COMBUSTIBLES EN EL AIRE			
COMBUSTIBLE	T °C	COMBUSTIBLE	T °C
Polvo de carbón	160–190	Coque blando	420–500
Turba (seca al aire)	225–280	Coque duro	500–600
Lignito	250–450	Alquitrán de hulla	550–650
Madera (seca)	300–350	Keroseno	250–290
Hulla	320–450	Gas-oil	330–430
Antracita.	450–500	Fuel-oil	400–450

En los combustibles líquidos a menudo se usa un concepto algo diferente: el llamado *punto de inflamación* que a menudo es de 20 a 50 °C mas bajo que el punto de ignición. El *punto de inflamación* es la temperatura a la que se inflama la superficie del combustible cuando se pone en contacto con una llama pero la combustión no se mantiene una vez que se retira la llama. Este dato es muy importante. Cuanto mas bajo sea, tanto mayor es el riesgo de incendio y explosión en el almacenamiento y manipulación de sustancias inflamables. Se debe consultar la norma NFPA 30 para las condiciones de seguridad en el manejo.

LÍMITES DE INFLAMABILIDAD Y TEMPERATURAS DE IGNICIÓN DE COMBUSTIBLES EN EL AIRE				
COMBUSTIBLE EN LA MEZCLA, VOL %				
COMBUSTIBLE	Límite inferior de inflamabilidad	Mezcla estequio-métrica	Límite superior de inflamabilidad	Temperatura de ignición
Hidrógeno	4,1–10	29,6	60–80	585
Hidrógeno (con O <sub>2</sub> )	4,4–11,1	66,6	90,8–96,7	585
Monóxido de carbono	12,5–16,7	29,6	70–80	650
Metano	5,3–6,2	9,5	11,9–15,4	650–750
Etano	2,5–4,2	5,7	9,5–10,7	520–630
Etileno	3,3–5,7	6,5	13,5–25,6	545
Acetileno	1,5–3,4	7,7	46–82	425
Etanol	2,6–4,0	6,5	12,3–13,6	350 (en O <sub>2</sub> )
Éter etílico	1,6–2,7	3,4	6,9–7,7	400 (en O <sub>2</sub> )
Benceno	1,3–2,7	2,7	6,3–7,7	570 (en O <sub>2</sub> )
Gasolina	1,4–2,4	–	4. 0–5,0	415 (en O <sub>2</sub> )

### 9.7.1 Calor de combustión. Poder calorífico de un combustible

Se denomina calor de combustión al calor que produce la combustión de la unidad de masa del combustible al quemarse totalmente. Normalmente los combustibles que se usan contienen hidrógeno, que al quemarse produce agua. Si el agua producida está como vapor al medirse el poder calorífico, se los denomina poder calorífico inferior: PCI (o en inglés LHV) y si está como líquido se lo llama poder calorífico superior: PCS, o en inglés HHV. Este último es mayor que el otro porque el vapor al condensarse entrega una cantidad de calor dada por el calor latente de condensación, algo mas de 600 Kcal/Kg. En la gran mayoría de los casos de interés práctico las temperaturas son tan altas que no se puede condensar vapor y se usa el poder calorífico inferior. Damos una tabla con los calores de combustión de algunos combustibles usuales.

Calores de Combustión $\Delta H_{298^\circ\text{K}}$ (Kcal/Kmol)				
Carbono	94.052	n-C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	gas	57.909 + 157.443 · n
Hidrógeno a H <sub>2</sub> O vapor	57.798	n-C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	líquido	57.430 + 156.236 · n
Hidrógeno a H <sub>2</sub> O líquida	68.317	n-C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	sólido	21.900 + 157.000 · n
Monóxido de Carbono	67.636	Benceno	líquido	781.0
Metano	212.79	Ciclohexano	líquido	936.4
Acetileno	310.6	Tolueno	líquido	934.5
Etano	372.8	Xileno	líquido	1088.0
Propano	530.8	Metanol	líquido	173.6
n-Butano	687.9	Etanol	líquido	326.66
n-Pentano	845.3	Éter etílico	líquido	651.7

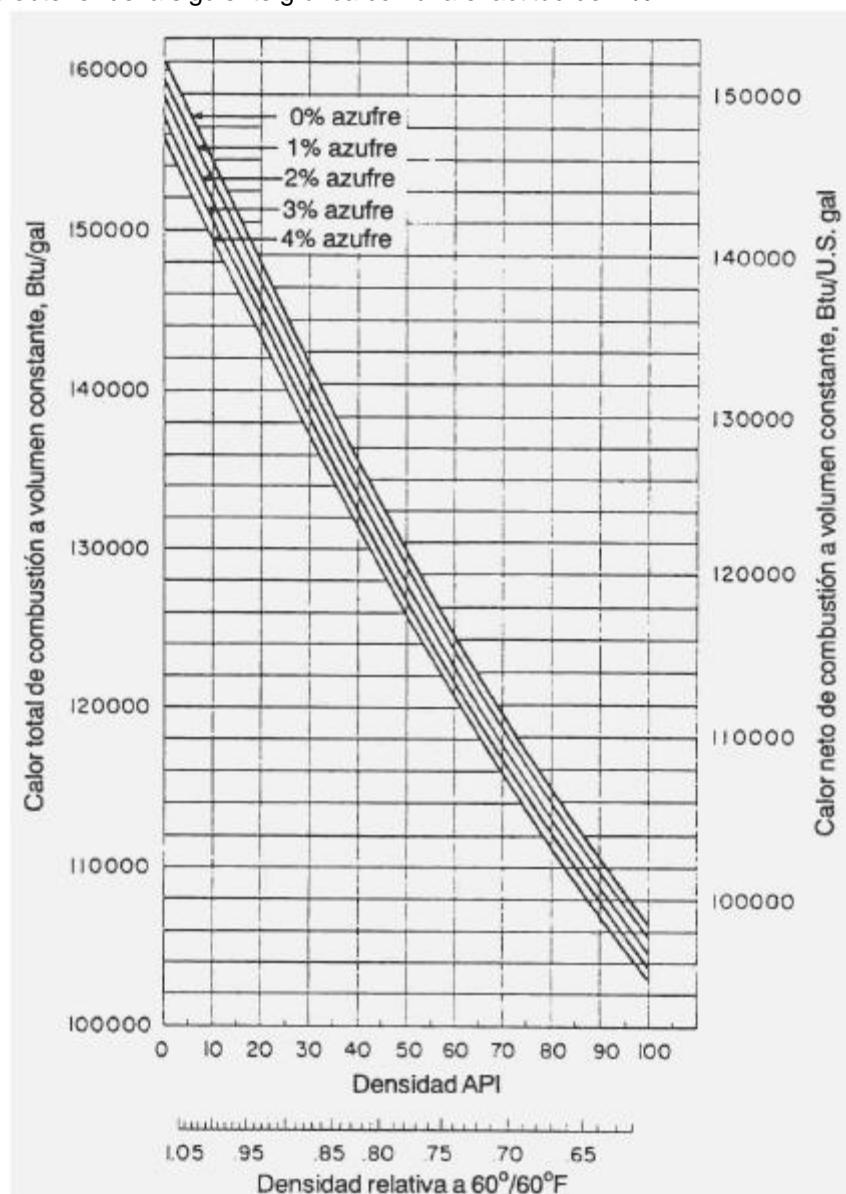
Nota:  $C_nH_{2n+2}$  significa un hidrocarburo saturado (es decir, parafínico) con  $n =$  de 5 a 20. En cuanto a la primera "n" que se antepone a la fórmula significa "normal", esto es, de cadena recta. Si bien los valores son positivos en esta tabla, se debe entender que por convención todos tienen signo negativo.

Para una gran cantidad de combustibles líquidos derivados del petróleo se puede calcular el poder calorífico en Kcal/Kg mediante las siguientes ecuaciones.

$$PCI_{total} = 85.6 + 179.7 \cdot H\% - 63.9 \cdot S\% \quad (9-35)$$

$$PCI_{neto} = 85.6 + 127 \cdot H\% - 63.9 \cdot S\% \quad (9-36)$$

También se puede obtener de la siguiente gráfica con una exactitud del 1%.



Se debe recordar que la densidad relativa es numéricamente igual a la densidad expresada en  $gr/cm^3$ . Para obtener el poder calorífico en  $KJ/m^3$  se debe multiplicar por 278.7163.

El combustible líquido derivado del petróleo más usado en los hornos industriales es el llamado Fuel oil #1 o #2, que es una denominación norteamericana que proviene de la norma ASTM D 396. Consultar la norma mencionada, o la tabla 9-9 del "Manual del Ingeniero Químico" de Perry. Los combustibles de clase #4 o #5 se consideran normalmente pesados, y a veces se los denomina impropriamente como "tipo bunker oil" mientras que los más livianos se suelen clasificar como "combustibles para aviones" del tipo JP4 y similares, también llamado "querosén blanco". El combustible que llamamos querosén, que se podría clasificar como un combustible más liviano que el fuel oil #1, no es considerado por la norma ASTM D 396, debido a que en los Estados Unidos está normado por una legislación federal. Tampoco se incluyen los combustibles usados para motores diesel, que en nuestro medio se denominan gas oil.

Los combustibles pesados tipo "bunker oil" se usan en motores marinos, y constituyen una clase más pesada que el fuel oil #6. Los quemadores que usan este tipo de combustible, más barato que los combustibles

livianos, requieren un diseño especial y tienen mas problemas para el arranque, particularmente en climas fríos, debido a la viscosidad elevada que los caracteriza. Los denominados "bunker A" corresponden aproximadamente al fuel oil #5 y "bunker B o C" al #6 o mas pesado.

En el caso de los combustibles gaseosos se acostumbra informar el PCI en Kcal/m<sup>3</sup> donde el volumen está medido en condiciones normales es decir a 18 °C y 1 ata. La siguiente tabla proporciona algunos valores.

Calor de combustión de componentes gaseosos a 18° C			
GAS		Kcal/mol	Kcal/m <sup>3</sup>
H <sub>2</sub>	Superior	68.3	2860
	Inferior	57.8	2420
CO		67.4	2750
CH <sub>4</sub>	Superior	212.8	8910
	Inferior	191.8	8035
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Superior	310.6	13020
	Inferior	300.1	12580
C <sub>a</sub> H <sub>b</sub>	Superior	98.2 - a + 28.2 - b + 28.8	4115 - a + 1180 - b + 1210
	Inferior	98.2 - a + 23 - b + 28.8	4115 - a + 960 - b + 1210

Se han determinado los valores de poder calorífico para gran cantidad de combustibles, que se encuentran tabulados en manuales y textos, pero si no se conoce es posible estimarlo conociendo la composición química del combustible. Este puede ser sólido, líquido o gaseoso pero siempre contiene C, H, O, S y humedad. Llamamos C%, H%, O% y S% a la composición centesimal del combustible (en peso) de los componentes carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre. Además contiene humedad cuya proporción es Hum%.

Puesto que 1 Kg de carbono produce 8100 Kcal, 1 Kg de hidrógeno produce 28750 Kcal y 1 Kg de azufre produce 2500 Kcal no es difícil calcular el calor producido por la combustión de 1 Kg de combustible. Además, para evaporar 1 Kg de agua (humedad) se consumen aproximadamente 600 Kcal. Por otra parte hay que tener en cuenta el oxígeno que puede contener el combustible, que se debe considerar combinado con parte del hidrógeno de modo que hay que restarlo del hidrógeno total presente. Dado que 1 g de hidrógeno se combina con 8 g de oxígeno tenemos una simple regla de tres:

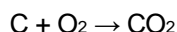
$$\begin{array}{l} 1 \text{ g H} \text{ --- } 8 \text{ g O} \\ x \text{ --- } \text{O\%} \quad \textcircled{R} \quad x = \text{O\%}/8 \end{array}$$

Esto es lo que hay que restar al hidrógeno. Por lo tanto el poder calorífico inferior es:

$$\text{PCI} = 8100 \cdot \text{C\%} + 28750 \left\{ \text{H\%} - \frac{\text{O\%}}{8} \right\} + 2500 \cdot \text{S\%} - 600 \cdot \text{Hum\%} \quad (9-36)$$

### 9.7.2 Aire necesario para la combustión

Sea un combustible de composición conocida, que se quema totalmente. Suponiendo que no haya aire en exceso, vamos a calcular la cantidad de aire necesaria. Para quemar 1 Kg de carbono se requieren 32 Kg de oxígeno según la ecuación:

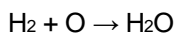


Pesos moleculares:

$$12 \quad 32 \quad 40$$

Por lo tanto para 1 Kg de carbono se requieren 32/12 Kg de oxígeno.

Para el hidrógeno la ecuación es:



Pesos moleculares:

$$2 \quad 16 \quad 18$$

Por lo tanto para 1 Kg de hidrógeno se requieren 16/2 = 8 Kg de oxígeno.

Si el combustible contiene oxígeno, parte del hidrógeno se combina con el oxígeno por lo que a la cantidad de oxígeno necesaria para combinarse con el hidrógeno hay que restarle la octava parte del % de oxígeno presente en el combustible. Si el combustible contiene azufre, como para quemar 32 g de S se necesitan 32 g de oxígeno, para 1 Kg de S se necesita 1 Kg de oxígeno. La masa teórica de oxígeno necesario será:

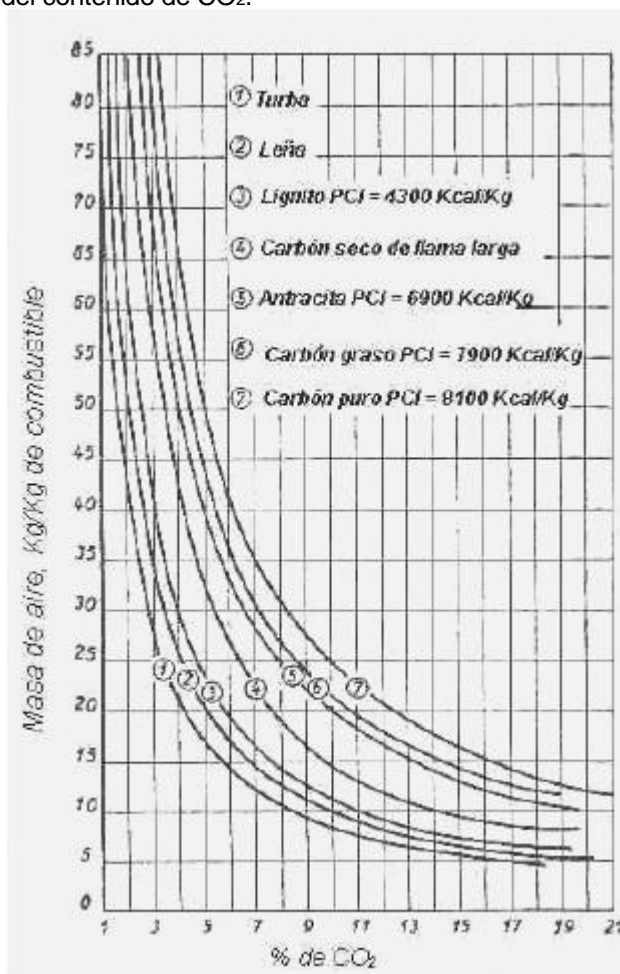
$$\frac{32}{12} \text{C\%} + \frac{16}{2} \left\{ \text{H\%} - \frac{\text{O\%}}{8} \right\} + \text{S\%} = 2.6666 \cdot \text{C\%} + 8 \cdot \text{H\%} - \text{O\%} + \text{S\%} \quad (9-37)$$

Como el aire contiene 23.1% de oxígeno en peso, para 1 Kg de combustible se necesita una masa teórica de aire:

$$M_t = \frac{1}{0.231} [2.6666 \cdot \text{C\%} + 8 \cdot \text{H\%} - \text{O\%} + \text{S\%}] = 11.59 \cdot \text{C\%} + 18.5 \cdot \text{H\%} + 4.33 \cdot (\text{S\%} - \text{O\%})$$



La gráfica adjunta permite estimar la masa de aire, en Kg de aire por Kg de combustible para algunos combustibles sólidos en función del contenido de CO<sub>2</sub>.



Puesto que la densidad del aire a 15 °C y 1 atm es 1.225 se deduce que el volumen teórico del aire necesario para quemar 1 Kg de combustible es:

$$V_t = \frac{1}{1.225} [11.59 \cdot C\% + 18.5 \cdot H\% + 4.33 \cdot (S\% - O\%)] \quad (9-38)$$

En realidad para asegurar una combustión completa es preciso contar con abundancia de oxígeno, lo que significa que se requiere un exceso de aire. Sea el exceso de aire  $e$  (en tantos por uno). La masa de aire

$$M_{\text{real}} = M_t + e \cdot M_t = M_t(1 + e) \quad (9-39)$$

r  
a  
l  
e  
s  
:

El valor de  $e$  depende de la naturaleza y composición del combustible, del diseño del horno y de la eficacia de los quemadores. Para carbón o lignito en bruto el valor de  $e$  va de 70 a 80% y puede llegar a 100%; en condiciones especialmente buenas es de 60%. Con gas o carbón pulverizado  $e$  está en el 30-40% y en condiciones muy favorables es de 15-20%. El valor de  $e$  para cada combustible y estado operativo del horno se puede obtener de un análisis del gas a la salida de la cámara de combustión. Es fácil ver que el elemento de juicio más importante es el CO<sub>2</sub>, porque la reacción que corresponde a la combustión del monóxido de carbono es:



Esta reacción es reversible, por lo que para asegurar una combustión completa del monóxido de carbono es necesario asegurar exceso de oxígeno. Por lo tanto el exceso de aire y el contenido de dióxido de carbono están directamente relacionados.

El volumen parcial del CO<sub>2</sub> producido ocupa el mismo espacio que el volumen parcial del oxígeno en el aire. El porcentaje en volumen del oxígeno del aire es 20.9%. Si el gas a la salida del horno tuviese 20.9% de CO<sub>2</sub> eso significaría que el oxígeno se combinó totalmente con el carbono para dar CO<sub>2</sub>. Nótese que este

porcentaje de  $\text{CO}_2$  no toma en cuenta la variación de volumen del aire por efecto de otros gases producidos por la combustión, o sea que se calcula sobre la base de aire que entra y no sobre el humo a la salida. Si el

porcentaje en volumen de CO<sub>2</sub> es menor de 20.9% y no hay monóxido de carbono (o sea que la combustión fue completa) sólo se puede deber a que el CO<sub>2</sub> está diluido por un exceso de aire.

Siendo %CO<sub>2</sub> el porcentaje de CO<sub>2</sub> en volumen en el humo, está en la misma relación con 0.209 como 1 con (1 + e), es decir:

$$\frac{\%CO_2}{0.209} = \frac{1}{1+e} \quad \textcircled{R} \quad 1+e = \frac{0.209}{\%CO_2}$$

Si tomamos en cuenta que el combustible casi siempre contiene hidrógeno, como 12 Kg de carbono se combinan con 32 Kg de oxígeno, mientras que 4 Kg de hidrógeno se combinan con igual cantidad (32 Kg de oxígeno) formando dos volúmenes de vapor de agua, se encuentra mediante simples reglas de tres que el volumen de oxígeno que se combina con el hidrógeno es tres veces mayor por unidad de peso que el que se combina con el carbono:

$$\begin{array}{l} 12 \text{ g C} \text{ ————— } 32 \text{ g O}_2 \\ 1 \text{ g C} \text{ ————— } x = 32/12 = 8/3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} 24 \text{ g H}_2 \text{ ————— } 32 \text{ g O}_2 \\ 1 \text{ g H}_2 \text{ ————— } x = 8 \end{array}$$

Como el volumen de oxígeno combinado con el carbono es igual (en %) al porcentaje de CO<sub>2</sub> en volumen en el humo, que llamamos %CO<sub>2</sub>, el volumen combinado con el hidrógeno es:

$$\%CO_2 - 3 \frac{H\%}{C\%}$$

H% y C% son los porcentajes en peso de hidrógeno y carbono en el combustible. Para los hidrocarburos parafínicos gaseosos de fórmula general C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> el valor de H% está en el orden de 15%, y por supuesto el C% vale alrededor de 75%. De tal modo para estos combustibles la relación H%/C% vale aproximadamente 0.2. En los hidrocarburos líquidos la relación H%/C% es mas baja, del orden de 1/6, o sea 0.17. En los combustibles sólidos esta relación varía ampliamente según la clase, desde 0.12 hasta 0.007.

El volumen de oxígeno combinado con el carbono y el hidrógeno es:

$$\%CO_2 + \%CO_2 - 3 \frac{H\%}{C\%} = \%CO_2 \left\{ 1 + 3 \frac{H\%}{C\%} \right\}$$

Ahora, el volumen total de oxígeno consumido dividido el volumen de aire que interviene en la combustión (V<sub>c</sub>) es igual al volumen de oxígeno que contiene el aire dividido por el volumen total de aire.

$$\frac{\%CO_2 \left\{ 1 + 3 \frac{H\%}{C\%} \right\}}{V_c} = \frac{0.209}{V_t} \quad \textcircled{R} \quad \%CO_2 \left\{ 1 + 3 \frac{H\%}{C\%} \right\} = \frac{0.209 - V_c}{V_t} = \frac{0.209}{V_t / V_c} = \frac{0.209}{\frac{V_c + e - V_c}{V_c}} = \frac{0.209}{1+e} \quad \textcircled{R}$$

$$\textcircled{R} \quad \%CO_2 \left\{ 1 + 3 \frac{H\%}{C\%} \right\} = \frac{0.209}{1+e}$$

Aquí debemos volver a recalcar que %CO<sub>2</sub> identifica al porcentaje de CO<sub>2</sub> calculado en base al *aire que entra al horno*. En la práctica, como el análisis se hace sobre el humo, resulta útil determinar e con ese dato. Luego de operar resulta:

$$1+e = \frac{0.209}{\%CO_2''} \frac{1+3 \frac{H\%}{C\%} \%CO_2''}{1+3 \frac{H\%}{C\%}}$$

$$e = \frac{3.76 - O\%}{100 \%CO_2'' - 4.76 - O\%}$$

$$e = \frac{O\%}{0.266 - N\% - O\%}$$

$$1+e = \frac{100 (100 \%CO_2'' )F}{4.76 - \%CO_2''}$$

$$e = \frac{O\% - (4.76 F)}{100 - 4.76 - O\%}$$

(9-40)

Donde:

$$F = \frac{\frac{H\%}{C\%}}{\frac{H\%}{C\%} + 4}$$

%CO<sub>2</sub>'' es el porcentaje de CO<sub>2</sub> en volumen en los humos. O% es el porcentaje de O<sub>2</sub> en volumen en los humos y N% es el porcentaje de N<sub>2</sub> en volumen en los humos. H% y C% son los porcentajes en peso de C y de H en el combustible. El análisis de los humos que emite el horno se hacía primitivamente con el apar-

to volumétrico de Orsat. Por tradición, se suele llamar al resultado del análisis de humos el "análisis de Orsat" aunque el equipo usado hoy en día tenga otro fundamento.

### 9.7.3 Temperatura teórica de llama

La temperatura teórica de llama es una variable ficticia pero cómoda en un análisis idealizado, que no se puede medir en las combustiones reales debido a que en la práctica existe una serie de comportamientos no ideales y a que la combustión no es adiabática. También se conoce esta variable como temperatura adiabática de llama.

Si suponemos que la combustión es completa y adiabática y que se inicia a temperatura ambiente, el calor liberado por la combustión eleva la temperatura hasta un valor al que llamamos temperatura teórica de llama o temperatura adiabática de llama.

Puesto que una combustión no puede violar el Primer Principio de la Termodinámica, asumiendo que esta ocurre en un recinto cerrado y a presión constante obtenemos de la ecuación (3-7''):

$$Q = H - W \quad \text{R} \quad H = Q + W$$

Como el sistema no produce trabajo mecánico y la reacción es adiabática, tanto  $Q$  como  $W$  son nulos, y de ello resulta que  $\Delta H$  también vale cero. De ello se deduce que la entalpía de los productos es igual a la de los reactivos. Pero recordemos que los reactivos se encuentran a la temperatura inicial, que es la atmosférica, mientras que los productos se encuentran a la temperatura adiabática de llama. Llamando  $T^*$  a la temperatura teórica de llama tenemos:

$$H = 0 \quad \text{R} \quad H_{r,T0} = H_{p,T^*}$$

Pero por definición el calor de la reacción de combustión es la diferencia de las entalpías de los reactivos y los productos. Entonces tenemos que el calor de combustión es:

$$H_R^\circ = H_{r,T0} - H_{p,T0} \quad \text{R} \quad \text{(9-41)}$$

Si despejamos la entalpía de los reactivos a la temperatura ambiente y la reemplazamos en la ecuación anterior obtenemos:

$$H_R^\circ + H_{p,T0} = H_{p,T^*} \quad \text{R} \quad H_R^\circ + H_{p,T0} - H_{p,T^*} = 0$$

La entalpía de los productos de la combustión se puede calcular si conocemos su caudal de masa y calor específico, de donde se puede obtener fácilmente la temperatura adiabática de llama. Reemplazando en la igualdad anterior obtenemos:

$$H_R^\circ + \dot{m}_p C_{p,p} (T_0 - T^*) = 0 \quad \text{R} \quad T^* = T_0 - \frac{H_R^\circ}{\dot{m}_p C_{p,p}}$$

Si no se conoce el calor de combustión se puede reemplazar por el PCI del combustible.

Otra manera de plantear las cosas para poder calcular la temperatura teórica o adiabática de llama es la siguiente. Si se hace un balance de energía entre la cámara de combustión y el exterior con intercambio de calor  $Q$  en estado estacionario tenemos la siguiente igualdad.

$$Q_g = Q_i + H_{r,T0} - H_{p,T^*} \quad \text{R} \quad Q_g - Q_i + H_{p,T^*} - H_{r,T0} = 0$$

Podemos simplificar esta ecuación si asumimos despreciable el calor intercambiado con el medio, obteniendo:

$$Q_g + H_{p,T^*} - H_{r,T0} = 0$$

Esta es esencialmente la misma igualdad (9-41). Puesto que el calor generado por combustión por unidad de tiempo es el PCI del combustible multiplicado por el caudal másico de combustible, obtenemos:

$$\dot{m}_{comb} \cdot \text{PCI} + \dot{m}_p C_{p,p} (T_s - T_0) - \dot{m}_{aire} C_{p,aire} (T^* - T_0) - \dot{m}_{comb} C_{p,comb} (T^* - T_0) = 0$$

Despreciando la contribución del combustible en los reactivos cuando la relación aire/combustible es elevada (lo que es muy común) tenemos:

$$\dot{m}_{comb} \cdot \text{PCI} + \dot{m}_p C_{p,p} (T_s - T_0) - \dot{m}_{aire} C_{p,aire} (T_e - T_0) = 0 \quad \text{R} \quad \text{(9-42)}$$

En esta ecuación el caudal de masa de los productos se puede medir en el escape, ya que es el caudal de masa de humos.  $T^*$  es la temperatura adiabática de llama,  $T_e$  es la temperatura de entrada del aire a la cámara de combustión y todos los demás componentes son conocidos.

### 9.7.4 Temperatura de combustión a presión constante

Como hemos explicado antes, la producción de vapor destinado a generación de electricidad se hace por medio del ciclo de Rankine, cuyo rendimiento aumenta con la temperatura máxima de recalentamiento del vapor. Por ello importa mucho conseguir temperaturas tan altas como sea posible en el horno, para que el

recalentador de vapor alcance también temperaturas elevadas. La temperatura que alcanzan los humos en el horno depende de varios factores, tales como la naturaleza del combustible, la temperatura de entrada del aire al horno, del exceso de aire usado y de la naturaleza de las paredes del horno.

Cuando el horno se encuentra en régimen permanente, una parte de la energía liberada por la combustión se transmite por radiación a las paredes del horno, y el resto es absorbida por los humos producidos por la combustión, lo que hace que su temperatura aumente. De la porción que reciben las paredes, si estas están construidas de refractario una parte será re irradiada hacia el interior y el resto es conducida al exterior. Desde luego, si las paredes no son refractarias esto no sucede, como vemos en el caso de ciertos diseños modernos. En cualquier caso, las paredes absorben una parte de la energía que reciben, que llamaremos  $n$ . Se puede calcular la cantidad de calor que actúa sobre los humos para elevar su temperatura desde el valor  $t_0$  hasta  $t_1$ . Sea  $C_p$  el calor específico del humo. Se conoce el volumen real (esto es, incluido el exceso) de aire consumido por Kg de combustible, que llamamos  $V_p$ . Entonces la masa de aire consumido por Kg de combustible se obtiene multiplicando por la densidad del aire, que vale aproximadamente 1.23:

$$M = 1.23 \cdot V_p$$

El calor absorbido por el humo y empleado en elevar su temperatura es entonces:

$$C_p(M + 1)(t_1 - t_0)$$

Por cada Kg de combustible se produce una cantidad de calor  $Q$ , igual, dicho sea de paso, al poder calorífico del combustible. De modo que cuando el horno se encuentra en estado de régimen estable, todo el calor producido por Kg de combustible tiene que ser igual al que pasa al exterior más el que se usa para aumentar la temperatura del humo. Es decir, planteando un balance similar al del apartado anterior:

$$Q = n \cdot Q + C_p(M + 1)(t_1 - t_0) \quad \textcircled{R}$$

$$t_1 = t_0 + \frac{Q(1 - n)}{C_p(M + 1)}$$

(9-43)

### **Ejemplo 9.10 Cálculo de la temperatura operativa de un horno.**

En un horno revestido de paredes refractarias en el cual se quema carbón de alta calidad se arranca con una temperatura inicial  $t_0 = 15$  °C. Para este horno la relación de peso de aire a peso de combustible es 18 y podemos asumir un calor específico del humo  $C_p = 0.25$  Kcal/(Kg °C). Asumiendo que en el arranque no se pierde calor al medio, calcular la temperatura final de régimen.

#### **Solución**

Para un carbón mineral de buena calidad podemos asumir un poder calorífico inferior del orden de 8000 Kcal/Kg. En consecuencia, aplicando la ecuación anterior tenemos:

$$t_1 = t_0 + \frac{Q(1 - n)}{C_p(M + 1)} = 15 + \frac{8000(1 - 0)}{0.25(18 + 1)} = 1700 \text{ °C}$$

En una condición más realista, si en el arranque se pierde el 25% de la energía que reciben las paredes por efecto de la absorción, la temperatura resulta mucho menor. En efecto:

$$t_1 = t_0 + \frac{Q(1 - n)}{C_p(M + 1)} = 15 + \frac{8000(1 - 0.25)}{0.25(18 + 1)} = 1270 \text{ °C}$$

### **9.7.5 Pérdidas de calor en la chimenea y cenizas**

Una cierta cantidad del calor liberado por la combustión se pierde irreversiblemente con los gases que escapan por la chimenea. Esto es inevitable, pero se puede disminuir esa cantidad tomando medidas apropiadas. La variable principal que gobierna la pérdida de calor en la chimenea es el exceso de aire. Si este es muy grande, el nitrógeno que contiene, que se comporta como un gas inerte porque no interviene en la combustión, se calienta inútilmente. Por lo tanto el control estrecho y permanente de la composición de los humos es esencial para un funcionamiento técnicamente correcto y económicamente sano.

La cantidad de calor perdido en la chimenea se puede calcular o medir. La medición de la pérdida de calor no está afectada por las idealizaciones introducidas en el modelo físico y matemático usado para el cálculo, que no toma en cuenta ciertos factores, por ejemplo, los cambios de régimen de marcha y las condiciones transitorias del arranque. Esta medición se puede concretar analizando la composición del humo y midiendo su caudal y temperatura. De tal modo se puede obtener una medida más o menos continua de la cantidad de calor que se pierde en los gases. El cálculo de la cantidad de calor perdido en la chimenea es relativamente simple y se basa en la masa de humos producidos por la combustión de la unidad de masa de combustible. Puesto que el humo tiene una composición conocida a través del análisis de Orsat, se puede calcular su calor específico. El humo puede contener anhídrido carbónico (producto de la combustión del oxígeno), vapor de agua (producto de la combustión del hidrógeno), nitrógeno (que no resulta alterado por la combustión) y cantidades pequeñas de otras sustancias, que se desprecian. Suponiendo que el aire entra

al horno con una temperatura de entrada  $t_e$  (que por lo general se toma igual a la temperatura atmosférica) y se calienta hasta la temperatura final de los humos  $t_f$  el calor perdido por la chimenea se puede calcular:

$$Q_p = C_{p_h} (t_f - t_e) M \quad (9-44)$$

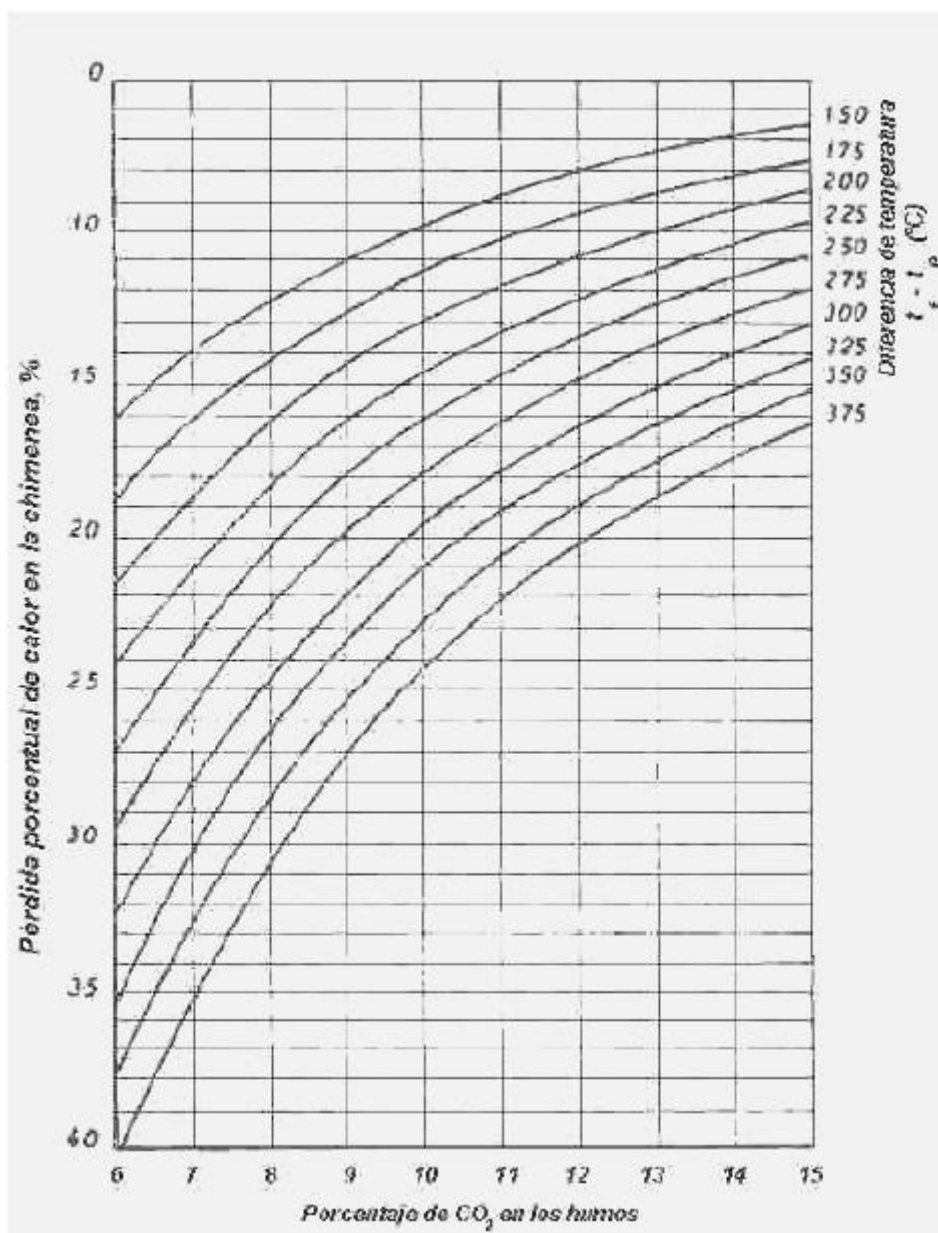
Donde:  $C_{p_h}$  es el calor específico del humo, y  $M$  es la masa de humos producidos por Kg de combustible. El calor específico del humo se puede calcular mediante la ecuación (2-58) del apartado 2.3.1.1 del capítulo 2. Es posible obtener una expresión porcentual de las pérdidas de calor en la chimenea si dividimos la expresión anterior por el poder calorífico inferior del combustible. Llamando  $P_{pc}$  a esta pérdida tenemos:

$$P_{pc} = 100 \frac{C_{p_h} (t_f - t_e) M}{PCI} \quad (9-45)$$

La masa de humos producidos depende del exceso de aire usado en el horno que viene dado como ya se dedujo en función del porcentaje de  $CO_2$  en volumen en los humos "% $CO_2$ ". Se puede encontrar entonces una relación de la forma general:

$$P_{pc} = f(C_{p_h}, (t_f - t_e), \%CO_2, PCI)$$

La figura adjunta muestra los valores aproximados de  $P_{pc}$  en función de la diferencia de temperatura y del contenido de  $CO_2$  en los humos.



De la ecuación anterior se deducen varias ecuaciones empíricas que permiten calcular las pérdidas de calor en la chimenea. Una de ellas es la de Hassenstein:

$$P_{pc} = k \frac{t_f - t_e}{\%CO_2} 100 \quad (9-46)$$

$k$  es un coeficiente empírico que depende del combustible y viene dado por la siguiente tabla.

Combustible	$k$
Antracita	0.684
Antracita magra	0.648
Coke	0.702
Lignito	0.653
Lignito xiloide	0.721
Turba	0.718
Leña	0.798
Fuel oil	0.562

Si comparamos la gráfica anterior con la ecuación de Hassenstein notamos una discrepancia evidente, ya que la gráfica no distingue entre distintos combustibles, en tanto que en la ecuación aparece el coeficiente empírico  $k$  que varía de un combustible a otro.

Las pérdidas de calor por eliminación de cenizas sólo aparecen en combustibles sólidos con elementos capaces de formar escoria y cenizas. Estos son todos los carbones, turba, leña, y combustibles residuales usados para recuperación de energía como cáscara de girasol, cáscara de maní, expeler, bagazo, astillas o virutas de madera, y otros por el estilo. Para determinar la pérdida de calor en la ceniza y escoria hay que determinar el contenido de carbono en las mismas, por análisis químico. La siguiente ecuación permite calcular esta pérdida.

$$P_i = \frac{8100 r (R_e + R_c)}{M - PCI} \quad (9-47)$$

Donde:  $P_i$  es la pérdida de calor en la ceniza y escoria (como % del calor total liberado en la combustión),  $r$  es el porcentaje de carbono encontrado en las cenizas y escorias,  $R_e$  es la masa de escoria producida por hora,  $R_c$  es la masa de ceniza producida por hora,  $M$  es la masa de combustible quemado por hora y  $PCI$  es el poder calorífico inferior del combustible.

Normalmente las pérdidas por cenizas y escoria (cuando existen) son mucho menores a las que se producen en la chimenea.

### **Ejemplo 9.11 Cálculo de la pérdida de calor en la chimenea de un horno.**

Una antracita magra con un poder calorífico inferior  $PCI = 7800$  Kcal/Kg se quema en el horno de una caldera. La temperatura del ambiente es  $20$  °C, y la temperatura final de los humos  $t_f$  es  $250$  °C. La concentración de dióxido de carbono en el humo es del 10%. ¿Cuál es la pérdida de calor en la chimenea?. ¿Cuál es la pérdida de calor en las cenizas si se quema combustible a razón de  $1000$  Kg/hora?.

#### Datos

La masa de cenizas producida por hora es:  $R_c = 20$  Kg. La masa de escoria producida por hora:  $R_e = 80$  Kg. El porcentaje de carbono encontrado en las cenizas y escorias es:  $r = 12\%$ .

#### Solución

De acuerdo al gráfico anterior para una diferencia de temperaturas  $t_f - t_e = 230$  °C tenemos:  $P_{pc} = 14.9\%$ . Aplicando la ecuación de Hassenstein:

$$P_{pc} = k \frac{t_f - t_e}{\%CO_2} 100 = \frac{0.648 \cdot 230}{10} = 14.9$$

Si bien en este caso se obtiene una concordancia muy buena entre los resultados de ambos métodos, esto no sucede a menudo ni tan exactamente.

En cuanto a la pérdida de calor en las cenizas, aplicando la última ecuación tenemos:

$$P_i = \frac{8100 r (R_e + R_c)}{M - PCI} = \frac{8100 \cdot 12 (80 + 20)}{1000 - 7800} = 1.25\%$$

### **9.7.6 Eficiencia y economía de la combustión**

Como ya hemos explicado, la combustión perfecta ocurre en presencia de un exceso de aire que produce la conversión de todo el carbono, hidrógeno y eventualmente azufre presentes en el combustible en dióxido de carbono, agua y dióxido de azufre. Es decir, es esencial tener un exceso de aire porque de lo contrario se genera monóxido de carbono debido a una combustión incompleta, lo que es antieconómico y trae problemas por violación a las leyes de protección ambiental. Sin embargo, un "excesivo exceso" de aire es per-

judicial para la eficiencia y la economía del funcionamiento porque el nitrógeno del aire es un gas inerte que hay que calentar sin beneficio alguno. De modo que la pregunta es ¿cuánto exceso de aire conviene usar?. Otra pregunta importante es ¿cuánta pérdida de calor en la chimenea se puede tolerar?.

La mejor medida del equilibrio justo en este y otros factores operativos es la eficiencia o rendimiento del conjunto de horno y caldera. Se define de la manera habitual.

$$\eta = \frac{m_v (h_v - h_a)}{m_c \cdot \text{PCI}} \quad (9-48)$$

Donde:  $m_v$  es la cantidad de masa de vapor producida por unidad de tiempo,  $h_v$  es la entalpía del vapor a la salida del último recalentador,  $h_a$  es la entalpía del agua a la entrada a la caldera,  $m_c$  es el gasto de combustible por unidad de tiempo y PCI es el poder calorífico inferior del combustible. En definitiva, es fácil ver que el rendimiento no es otra cosa que el cociente de la energía total que adquiere el vapor sobre la energía total liberada por el combustible. Como en cualquier otro equipo el objetivo es aumentar el rendimiento lo mas posible dentro de lo que resulte económicamente factible.

El siguiente método en unidades inglesas (T. Stoa, "Calculating Boiler Efficiency and Economics", *Chemical Engineering*, July 16, 1979, pág. 77-81) permite hacer rápidamente los cálculos de eficiencia a partir de muy pocos datos. El exceso de aire necesario para la combustión se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$e = \frac{a - \text{O}\%}{1 - 0.0476 \cdot \text{O}\%} \quad (9-49)$$

Donde  $a$  es un parámetro de ajuste que depende del tipo de combustible usado, y O% es el porcentaje de oxígeno en los gases de salida del horno, medido por un aparato de Orsat. Los valores del parámetro  $a$  se obtienen de la siguiente tabla.

Combustible	$a$
Gas natural	4.55570 - (0.026942 · O%)
Fuel oil # 2	4.43562 + (0.010208 · O%)

La eficiencia o rendimiento del conjunto de horno y caldera se puede expresar en función de la diferencia de temperaturas  $\Delta t = t_f - t_e$ . La siguiente expresión resulta, como la anterior, de un ajuste no lineal de distintos datos experimentales.

$$\eta = \frac{\Delta t \cdot b}{m} \quad (9-50)$$

$b$  y  $m$  son dos parámetros de ajuste no lineal. Los valores de estos parámetros se pueden obtener de las siguientes relaciones en función del porcentaje de aire en exceso  $e$ .

$$\text{Gas natural: } \log(-m) = -0.0025767 \cdot e + 1.66403$$

$$\log(b) = -0.0025225 \cdot e + 3.6336$$

$$\text{Fuel oil \# 2: } \log(-m) = -0.0027746 \cdot e + 1.66792$$

$$\log(b) = -0.0025225 \cdot e + 3.6336$$

El cálculo debe seguir los siguientes pasos.

1. Determinar el porcentaje de oxígeno en el humo mediante el análisis de Orsat.
2. Determinar la diferencia de temperaturas  $\Delta t$ .
3. Calcular el porcentaje de aire en exceso  $e$ .
4. Calcular  $b$  y  $m$ .
5. Calcular la eficiencia del conjunto de horno y caldera.

El costo del vapor producido por la instalación se puede calcular mediante la siguiente relación.

$$C_v = \frac{8760 \cdot m_v \cdot C_c \cdot h_v}{\eta} \quad (9-51)$$

Donde  $C_v$  es el costo del vapor en dólares por año,  $m_v$  es el caudal de vapor en Lb/hora,  $C_c$  es el costo del combustible en dólares por millón de BTU y  $h_v$  es la entalpía del vapor producido en BTU/Lb. En esta última ecuación el rendimiento debe estar expresado en tantos por uno.

### **Ejemplo 9.12 Cálculo de los parámetros económicos de una caldera.**

El estudio de una instalación ha arrojado los siguientes datos. El porcentaje de oxígeno en el humo es 5%, y la diferencia de temperaturas  $\Delta t$  es de 550 °F. Se estudia la posibilidad de instalar un economizador que supuestamente reducirá la diferencia de temperaturas en 200 °F. ¿Cuál será el ahorro anual si el costo del combustible es de 2.79 dólares por millón de BTU, usando fuel oil # 2 y la capacidad de la caldera es de 100000 Lb/hora de vapor con una entalpía  $h_v$  de 1160 BTU/Lb?.



**Solución**

Hay varias formas de encarar la solución. Una de ellas consiste en calcular el rendimiento de la instalación con y sin economizador, para luego estimar el ahorro anual. Procedemos por pasos de la siguiente manera.

1. Rendimiento sin economizador.

$$a = 4.43562 + (0.010208 \cdot 5) = 4.486602$$

$$e = \frac{a - 0\%}{1 \cdot 0.0476 - 0\%} = \frac{4.486602 - 5}{1 \cdot 0.0476 - 5} = 29.44\%$$

$$\log(-m) = -0.0027746 - e + 1.66792 = 1.586237 \quad \textcircled{R} \quad m = -38.568856$$

$$\log(b) = -0.0025225 - e + 3.6336 = 3.5593376 \quad \textcircled{R} \quad b = 3625.247$$

$$\eta_1 = \frac{\Delta t \cdot b}{m} = \frac{550 \cdot 3625.247}{-38.568856} = 79.73\%$$

2. Rendimiento con economizador.

Los valores de  $a$ ,  $e$ ,  $m$  y  $b$  sin variaciones. El rendimiento cambia porque depende de  $\Delta t$  que antes valía 550 y que ahora vale 350 °F.

$$\eta_2 = \frac{\Delta t \cdot b}{m} = \frac{350 \cdot 3625.247}{-38.568856} = 84.92\%$$

3. Cálculo de la economía de combustible.

$$C_v = 8760 - m \cdot v - C_c - h_v \left| \frac{1}{\eta_1} \right| = 8760 - 100000 - 2.79 \cdot 10^6 - 1160 \left| \frac{1}{0.8492} \right| = 217321 \frac{\text{dólares}}{\text{año}}$$

**9.8 Condensación del vapor**

Todas las partes de un sistema de generación de vapor son importantes cualquiera sea el destino final del vapor, pero hay dos cuya importancia excede a la de los demás: la caldera y el condensador. La caldera es un equipo sumamente costoso que se debe preservar a toda costa de cualquier deterioro. No es nuestro propósito extendernos sobre esta cuestión que es mas bien un tema mecánico y excede los objetivos que nos hemos propuesto. En cambio la calidad del condensado cae dentro de nuestro interés específico.

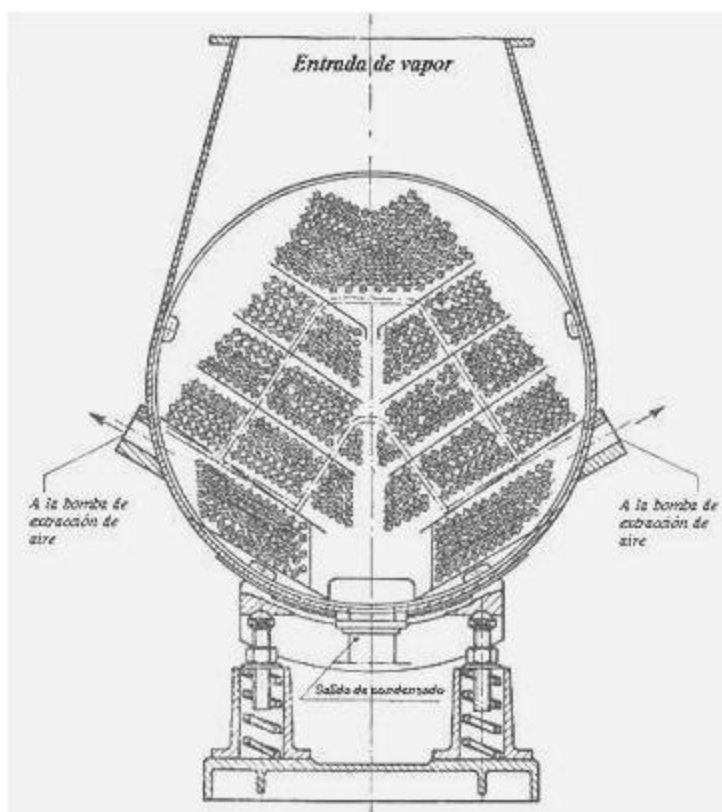
El condensador es un equipo de la mayor importancia para el funcionamiento económico de una turbina de vapor. El objetivo del condensador es, como ya explicamos, producir una presión muy baja en el escape de la turbina.

También hemos explicado que los condensadores se dividen en condensadores de mezcla y de superficie. Las bombas requeridas para el funcionamiento de ambos tipos de condensador son las siguientes.

1. Condensadores de superficie: una bomba de agua de enfriamiento; una bomba de condensado; una bomba de vacío para extraer el aire en el arranque.
2. Condensadores de mezcla: una bomba de condensado; una bomba de vacío para extraer el aire en el arranque.

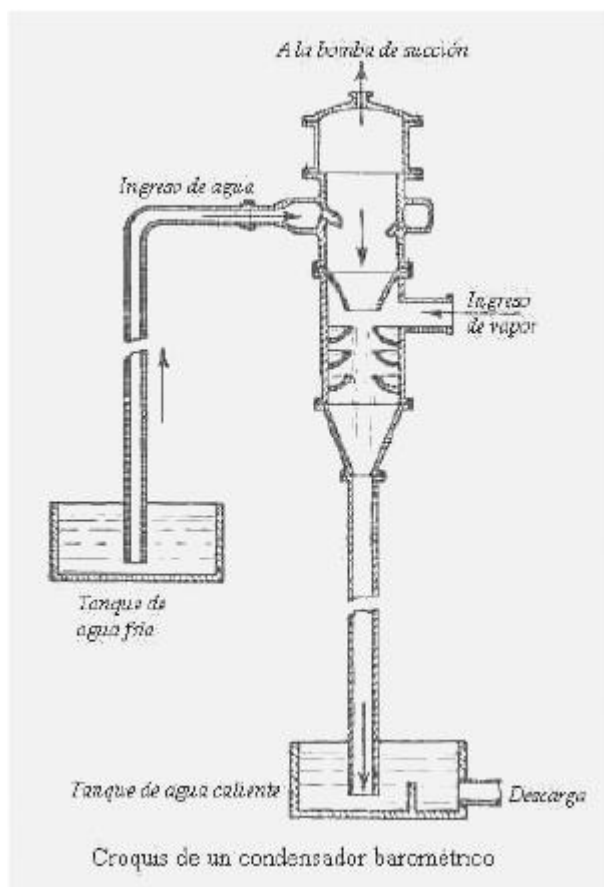
En el último caso hay una bomba menos, porque no existe la de impulsión del agua de enfriamiento, ya que esta entra al condensador absorbida por el vacío. Por lo general se suele usar un condensador de superficie combinado con un desaireador porque los condensadores de superficie permiten obtener presiones menores. Como ya se ha comentado, el objeto del desaireador es eliminar el aire que inevitablemente se mezcla con el vapor en circuitos largos de tuberías. El condensador de superficie se suele ubicar directamente debajo del escape de la turbina para evitar las pérdidas de vacío que podrían causar las tuberías de conexión entre los equipos si estuviesen separados. Algunos equipos tienen dos condensadores, de modo que uno está en espera por si hacen falta reparaciones, evitando así que haya que parar el equipo.

Los condensadores de superficie se encuentran en una gran variedad de diseños. Si bien son similares a los intercambiadores de casco y tubos que estudiaremos en un próximo capítulo, tienen una disposición diferente debido a que por las razones ya expuestas se instalan debajo de la descarga de la turbina. Por lo general usan tubos de 10 a 20 mm de diámetro, dispuestos en triángulo de modo de que el vapor que circula por el exterior de los tubos siga una trayectoria zigzagueante a través del haz de tubos. El agua de enfriamiento circula por el interior de los mismos. La coraza que contiene al haz de tubos se dispone a lo largo de la turbina e inmediatamente debajo. La razón de que el vapor circule por el exterior de los tubos es la siguiente. Si el vapor circulase por el interior de los tubos, los inundaría al condensarse y esto impediría la circulación del condensado y produciría una contrapresión excesiva, cuando lo que tratamos es justamente de disminuir todo lo posible la presión en la descarga de la caldera. El siguiente croquis muestra una disposición típica para un condensador de superficie.



La coraza externa que contiene el haz de tubos así como los tabiques para dirigir el flujo deben estar diseñados de modo de evitar los puntos de estancamiento, para que no se formen bolsas de incondensables.

Los condensadores de mezcla se suelen instalar en combinación con una columna barométrica, que no es otra cosa que una columna de agua, teóricamente de 10.33 m de altura por lo menos, abierta y sumergida en la parte inferior en un reservorio o tanque colector de agua.



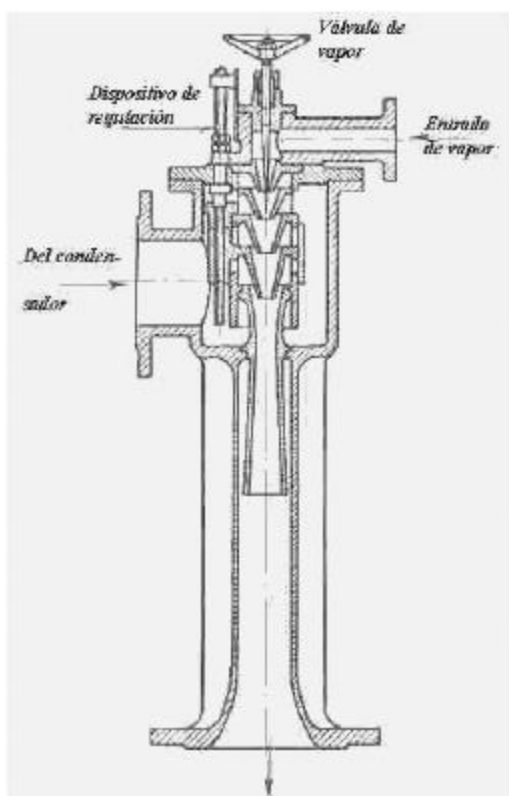
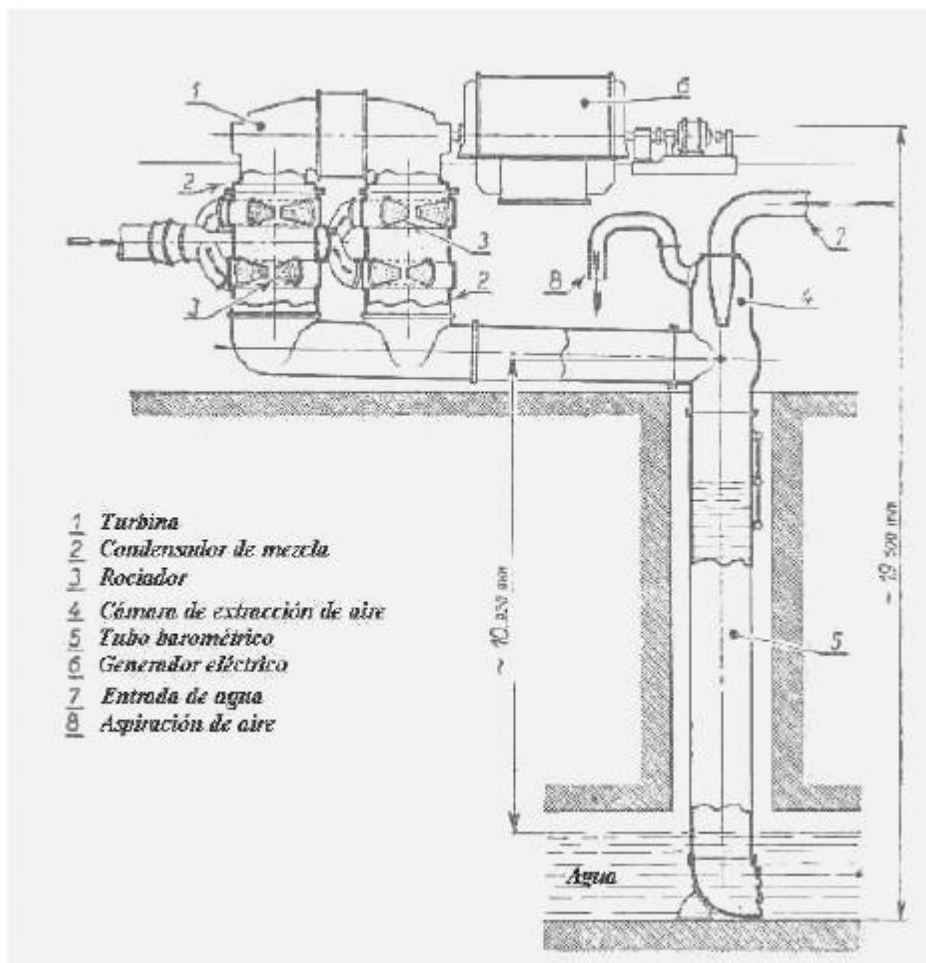
El conjunto se suele llamar condensador barométrico. El croquis de la izquierda muestra la disposición general de un condensador barométrico.

En la parte superior tenemos la succión de incondensables que puede ser mediante un eyector de una o mas etapas o con una bomba de vacío mecánica, o con una combinación de ambos.

Cuando se usa la disposición basada en eyector combinado con bomba mecánica de vacío, el eyector produce un bajo grado de vacío actuando como primera etapa y la bomba mecánica produce un vacío de mayor intensidad. Esta combinación puede funcionar también como desaireador.

Otras disposiciones producen un menor vacío mediante un eyector que puede ser de una, dos o tres etapas, como se puede apreciar en el croquis siguiente.

En este croquis se puede observar un condensador de mezcla barométrico dotado de eyector a vapor con una conexión que viene del desaireador.



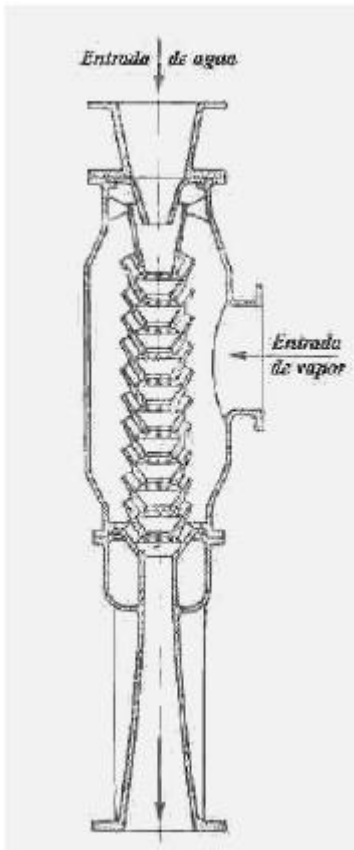
El croquis que vemos a la izquierda ilustra un diseño de eyector.

Si bien la Termodinámica ha establecido las bases teóricas sobre las cuales se basa el diseño de los eyectores, también existen otras consideraciones que se deben tener en cuenta, sobre todo fluidodinámicas.

En esencia, la operación de un eyector es un proceso de mezcla de dos fluidos, tema que ya fue tratado en el apartado 4.5 del capítulo 4. Por su carácter fuertemente irreversible, el rendimiento del eyector es muy bajo. Una gran porción de la energía cinética del chorro del fluido motor se usa en vencer resistencias hidrodinámicas. Esta es la principal causa del bajo rendimiento, porque esas resistencias son responsables de más del 80% de la irreversibilidad del equipo.

El diseño de eyectores es casi totalmente empírico. Debido a diversas circunstancias cuyo alcance excede nuestro propósito, no nos podemos detener en esta cuestión.

Existen numerosos diseños de condensadores de mezcla, la mayoría de los cuales no presentan diferencias apreciables de comportamiento en la práctica.



En el croquis de la izquierda se muestra un tipo de condensador de mezcla denominado a chorro de agua.

El concepto fundamental sobre el cual se basa este condensador es el de inclusión del vapor por impacto con el chorro. Este efecto combina la acción térmica propiamente dicha al poner en contacto el vapor con agua fría, con el efecto más bien dinámico que se obtiene por choque del vapor con el chorro de agua, obteniendo así una condensación más eficaz.

La velocidad del chorro de agua es del orden de los 30 m/seg. La presión de la bomba inyectora de agua debe superar a la pérdida de carga en el chorro, que es del orden de 6 a 8 metros de columna de agua.

El vacío que se puede alcanzar con este tipo de condensador es del orden de 0.12 Kg/cm<sup>2</sup> absolutos.

La velocidad del vapor es muy elevada, debido a su baja densidad, pudiendo llegar a 100 – 200 m/seg. Con estas velocidades el vapor tiene una elevada energía cinética, que sumada al impacto producido por el chorro de agua facilita la condensación.

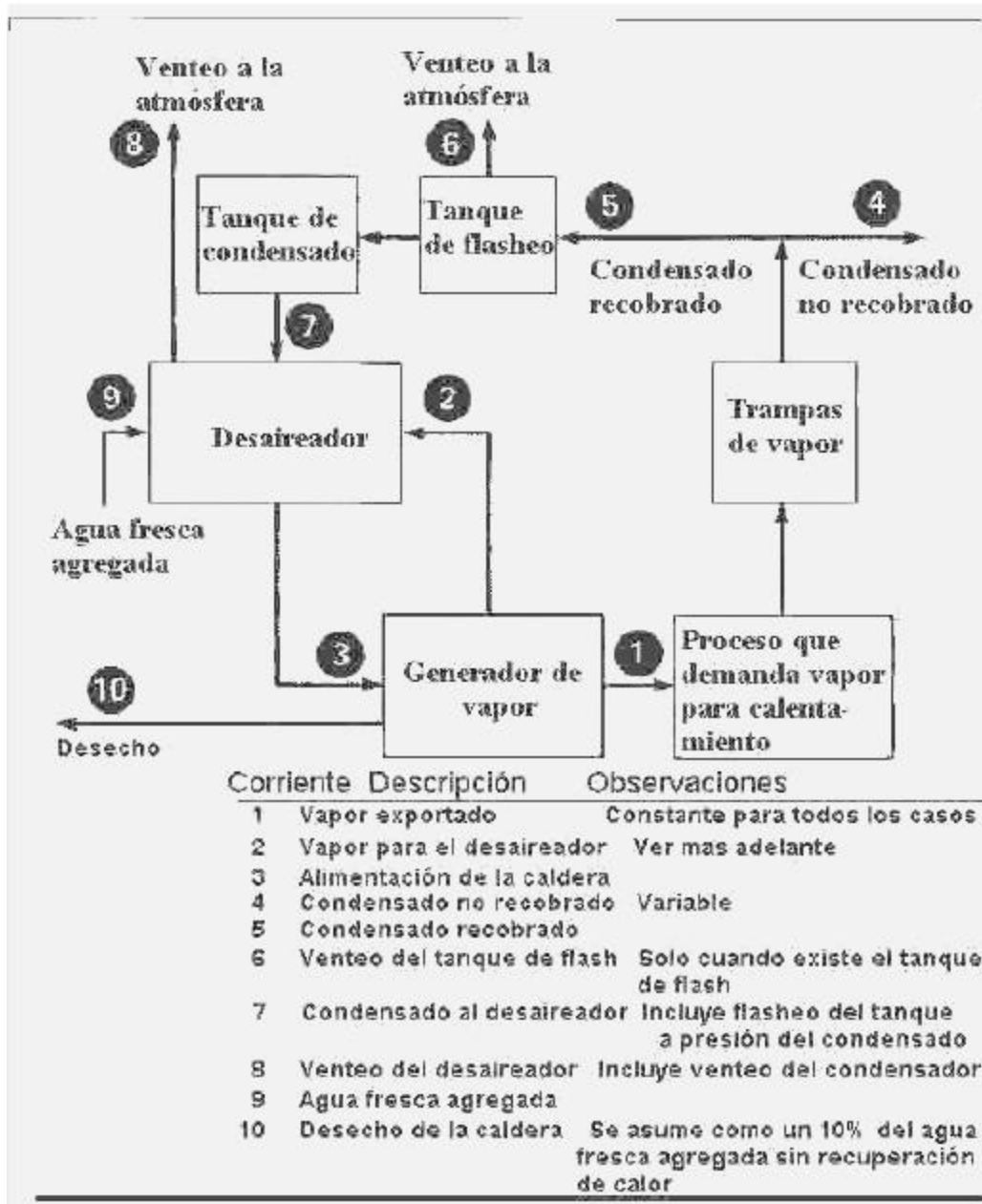
Por otra parte, la pérdida de carga en el vapor es mucho menor que en el agua a pesar de su alta velocidad, debido a que tiene muy baja densidad.

### **9.8.1 Recuperación del condensado**

La recuperación del condensado es una operación necesaria por dos motivos. En primer lugar porque si se tira condensado se está tirando agua tratada cuyo costo es importante. En segundo término, el condensado que no está a la temperatura del medio ambiente contiene energía residual, que aunque sea en pequeñas cantidades siempre es valiosa.

Al tirar condensado se está desperdiciando energía, y por lo tanto aumentando los costos operativos. La instalación de un sistema de trampas de vapor es un buen comienzo para un programa de ahorro de energía, ya que permite ahorrar alrededor del 10% del costo del combustible necesario para producir vapor. Pero también es posible ahorrar otro 10% extra si se siguen algunas recomendaciones que explicamos en este apartado y en los que le siguen. Además en algunas industrias aun se podrá emplear el condensado como medio calefactor de bajo rendimiento, aumentando así aun más el ahorro de combustible.

### 9.8.2 Elementos básicos de un sistema de vapor



En el esquema mostramos los componentes básicos de un sistema típico de una planta de vapor industrial que afectan la economía de la recuperación de vapor.

El vapor producido en una caldera se puede emplear para calentar y para otros fines de proceso (1) y se puede tirar lo que sobre del producido total (10).

Una pequeña parte se usa para hacer funcionar el desaireador (2). El vapor enviado al proceso (1) produce condensado que se separa en el sistema de trampas de vapor, el que se puede tirar (4) o recuperar (5).

El vapor recuperado se puede enviar a un tanque de flasheo, donde se produce vapor de baja presión que se puede tirar (6) o emplear para calefacción, si esto resulta posible y conviene. El con-

densado flasheado se envía a un tanque de almacenamiento o tanque de condensado, desde donde va al desaireador (7) junto con agua tratada fresca (9). En el desaireador se eliminan los gases incondensables (oxígeno y dióxido de carbono) que pueden perjudicar la caldera, y este condensado se envía nuevamente a la caldera previo precalentamiento (3).

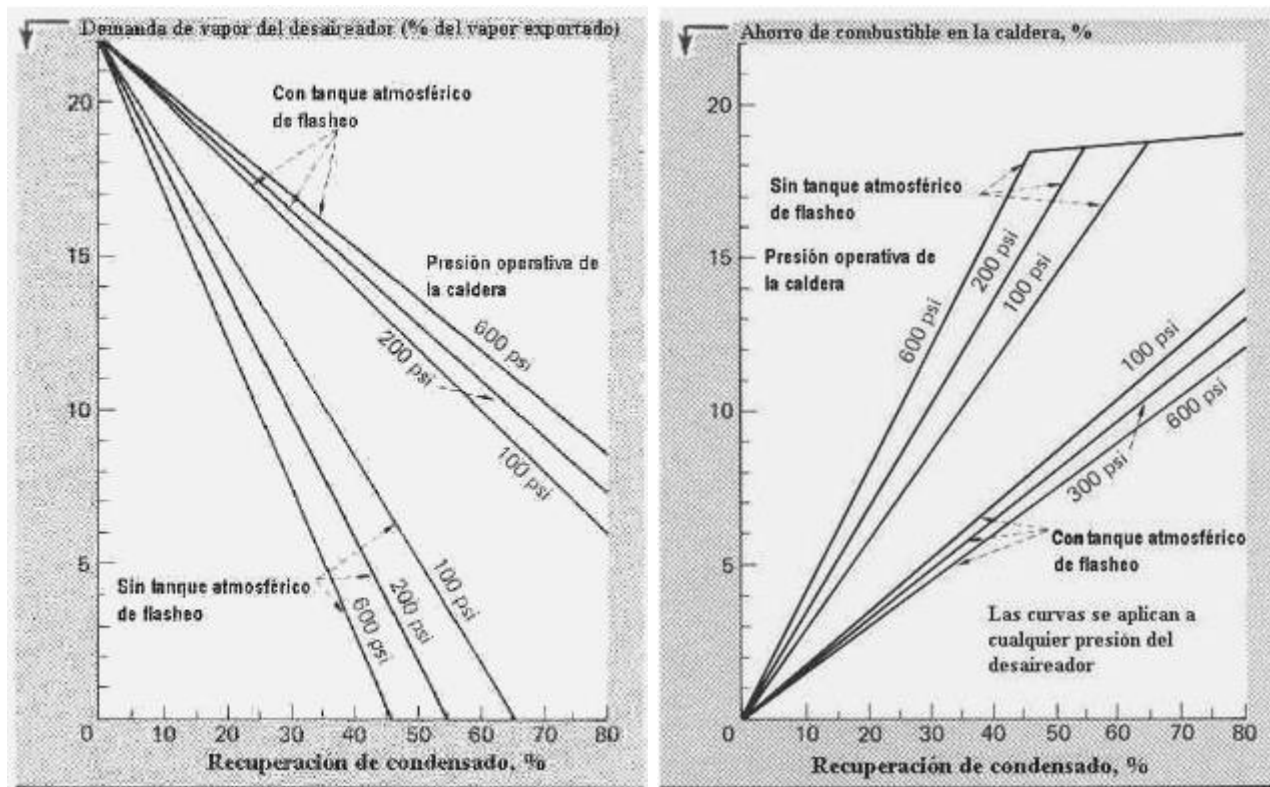
Alternativamente, se puede eliminar el tanque de flasheo de condensado, de modo que el mismo pasa al desaireador a mayor presión. En este caso la cantidad de condensado que retorna a la caldera es mayor.

En cualquier caso es imprescindible pasar el condensado por el desaireador cuando se opera una caldera de alta presión porque los sistemas de trampas de vapor siempre están venteados a la atmósfera para evitar contrapresiones, lo que pone el condensado en contacto con el oxígeno y dióxido de carbono atmosféricos.

Contenidos tan bajos como **unas pocas partes por millón** de estos gases producen serios daños en las calderas de alta presión. En cambio, si la caldera es de media o baja presión (como es el caso de la mayoría de las calderas destinadas a producir vapor de calefacción) se puede tolerar la presencia de estos gases en cantidades grandes y no es necesario usar un desaireador. Por eso en los sistemas que combinan el uso de vapor para producir energía eléctrica y para calefacción en una caldera de alta presión casi siempre se tienen regeneradores cerrados y al menos uno abierto, que incluye al desaireador.

### 9.8.3 Economía de la recuperación de condensado

En la figura izquierda vemos la demanda de vapor requerido en el desaireador en función del porcentaje de condensado recuperado para dos situaciones básicas. Las curvas superiores corresponden a una instalación que cuenta con tanque de flasheo del condensado, y las inferiores corresponden a una instalación que no cuenta con el tanque de flasheo. Estas curvas representan la máxima cantidad teórica de condensado que se puede recuperar.



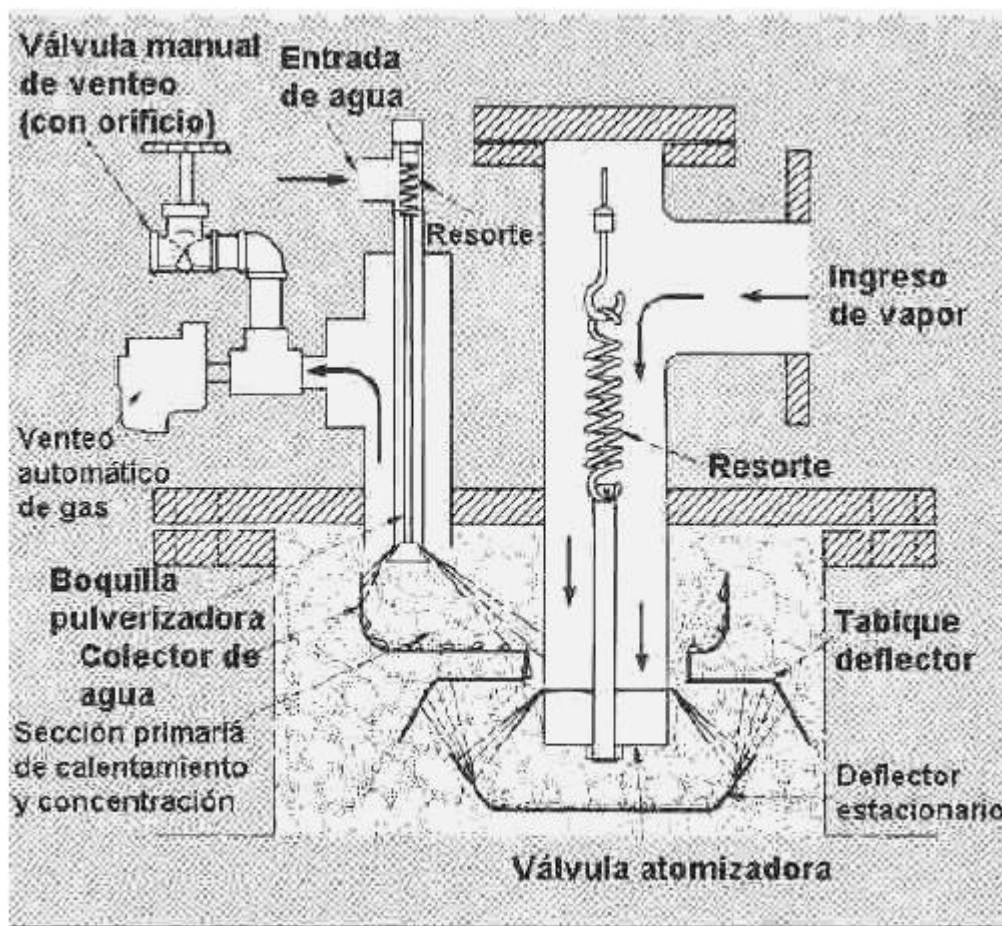
La figura derecha expresa los mismos hechos de otra manera. Muestra la máxima cantidad de combustible que se puede ahorrar por medio de ambas clases de sistema. Las curvas superiores representan un sistema sin tanque de flasheo y las inferiores un sistema con tanque de flasheo. Observamos que por ejemplo en un sistema que opera a 200 psi, para conseguir una reducción del 10% del consumo de combustible en la caldera se necesita recuperar el 30% del condensado sin tanque de flasheo, mientras se necesita alrededor del doble (60%) en un sistema con tanque de flasheo. Esto es bastante lógico, puesto que un sistema con tanque de flasheo está derivando parte del condensado recuperado ya sea a la atmósfera o hacia la calefacción, y no retorna a la caldera.

Volviendo al diagrama del sistema, la corriente (2) de vapor vivo de la caldera que alimenta el desaireador no produce trabajo ni calienta ninguna corriente de proceso, lo que no resulta aceptable desde el punto de vista económico. Hay varias alternativas de cogeneración para aprovechar este vapor. Por ejemplo, si el sistema produce energía eléctrica además de vapor para calefacción se puede usar vapor sangrado de la turbina, o el vapor exhausto de la salida de la turbina para operar el desaireador. Si la caldera sólo se utiliza para calefacción, el vapor que se envía al desaireador se puede usar para mover una bomba, o un ventilador, ya que el desaireador puede funcionar igualmente con vapor de baja presión. De hecho, si no queda otro remedio que usar vapor vivo en el desaireador, resulta conveniente bajar su presión para un mejor funcionamiento del mismo.

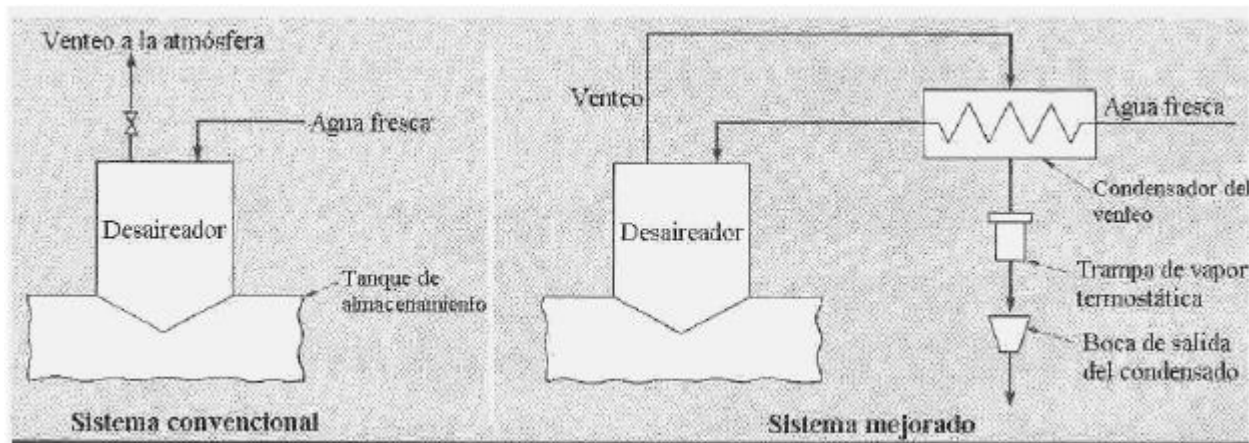
### 9.8.4 Funcionamiento del desaireador

El desaireador realiza dos funciones. En primer lugar, calentar el agua que se alimenta a la caldera hasta su punto de ebullición a la presión del desaireador. Esto se consigue gracias a la mezcla del agua y el vapor. En segundo lugar, el contacto entre el agua y el vapor cuyo contenido de gases incondensables es muy bajo produce la eliminación del oxígeno y el dióxido de carbono. Esta no se produce por dilución, sino por arrastre y expulsión con vapor del condensado. El vapor también desaloja los gases por efecto del calentamiento del condensado, ya que estos gases son poco solubles a elevada temperatura.

La siguiente figura muestra un croquis de un desaireador típico de tipo spray.



El agua ingresa por el tubo acodado superior donde es pulverizada por la boquilla y se calienta por efecto de la corriente de vapor que asciende debido al cambio de dirección que le imprime el tabique estacionario que encuentra a su paso, mientras el agua recorre un camino tortuoso impuesto por los tabiques deflectores. El vapor empleado para el calentamiento del agua se condensa en su mayor parte, permitiendo que los gases incondensables que se eliminan en la sección inferior se concentren. De este modo, la mezcla que sale por el tubo de venteo es rica en gases incondensables si bien también se pierde algo de vapor, lo que es inevitable. Esto funciona muy bien en unidades que tienen un alto consumo de agua fresca, es decir cuya proporción de condensado es baja, pero si la cantidad de condensado es alta, como este tiene una temperatura considerablemente mayor que la del agua fresca, requiere muy poco calentamiento. Como consecuencia, la eliminación de los gases incondensables es menor porque la cantidad de vapor condensado es mas pequeña, y la reducción de presión causada por la condensación también es menor. Para compensar esto es necesario aumentar bastante la cantidad de vapor, con lo que la cantidad que se pierde por venteo a la atmósfera aumenta lo que significa un desperdicio. Por lo tanto la economía que se esperaba obtener con la recuperación de condensado desaparece debido al aumento del consumo de vapor vivo en el desaireador. Esto se puede resolver mediante la disposición que se ilustra en el esquema siguiente.



Si se agrega un condensador en la salida de la válvula de venteo de modo que el vapor sea condensado por el agua fresca que entra al desaireador, esta se calienta antes en el condensador y la función de eliminación de gases incondensables queda restablecida.

Esto puede parecer una paradoja puesto que el problema tiene su origen en el hecho de que el condensado aporta demasiado calor al desaireador. En realidad, la función de calentamiento se transfiere del desaireador al condensador, y la sección de calentamiento del desaireador se convierte en una sección de eliminación de gases incondensables debido a que la vaporización del agua fresca ocurre mucho antes. Todos los desaireadores modificados de esta manera funcionaron satisfactoriamente durante mucho tiempo.

Se debe hacer notar que el condensador se mantiene bajo presión constante por la acción reguladora de la trampa termostática, cuya salida de condensado va a descarte debido al alto contenido de gases incondensables que se eliminaron en el desaireador. Esto es, se descarta en el sentido de que no retorna a la caldera. Esto no significa que no se pueda usar para otros fines, como ser para calefacción, como veremos en el apartado siguiente. Si el agua fresca tiene un elevado contenido de dióxido de carbono o de carbonatos, puede ser recomendable usar dos desaireadores y dos condensadores separados, pero esto no debería ocurrir si el tratamiento del agua está funcionando correctamente.

### **9.8.5 Uso de vapor sobrante**

Es muy posible que a pesar de las soluciones que se suelen emplear para aprovechar al máximo el vapor producido por la caldera pueda existir un exceso de vapor cuando la recuperación de condensado es alta. Desde el punto de vista de la conservación de la energía esto es un despropósito además de ser económicamente objetable. Por lo tanto será necesario aguzar el ingenio para encontrar maneras de aprovecharlo. Algunas de ellas son:

- Usar vapor de baja presión para calentamiento en el proceso o para acondicionamiento de aire.
- Usarlo para calentamiento de agua de consumo humano (por ejemplo de duchas).
- Precalentar el aire o combustibles líquidos de quemadores que puede haber en la planta.

Un ejemplo de utilización eficiente es una instalación donde el agua caliente que sale del desaireador se emplea para calefacción de una oficina. Si bien esto no aprovecha vapor sobrante, se ahorra energía que de otro modo sería necesario gastar en calefacción.

### **9.8.6 Economía del tanque de flasheo**

El vapor que se tira en el tanque de flasheo por ventearlo a la atmósfera es un desperdicio de dinero que fatalmente se deberá considerar en algún momento. Para reducir la cantidad de vapor venteado hay dos posibles caminos. Uno pasa por el uso de vapor de calefacción de baja presión y el otro por el aprovechamiento del vapor proveniente del flasheo del condensado. Cada una de estas alternativas tiene ventajas y desventajas. La primera es más aplicable en los casos en que se proyecta una instalación nueva, mientras la segunda es más flexible y adaptable a instalaciones ya existentes.

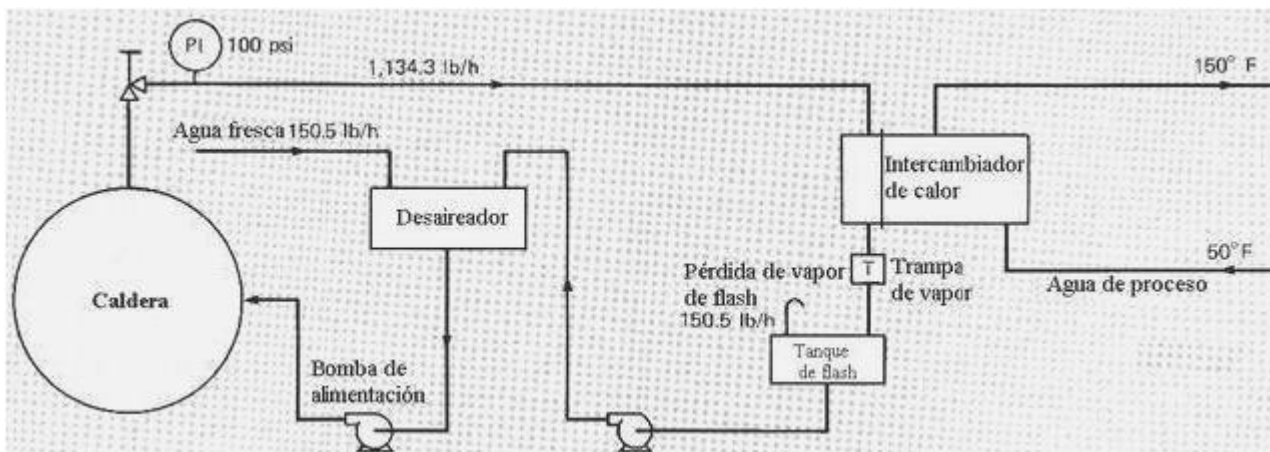
#### **9.8.6.1 Uso de vapor de media y baja presión**

El vapor que se emplea para calefacción generalmente es vapor de alta presión. Hay varias razones que explican esto. En primer lugar, las calderas de baja presión son más voluminosas y térmicamente menos eficientes que las de alta presión por lo que resultan más caras. Por otra parte, el vapor de baja presión a menudo es más húmedo que el de alta presión lo que produce menores coeficientes de intercambio de calor, y requiere por lo tanto intercambiadores más grandes. Además el vapor húmedo a veces causa flujo bifásico intermitente con los consiguientes trastornos operativos.

No obstante, aunque la caldera genere vapor de alta presión siempre es posible reducirlo y emplear como medio calefactor vapor de media o baja presión. La pregunta que se plantea de inmediato es: ¿y esto en qué nos beneficia?.

Trataremos de demostrar que la reducción de presión conduce a una menor pérdida de vapor de venteo y por lo tanto a una disminución de los gastos operativos. Supongamos tener una instalación como la que ilustramos en el siguiente croquis.





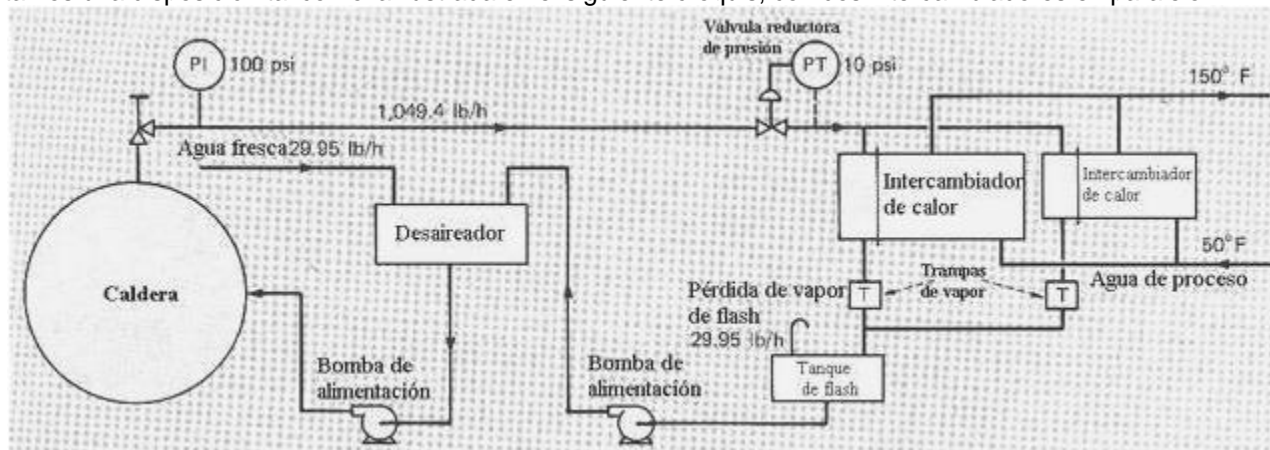
El vapor de 100 psig proveniente de la caldera se emplea en el intercambiador de calor para calentar agua de proceso desde 50 °F hasta 150 °F, condensándose a la temperatura de operación del equipo de intercambio de calor de 338 °F. Este condensado caliente y a presión es eliminado por la trampa de vapor y enviado al tanque de flasheo a presión atmosférica donde el vapor producido en la expansión se ventea. Esta disposición es antieconómica, y nos proponemos averiguar cuanto se pierde y cómo reducir ese desperdicio.

Cada libra de condensado a 100 psig tiene una entalpía de 309 Btu pero a la presión atmosférica su contenido de calor es de sólo 180.2 Btu. La diferencia se gasta en vaporizar alrededor de 0.1327 libras de condensado por cada libra que circula, dado que:  $(309-180.2)/970.6 = 0.1327$ . Esto significa que por libra de condensado se tiran a la atmósfera 152.7 Btu, de las 1150.8 Btu que tiene de entalpía cada libra de condensado a presión atmosférica.

La carga de calor transferido en el intercambiador de calor es 1000000 Btu/hora y como el calor latente del vapor a 100 psig es 881.6 Btu/Lb resulta que el flujo de vapor es de 1134.3 Lb/hora. Por lo tanto el calor venteadado es 152.7 Btu/Lb · 1134.3 Lb/hora = 173207 Btu/hora. Por otra parte, si se emplea el agua a 50 °F para alimentar la caldera, como esta agua contiene 2709 Btu/hora significa que la pérdida neta de calor es 173207 – 2709 = 170498 Btu/hora. Esto representa el 17% del calor total intercambiado.

¿Cuánto representa esta pérdida en términos monetarios?. Supongamos que el vapor cuesta 8\$ por cada millón de Btu. Entonces la pérdida de calor significa el desperdicio de alrededor de 12000\$ anuales.

¿Se puede reducir este desperdicio simplemente reduciendo la presión de vapor?. Supongamos que adoptamos una disposición tal como la ilustrada en el siguiente croquis, con dos intercambiadores en paralelo.



Como la carga de calor transferido en el intercambio de calor es la misma pero el calor latente del vapor es mayor (952.9 Btu/Lb) la cantidad de vapor es:  $1000000/952.9 = 1049$  Lb/hora de vapor. El porcentaje de condensado que flashea es ahora menor: 2.854%. Por lo tanto, si se tira todo el vapor flasheado en el tanque la pérdida de calor es menor: 34466 Btu/hora. La pérdida de calor neta es en consecuencia 33927 Btu/hora lo que representa el 3.39% del calor total intercambiado. Estimando el costo de la energía desperdiciada encontramos que hay una disminución de 9570\$ anuales, lo que representa un ahorro sustancial. Sin embargo, esta es solo una faceta de la situación, ya que debemos tener en cuenta que la media de temperatura es menor que antes y como consecuencia se necesita un intercambiador mas grande. En efecto, la *MLDT* (diferencia media logarítmica de temperatura, véase definición en el apartado 18.1.2 del capítulo 18) anterior era 234 °F pero ahora es 138.8 °F. Entonces habrá que aumentar la superficie en proporción al cociente de ambos valores de *MLDT* si suponemos que el coeficiente global *U* es constante. El coeficien-

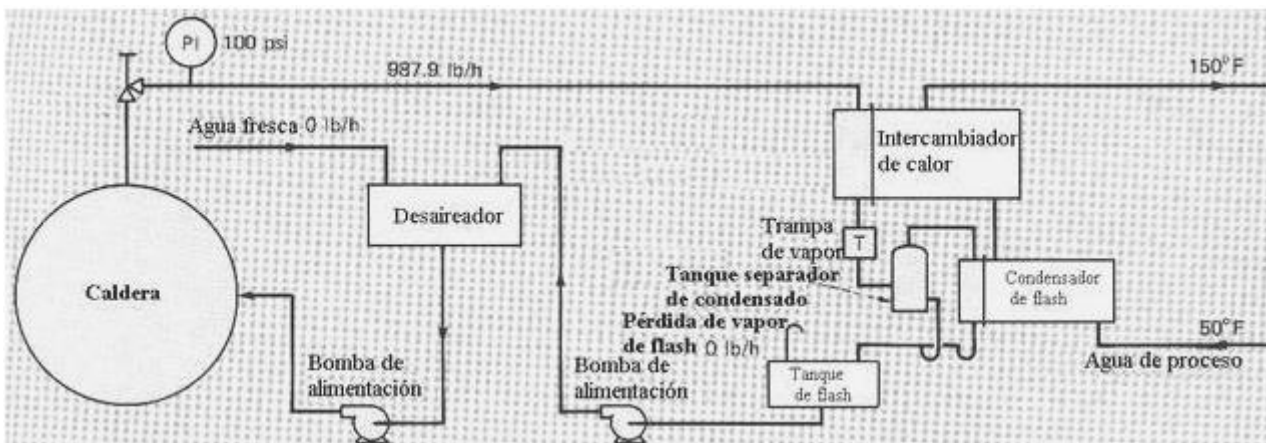
te global  $U$  es el coeficiente global de intercambio de calor del intercambiador de calor, véase definición en el apartado 15.5.1 del capítulo 15.

Por lo tanto el aumento será:  $234/138.8 = 1.75$ . Suponiendo  $U = 150 \text{ Btu}/(\text{pie}^2 \text{ hora } ^\circ\text{F})$  tenemos que el área del intercambiador es:  $A = Q/\Delta t/U = 1000000/150/234 = 28.5 \text{ pie}^2$ . Entonces ahora será  $28.5 \cdot 1.75 = 49.86 \text{ pie}^2$ . Diferencia: unos  $21.4 \text{ pie}^2$ . Esto equivale en la práctica a otro intercambiador en paralelo con el que ya existía, como vemos en el croquis anterior. Pero comprar e instalar el nuevo intercambiador con todos sus equipos auxiliares significa un costo extra que se deberá pagar con el ahorro esperado de 12000\$ anuales. Habrá que ver en cuanto tiempo se amortiza este costo con el producto del ahorro esperado de combustible, y si financieramente se justifica.

### 9.8.6.2 Aprovechamiento del vapor de flash

Dado el engorro que significa el planteo anterior con un resultado que en definitiva no sabemos como va a funcionar hasta que no se pone en práctica, se debe explorar la segunda alternativa que ofrecemos en el punto 9.8.6: aprovechamiento del vapor proveniente del flasheo de condensado.

Supongamos que enviamos el condensado proveniente de la trampa de vapor instalada en la salida de vapor del intercambiador a un tanque de separación de líquido de tal manera que sólo el líquido proveniente de ese tanque vaya al tanque de flasheo, mientras que el vapor se usa para precalentar el agua antes de que ingrese al intercambiador. Puesto que este vapor está saturado, es seguro que condense totalmente en el precalentador y del mismo saldrá condensado que se enviará al tanque de flasheo. Véase el siguiente croquis.



En estas condiciones tenemos los siguientes valores de las variables características del proceso. Presión de descarga del precalentador de agua: 0 psig. Calor latente del vapor vivo a 100 psig: 881.6 Btu/Lb. Calor latente de vapor flasheado:  $970.6 - 0.1327 = 128.8 \text{ Btu/Lb}$ . La suma de ambos da 1010.4 Btu/Lb que es el calor total entregado por el vapor vivo y el flasheado al agua. Por lo tanto el consumo total de vapor (vivo + flasheado) =  $1000000/1010.4 = 989.7 \text{ Lb/hora}$ .

La temperatura del agua se incrementa en el precalentador  $12.75 \text{ }^\circ\text{F}$ , de modo que el agua sale a  $62.75 \text{ }^\circ\text{F}$ . En cuanto a la carga de calor intercambiado, el precalentador entrega 127500 Btu/hora, mientras el intercambiador entrega al agua la cantidad de calor restante:  $1000000 - 127500 = 872500 \text{ Btu/hora}$ . Asumiendo que el coeficiente global  $U$  es el mismo que antes para ambos intercambiadores tenemos las siguientes superficies.

Para el primer intercambiador:  $\Delta t = MLDT = 229 \text{ }^\circ\text{F}$  de donde:

$$A = Q/\Delta t/U = 872500/150/229 = 25.4 \text{ pie}^2$$

Para el precalentador:  $\Delta t = MLDT = 155.5 \text{ }^\circ\text{F}$  de donde:

$$A = Q/\Delta t/U = 127500/150/155.5 = 5.5 \text{ pie}^2$$

Evidentemente, el primer intercambiador ahora está sobredimensionado. En una segunda aproximación, el primer intercambiador y la trampa de vapor que tienen una pérdida de presión no entregarán condensado a 100 psig, sino a presión un poco menor. Además el coeficiente global del precalentador probablemente no sea igual al del intercambiador de vapor vivo, de modo que un cálculo exacto posiblemente daría un resultado algo distinto, pero nuestros cálculos representan aproximadamente lo que sucede en la práctica. Como los costos del precalentador y del tanque de separación serán bastante pequeños esta opción parece ser mas atractiva que la anterior. Tenemos un costo de equipos que posiblemente esté en el orden del que insume implementar la reducción de presión que se propuso en el punto 9.8.6.1, pero a diferencia de lo que sucedió entonces el desperdicio de vapor en el tanque de flasheo ha desaparecido. De hecho, puesto que el condensado sale a una presión casi exactamente igual a la atmosférica, podemos eliminar el tanque de flasheo por completo.

### 9.8.7 Calidad del condensado que retorna a la caldera

El condensado que retorna a la caldera debe tener la misma calidad que el agua tratada empleada para alimentarla. Según sean las especificaciones del fabricante, que dependen de la presión de operación de la caldera, se deberá monitorear la calidad del condensado. Esto es necesario porque el condensado retorna desde procesos en los que existe peligro de contaminación.

Por ejemplo, puede suceder que el condensado provenga de un intercambiador de calor en el que por una deficiente selección del equipo hay tensiones de origen térmico que producen filtraciones del fluido hacia el vapor. Este al condensarse incorpora pequeñas cantidades de ese fluido, independientemente de que este sea un gas o un líquido, y el condensado queda contaminado. Lo más fácil de detectar es la contaminación por sustancias conductoras de la electricidad, ya que estas aumentan mucho la conductividad eléctrica del condensado. Si la conductividad llega a estar un 10% por encima de la máxima admisible en la caldera será necesario derivar esa corriente a desecho, ya que es riesgoso que retorne a la caldera. Será también necesario revisar el equipo sospechado de causar el problema para detectar y resolver la falla. Las sustancias no iónicas que no aumentan o aumentan muy poco la conductividad eléctrica del condensado plantean otro problema más difícil. Las sustancias no iónicas que causan contaminación del condensado con más frecuencia son los aceites. Otras sustancias que se suele encontrar contaminando condensado se listan en la tabla siguiente.

<b>Sustancias contaminantes más habituales en el condensado</b>	
Azúcares	Fuel oil (calidad 1 al 6)
Grasas	Grasas y aceites animales y vegetales
Nafta	Aceites de máquina, cortes de petróleo
Kerosén	Aceites lubricantes
Hexanos	Licor negro (industria celulósica)
Ácidos grasos	Crudo topeado
Gasoil	Furfural

En ciertas industrias el peligro de contaminación es mayor que en otras, pero en todas existe en mayor o menor grado. Los problemas que origina la contaminación son múltiples y a menudo impredecibles. Vamos a mencionar los más comunes para dar una idea de la gravedad que puede tener el problema de contaminación. Se debe tener presente que rara vez se presenta un solo problema, ya que lo que causa uno de ellos también puede originar otros.

#### Formación de espuma

Los hidrocarburos de cadena larga tales como los aceites naturales en los que la molécula contiene grupos hidrófobos e hidrófilos que les confieren propiedades tensioactivas pueden resultar capaces de generar grandes cantidades de espuma. Esto puede significar aceleración del flujo debido al mayor volumen ocupado en las tuberías, con peligro de erosión de las mismas. Es muy común que los aceites contengan detergentes, y si el agua es alcalina y hay presentes ácidos grasos se puede producir una reacción química entre el álcali y los ácidos grasos que produce jabones. Los jabones, aceites sulfonados, alcoholes, los hidrocarburos alifáticos o aromáticos sulfonados, las sales de amonio cuaternarias, los éteres y los ésteres orgánicos no iónicos y algunas partículas sólidas finas actúan como emulsionantes y pueden causar o aumentar la formación de espuma.

#### Depósitos

Los aceites mezclados con agua dura producen la formación de depósitos mucho más duros y adherentes que los que forma el agua dura, que resultan más difíciles de eliminar. También interfieren en algunos procedimientos de ablandamiento químico como el de fosfato. Además los aceites pueden actuar como núcleos o promotores de incrustaciones en la caldera, porque cualquier partícula sólida que normalmente quedaría en suspensión o formando un barro fácil de eliminar por lavado al encontrarse con un aceite se recubre del mismo y se vuelve pegajosa y adherente; al pegarse en las paredes de los tubos, el aceite se evapora o carboniza y el sólido forma un depósito. Ocasionalmente, si hay presente aceite o grasa de rodamientos a bolillas se forma un depósito en las paredes de los tubos, que al desprenderse los pueden obstruir.

#### Disminución del pH

Muchas sustancias orgánicas, particularmente los azúcares, se carbonizan completamente formando ácidos orgánicos. En sistemas de alta presión que usen procesos de ablandamiento con fosfato controlado por pH, estos ácidos pueden disminuir el pH a 3 o 4. Esto es gravísimo porque causa corrosión ácida en la caldera.

#### Contaminación de resinas de intercambio

Las sustancias orgánicas presentes en el condensado producirán la disminución de actividad de las resinas de intercambio iónico usadas para desmineralizar el agua cruda enviada a la caldera, e incluso pueden destruirlas o inutilizarlas por completo. El aceite por ejemplo las inutiliza de forma irreversible porque recubre los granos de resina tapando sus poros e inactivando su capacidad de intercambio de iones. Si se mezcla condensado con agua cruda y hay presente aceite en mínimas proporciones en cualquiera de los dos es in-

evitable que haya serios problemas con las resinas. Se han informado casos en la literatura de lechos de resina totalmente tapados, con pérdidas totales por valor de centenares de miles de dólares.

#### Otros problemas

La magnitud de los trastornos que puede causar la presencia de contaminantes en el condensado depende de su cantidad. También depende del tipo de proceso de ablandamiento que se use, como vimos en el párrafo anterior. Por ejemplo una cantidad muy grande de aceite en el condensado puede tapar las trampas de vapor o trabarlas causando la pérdida de vapor, y también puede obturar válvulas de control y aumentar la deposición de sólidos en la caldera.

#### **9.8.7.1 Monitoreo del condensado**

Se deben implementar dos controles básicos. Además del control de conductividad eléctrica se debe montar una celda de medición continua de transparencia o celda turbidimétrica. Esta mide constantemente la presencia de partículas sólidas o líquidas presentes en el condensado y controla el flujo para desviarlo a desecho si la turbidez excede los valores máximos. Como muchos de los contaminantes (en particular los aceites) son insolubles en agua, aumentan su turbidez. También es posible detectar visualmente la presencia de aceites (aun en proporciones minúsculas) por la iridiscencia que producen en la superficie libre del condensado.

Otros parámetros que se pueden monitorear son: el color, la fluorescencia (muchas sustancias orgánicas emiten luz en el rango visible al ser atravesadas por luz ultravioleta), la absorción en el infrarrojo y los análisis de laboratorio que requieren instrumentación más sofisticada, como la cromatografía de fase gaseosa.

El monitoreo se debe hacer por ramales tratando de controlar la menor porción posible del retorno de condensado, para poder detectar con la mayor prontitud el origen de la contaminación. Lo ideal sería monitorear cada equipo para poder aislarlo de inmediato pero esto en general no es posible.

#### **9.8.7.2 Medidas correctivas**

Se puede impedir que el condensado contaminado ingrese a la caldera tomando las siguientes medidas correctivas.

##### Eliminar las fugas

Es la forma más lógica y evidente aunque no siempre la más fácil de implementar rápidamente. En grandes refinerías de petróleo, por ejemplo, donde hay cientos de intercambiadores de calor y rehervidores conteniendo miles de tubos de intercambiador, localizar y eliminar una fuga puede ser una tarea que demande días y a veces semanas. A veces el reemplazo del equipo fallado (cuando no es económica su reparación) puede llevar mucho tiempo, y en el ínterin es preciso hacer algo para impedir que se contamine la caldera o se pierdan grandes cantidades de condensado.

##### Tirar el condensado contaminado

Esto es lo primero que hay que hacer apenas se detecta la contaminación, hasta que se averigua su causa y se elimina o resuelve la misma. A veces es la única solución posible si el nivel de contaminación es tan grave que su eliminación se hace imposible o antieconómica. De todos modos teniendo en cuenta el impacto ambiental es probable que no se pueda continuar tirando indefinidamente el condensado, de modo que solo se la puede considerar como una solución provisoria.

#### **9.8.7.3 Tratamiento del condensado**

Siempre es posible implementar sistemas de tratamiento cuando las causas de la contaminación no se pueden prevenir total o definitivamente. El tipo de tratamiento a aplicar dependerá de consideraciones técnicas y económicas que varían en cada caso particular según el tipo de contaminación y su intensidad.

##### Coagulación y filtración

Esta técnica es una de las más efectivas para eliminar aceites. Se suelen usar filtros prensa para eliminar casi totalmente los aceites y otros hidrocarburos. En esta técnica la consideración más importante es la selección del medio filtrante, ya que deberá ser capaz de retener el contaminante con una caída de presión razonable. Los medios filtrantes más comunes son tela de algodón, polímeros sintéticos, fibra de vidrio, celulosa, metal, fibra de carbono, materiales cerámicos y otros sólidos porosos, arena y otros sólidos granulares semejantes. La efectividad del filtro se puede mejorar agregando coadyuvantes de filtración.

##### Ultrafiltración

Esta técnica resulta exitosa en la separación de mezclas difíciles de separar, como aceite de máquina y agua. Una membrana actuando bajo presión separa un contaminante de su solvente si tiene la porosidad adecuada. Es posible separar muchos contaminantes si se colocan en serie membranas de diferente porosidad. La pureza del agua que sale de un filtro operando adecuadamente puede ser menor de 0.1 partes por millón (0.1 mg/litro) de aceite.

##### Resinas de adsorción

Se han desarrollado una serie de polímeros capaces de adsorber hidrocarburos emulsionados en agua. Pueden producir agua con contenidos menores de 1 parte por millón de aceite. Se pueden usar a tempera-

turas de hasta 100 °C. Su capacidad de adsorción es muchas veces superior a la del carbón activado en la remoción de hidrocarburos halogenados (como son muchos solventes industriales) y se pueden regenerar por dos mecanismos: por lavado con vapor vivo o con solventes, o con una mezcla de vapor de agua y de solvente. Son bastante mas caros que el carbón activado pero prestan un mejor servicio.

#### Sedimentadores por gravedad

Los separadores líquido-líquido son capaces de tratar grandes volúmenes de aguas contaminadas con aceites. La separación efectiva supera el 0.1% de la concentración original si las dos fases tienen una diferencia de densidades de 0.1 o menos. Sin embargo, sólo se pueden usar para separar emulsiones inestables, es decir aquellas que tienden a separarse espontáneamente en sus componentes. No son aplicables a mezclas de líquidos miscibles, emulsiones estabilizadas o emulsiones que contengan contaminación, particularmente de naturaleza gelatinosa. En el mejor de los casos pueden eliminar la mayor parte del contaminante pero no producen agua de calidad suficiente como para alimentar calderas. Un párrafo aparte merece el tratamiento de agua de enfriamiento. Por sedimentación es posible obtener concentraciones menores de 1 a 2 ppm de aceites en el agua. Esto permite su reutilización o su descarte ya que la reglamentación internacional vigente permite tirar agua con concentraciones menores de 8 ppm en los ríos, lagos o lagunas, hasta 25 ppm en aguas marinas costeras (150 millas de la costa) y hasta 30 ppm en alta mar (mas de 150 millas de la costa).

#### Lavado con vapor

Esta técnica se usa mucho en refinerías de petróleo. El proceso puede producir concentraciones de hidrocarburos menores de 50 partes por millón si la concentración original del contaminante en el agua es baja, pero en la mayoría de los casos es mucho mayor dependiendo del tipo de contaminante y de la concentración original del contaminante. No es un proceso barato y requiere equipos costosos.

#### Procesos de flotación

La flotación con aire puede ser un procedimiento efectivo si no hay presentes estabilizadores o emulsionantes químicos. El proceso involucra la disolución de aire en el agua. El aire disminuye la densidad del aceite y aumenta la velocidad de ascenso de las gotitas de aceite disperso.

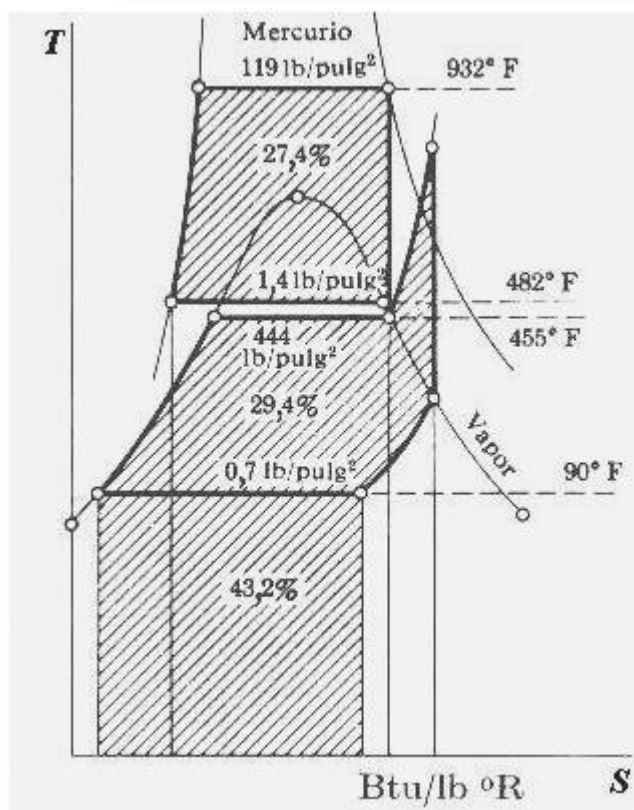
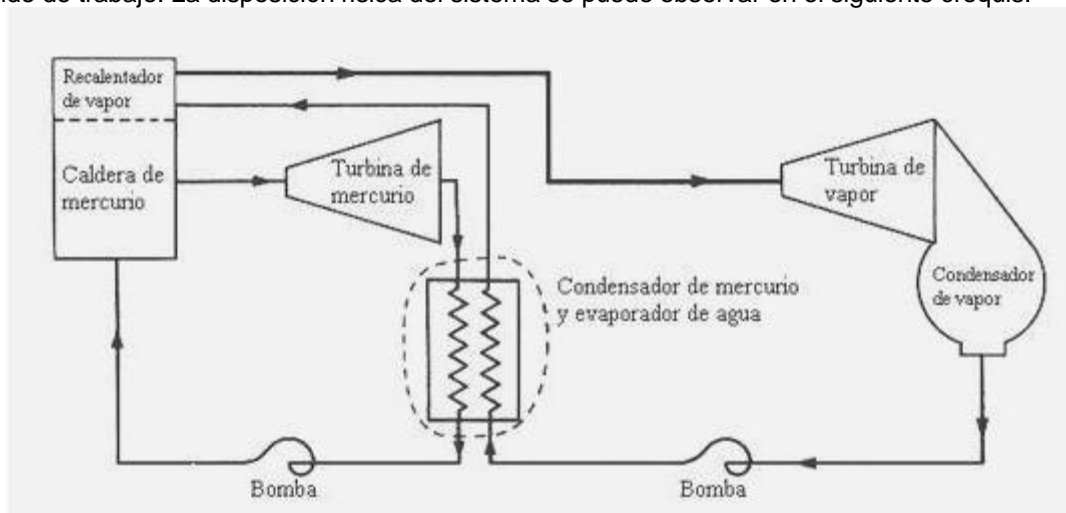
Una forma de airear el agua es insuflando aire a través de platos distribuidores sumergidos. Otra utiliza un agitador a turbina para dispersar el aire que se disuelve en el agua bajo presión, y en la tercera se satura una parte del efluente con aire a 2-3 atmósferas de presión, para mezclarlo luego con el condensado sin tratar, y entonces la descompresión produce la liberación del aire en forma de minúsculas burbujas. No es un método capaz de producir agua de calidad suficientemente buena para alimentar a la caldera, pero se puede combinar con otros métodos de tratamiento. Es muy eficaz para separar rápidamente líquidos inmiscibles, como aceites e hidrocarburos.

## 9.9 Ciclos binarios

La sustancia de trabajo usada en casi todos los sistemas de vapor para generar energía es el vapor de agua. La principal razón es económica, al ser el agua la sustancia más fácil de obtener en grandes cantidades con un razonable grado de pureza. Sin embargo, el vapor de agua está muy lejos de ser la sustancia ideal. Se ha gastado una considerable cantidad de tiempo y dinero en investigar posibles alternativas, en busca de una sustancia más adecuada que permita mejorar el rendimiento del ciclo de Rankine para acercarlo más al del ciclo de Carnot, sin tener que recurrir a complejos sistemas como el ciclo regenerativo.

Entre otros, se recurrió al mercurio como fluido de trabajo, pero existen varios problemas con esta sustancia. En primer lugar el precio, ya que es muy caro, y en segundo lugar el hecho de que sus vapores son sumamente tóxicos. No obstante, las experiencias realizadas con mercurio despertaron interés en los ciclos binarios. Un ciclo binario es un sistema que usa dos fluidos de trabajo, por ejemplo mercurio y agua.

Este sistema consiste en realidad de dos ciclos separados, uno que usa mercurio y el otro que usa agua como fluido de trabajo. La disposición física del sistema se puede observar en el siguiente croquis.



El mercurio se vaporiza en la caldera a 932 °F (500 °C) y se expande en forma isentrópica en su turbina. En el condensador intercambia calor con el agua líquida. Al condensarse el mercurio calienta y evapora al agua, pero sin alcanzar a recalentar el vapor, lo que se consigue en un recalentador situado en el horno de la caldera. El vapor de agua recalentado entra a una turbina separada de la del mercurio, donde se expande en forma isentrópica.

Para las condiciones operativas que se observan en el diagrama de la izquierda, el ciclo del mercurio suministra una potencia equivalente al 27.4% del calor total consumido, mientras que el ciclo del agua desarrolla una potencia equivalente al 29.4% del calor total consumido. La suma de ambas cifras es 56.8%, que equivale al rendimiento combinado del ciclo, y el 43.2% restante del calor consumido se desperdicia en el condensador de vapor.

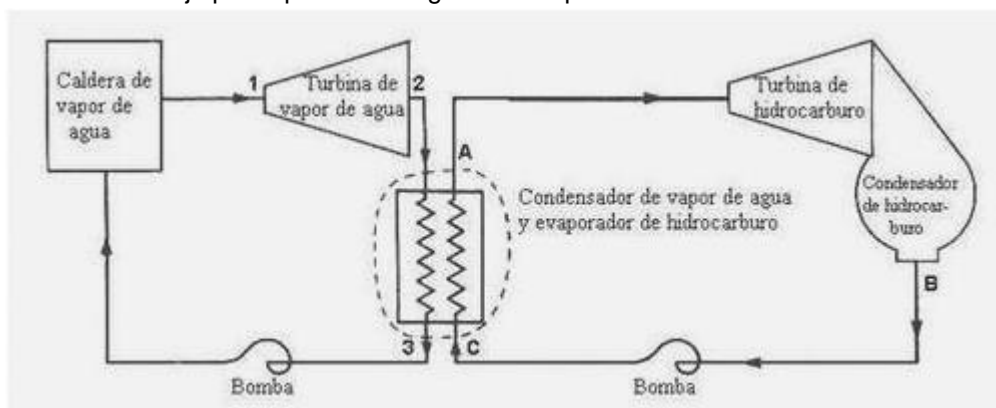
Para tener un término de comparación, el ciclo de Carnot equivalente, es decir el ciclo que opera entre las temperaturas extremas de 500 °C y 32 °C tiene un rendimiento igual a:  $100(1-305/773)=60.5\%$ . El cociente del rendimiento del ciclo binario sobre el rendimiento del ciclo de Carnot equivalente es: 0.94. Este es un muy buen índice de aprovechamiento de la energía, y por eso el ciclo binario de mercurio despierta tanto interés, a pesar de los in-

convenientes citados.

Se ha experimentado con otras sustancias para reemplazar al mercurio. Los ciclos binarios se pueden clasificar según el papel que juega el vapor de agua. Cuando el vapor de agua se usa como fluido de baja tem-

peratura (como en el caso del ciclo de mercurio y agua) se dice que es un ciclo de baja temperatura, y cuando el vapor de agua se usa como fluido de alta temperatura se dice que es un ciclo de alta temperatura. Hasta ahora en los intentos más exitosos se ha usado vapor de agua como fluido de alta temperatura y un fluido orgánico como fluido de baja temperatura. En este enfoque el vapor de agua juega el mismo papel que el mercurio en el ciclo binario anterior, y el fluido orgánico es un líquido de bajo punto de ebullición, generalmente un hidrocarburo: propano, butano o alguno de los fluidos usados en ciclos frigoríficos.

Un ciclo binario de alta temperatura funciona de la misma forma que el ciclo mercurio-agua, solo que el agua ocupa el lugar del mercurio, y un hidrocarburo ocupa el lugar del vapor de agua en el ciclo binario de mercurio y agua. El vapor de agua se condensa en el condensador de vapor de agua intercambiando calor con el hidrocarburo líquido, que se vaporiza. El vapor de agua y el vapor de hidrocarburo impulsan turbinas distintas, produciendo trabajo por separado. El siguiente croquis muestra el sistema.



### Ejemplo 9.13 Cálculo de un ciclo binario.

En un ciclo binario destinado a la producción de energía eléctrica se tiene una caldera de vapor que opera según un ciclo de Rankine. La turbina de vapor de agua se alimenta con vapor sobrecalentado a 40 bar y 500 °C. La condensación de vapor de agua se realiza a 1 bar y el calor retirado en la condensación se transfiere a un segundo ciclo de Rankine diseñado para operar a baja temperatura que usa R-134a como fluido de trabajo. El R-134a es un líquido orgánico que se usa como fluido frigorífico y que se describe detalladamente en el apartado 10.2.1 del capítulo 10. Este ciclo opera sin sobrecalentamiento, por lo tanto el vapor del fluido orgánico está saturado a la entrada a la turbina con una temperatura de 80 °C. La condensación del R-134a se produce a 20 °C.

La potencia generada en el ciclo de vapor de agua es de 10.000 KW; parte se consume en la propia fábrica y el resto se aporta a la red eléctrica nacional. La potencia generada en el ciclo de R-134a se aporta a la red. Suponiendo que no hay pérdidas de calor, despreciando el trabajo de las bombas y suponiendo expansiones reversibles en las turbinas de ambos ciclos calcular:

1. El caudal de agua que circula por el ciclo de Rankine de vapor de agua.
2. El caudal de R-134a que circula por el ciclo de Rankine de fluido orgánico.
3. La potencia generada en el ciclo del R-134a.
4. Rendimiento térmico del ciclo del R-134a.
5. Rendimiento exergético del sistema si la temperatura del medio es 25 °C.

Observaciones. Los datos del vapor de agua se encuentran en el Apéndice del capítulo 3 y los del refrigerante R-134a en el Apéndice del capítulo 10.

#### Solución

1. Cálculo del caudal de agua.

Haciendo un balance de energía por medio del Primer Principio para sistemas abiertos en la turbina tenemos la siguiente ecuación. Los subíndices se refieren a la figura anterior.

$$W = m(h_1 - h_2) \quad \text{y} \quad m = \frac{W}{h_1 - h_2}$$

Sabemos que el punto 1 corresponde a una presión de 40 bar y una temperatura de 500 °C. De tabla o gráfica de propiedades del vapor de agua obtenemos  $h_1 = 3445$  KJ/Kg y la entropía específica es  $s_1 = 7.0909$  KJ/(Kg °K). Para el punto 2 tenemos una presión de 1 bar. Asumimos que la expansión es isentrópica; entonces  $s_2 = s_1$  y obtenemos una entalpía  $h_2 = 2576$  KJ/Kg; el título  $x = 0.956$ .

Por lo tanto:

$$m = \frac{W}{h_1 - h_2} = \frac{10000}{3445 - 2576} = 11.51 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

## 2. Cálculo del caudal de R-134a.

Para calcular este caudal establecemos un balance de energía en el condensador de vapor de agua, que también es el vaporizador de R-134a.

$$m_{H_2O}(h_2 - h_3) = m_{R-134a}(h_A - h_C) \quad \text{②} \quad m_{R-134a} = m_{H_2O} \frac{h_2 - h_3}{h_A - h_C}$$

En el punto 3 el agua se encuentra como líquido saturado a la presión de 1 bar, y su entalpía es  $h_3 = 417.51$  KJ/Kg; la entropía específica es  $s_3 = 1.3027$  KJ/(Kg °K). Para el punto A, a 80 °C y en condición de vapor saturado seco la entalpía del R-134a es  $h_A = 280.4$  KJ/Kg y su entropía específica es  $s_A = 0.888$  KJ/(Kg °K). Para el punto C a 20 °C y en condición de líquido saturado la entalpía del R-134a es  $h_C = 78.8$  KJ/Kg y su entropía específica es  $s_C = 0.299$  KJ/(Kg °K). En consecuencia:

$$m_{R-134a} = m_{H_2O} \frac{h_2 - h_3}{h_A - h_C} = 11.51 \frac{2576 - 417.51}{280.4 - 78.8} = 123.235 \frac{\text{Kg}}{\text{seg}}$$

## 3. Potencia generada en el ciclo del R-134a.

La potencia generada se obtiene de un balance de energía en la turbina del R-134a.

$$\dot{W}_{R-134a} = \dot{m}_{R-134a}(h_A - h_B)$$

En el punto B el vapor del R-134a se encuentra a 20 °C y con la misma entropía del punto A puesto que asumimos que la expansión en la turbina es isentrópica. En tablas o gráficos de propiedades del R-134a obtenemos:  $h_B = 251.6$  KJ/Kg con un título  $x = 0.947$ . En consecuencia:

$$\dot{W}_{R-134a} = \dot{m}_{R-134a}(h_A - h_B) = 123.235(280.4 - 251.6) = 3546 \text{ KW}$$

## 4. Rendimiento térmico del ciclo del R-134a.

El calor que recibe el R-134a se puede calcular en función del caudal y la diferencia de entalpías.

$$\dot{Q}_{R-134a} = \dot{m}_{R-134a}(h_A - h_C) = 123.235(280.4 - 78.8) = 24844.2 \text{ KW}$$

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{3546}{24844.2} = 0.1427 \approx 14.27\%$$

## 5. Rendimiento exergético del sistema.

El rendimiento exergético del sistema se obtiene dividiendo el trabajo producido (que es la suma de la potencia de ambas turbinas) dividido las exergías consumidas, que es la variación de exergías del vapor de agua entre los estados 1 y 3. Entonces resulta:

$$\eta_{ex} = \frac{W_{H_2O} + W_{R-134a}}{B_{1-3}} = \frac{10000 + 3546}{m_{H_2O}[(h_1 - h_3) - T_0(s_1 - s_3)]} =$$

$$= \frac{13546}{11.51[(3445 - 417.51) - 298(7.0909 - 1.3027)]} = 0.9035 \approx 90.35\%$$

Este es un valor muy bueno, que indica un excelente aprovechamiento de las exergías disponibles. Note que la temperatura del medio es 25 °C a pesar de que la temperatura del condensador de vapor de R-134a es 20 °C. Esto muestra que la temperatura del medio no siempre es igual a la menor temperatura alcanzada en el sistema.



## BIBLIOGRAFIA

- *“Termodinámica”* – V. M. Faires.
- *“Principios de los Procesos Químicos”* Tomo II (Termodinámica) – Houghen, Watson y Ragatz.
- *“Termodinámica para Ingenieros”* – Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- IFC Secretariat, Verein Deutscher Ingenieure, *“Thermodynamic Property Values of Ordinary Water Substance”*, March 1968.
- *“Tratato Generale delle Macchine Termiche ed Idrauliche”* Tomo II – M. Dornig.

# CAPITULO 10

## CICLOS FRIGORIFICOS

### 10.1 Objeto y procesos de la refrigeración

La refrigeración se emplea para extraer calor de un recinto, disipándolo en el medio ambiente. Como esta puede ser también la definición del enfriamiento común, precisaremos un poco más: se dice que hay refrigeración cuando la temperatura deseada es menor que la ambiente. En este aspecto un equipo frigorífico funciona como una bomba de calor, sacando calor de la fuente fría y volcándolo a la fuente cálida: aire, agua u otro fluido de enfriamiento. Es de gran importancia en la industria alimentaria, para la licuación de gases y para la condensación de vapores.

#### 10.1.1 Clases de procesos frigoríficos

La refrigeración se puede producir por los medios siguientes.

- Medios termoeléctricos.
- Sistemas de compresión de vapor.
- Expansión de gases comprimidos.
- Expansión estrangulada o expansión libre de gases comprimidos.

En la mayor parte de los sistemas industriales, comerciales y domésticos se usa la segunda opción, es decir, los sistemas por compresión de vapor. Por su difusión se destacan dos sistemas: la refrigeración por compresión de vapor y la refrigeración por absorción. Ambos tipos producen una región fría por evaporación de un fluido refrigerante a baja temperatura y presión. En la refrigeración por compresión se consume energía mecánica en un compresor que comprime el fluido de trabajo evaporado que viene del evaporador (cámara fría) de modo que el calor que tomó el fluido refrigerante en el evaporador pueda ser disipado a un nivel térmico superior en el condensador. Luego de ello el fluido pasa a un expansor que es una simple válvula o restricción (orificio capilar) de modo que el fluido condensado (líquido) a alta presión que sale relativamente frío del condensador al expandirse se vaporiza, con lo que se enfría considerablemente ya que para ello requiere una gran cantidad de calor, dada por su calor latente de vaporización, que toma precisamente del recinto refrigerado.

En la refrigeración por absorción, el calor que toma el fluido refrigerante a baja temperatura y presión es cedido a temperatura intermedia y alta presión luego de haber sido evaporado de una solución por medio de calentamiento. Se diferencia del anterior por no requerir energía mecánica (no hay compresor) y se puede usar cualquier fuente de calor que resulte económica.

#### 10.1.2 Análisis exergético de los procesos frigoríficos

Los procesos frigoríficos se deben analizar con la ayuda del Segundo Principio de la Termodinámica para alcanzar una adecuada comprensión de su naturaleza y del motivo de que sean tan costosos. Ya hemos tratado esta cuestión cuando estudiamos la pérdida de capacidad de realizar trabajo en el apartado 5.10.4 del capítulo 5. El enfoque que usamos allí se basaba en la ecuación de Gouy-Stodola. Ahora trataremos el problema desde el punto de vista del análisis exergético.

Como se recordará, en el apartado 5.14.2 del capítulo 5 se definió la exergía del calor  $Q_l$  intercambiado por el sistema con una fuente a temperatura  $T_l$  en la ecuación (5-51), que reproducimos por comodidad.

$$B_q = Q_l \left[ \frac{T_0}{T_l} - 1 \right] = Q_l \left[ \frac{T_0}{T_l} - 1 \right] \quad (5-51)$$

En esta ecuación  $T_0$  es la temperatura del medio ambiente. De la misma se deduce que la exergía que se transmite a la temperatura  $T_0$  vale cero. Esto significa que cuando  $T_l$  es igual a la temperatura del medio ambiente la exergía del calor es nula. ¿Qué sucede en los procesos frigoríficos, en los que el intercambio de calor se produce con una fuente a menor temperatura que la ambiente?. Basta examinar la ecuación (5-51) para deducir que en este caso la exergía del calor es negativa. ¿Qué significa un valor negativo de la exergía?. Significa que el flujo de exergía tiene una dirección opuesta a la que tendría el flujo espontáneo de calor. También tiene otra interpretación bastante inquietante. Como la exergía es la capacidad de producir trabajo de la energía disponible, un valor negativo representa un *consumo* de trabajo, lo que nos dice que para poder producir el flujo de energía hacia fuentes con menor temperatura que la ambiente es nece-

sario entregar trabajo al sistema. Además, la magnitud del flujo exergético depende de la diferencia entre las temperaturas de la fuente fría y el ambiente, de modo que cuanto mas baja es la temperatura de la fuente fría tanto mas costosa resulta la refrigeración.

Para precisar el análisis, supongamos tener un sistema de refrigeración por compresión tal como el que se muestra en el esquema de la derecha, cuyo objeto es la extracción de calor  $Q_l$  de la fuente fría consumiendo trabajo  $W$ .

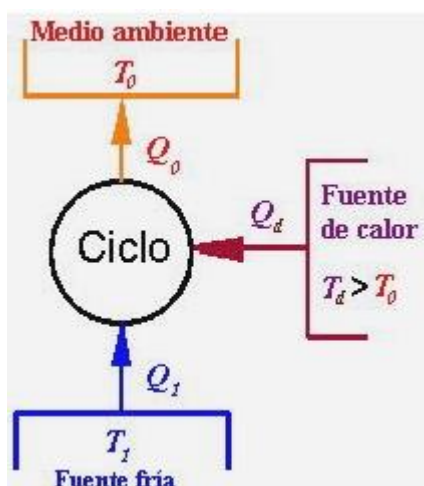
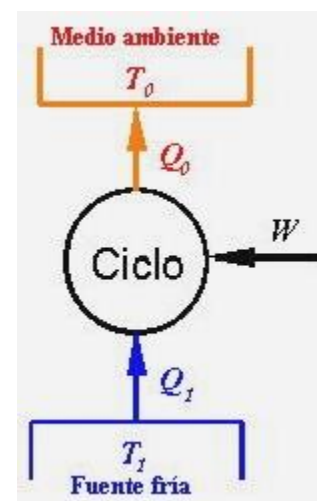
El balance exergético se puede plantear en la siguiente forma. La exergía que ingresa al sistema tiene que ser igual a la que sale mas la que se destruye. Es decir:

$$W + B_{q_l} = B_{q_o} + \sigma$$

En esta relación  $W$  representa la exergía del trabajo. Puesto que el trabajo es por definición exergía pura, son numéricamente iguales.

El término  $\sigma$  representa la destrucción de exergía causada por la irreversibilidad inherente al proceso. Puesto que no es posible crear exergía, se deduce que la destrucción de exergía debe ser siempre positiva (o a lo sumo nula, en el caso límite e ideal de que todo el proceso sea reversible) de donde se deduce que es siempre positiva.

Cuanto mayor sea  $\sigma$  tanto mas costosa será la operación, dado que la exergía del trabajo (que es proporcional al propio trabajo) aumenta con  $\sigma$ . Lamentablemente no podemos predecir el valor de  $\sigma$ . Pero conociendo la magnitud de las corrientes de energía intercambiadas por el sistema en forma de calor y trabajo es posible calcularla para sistemas específicos, lo que permite comparar la destrucción de exergía de los distintos sistemas.



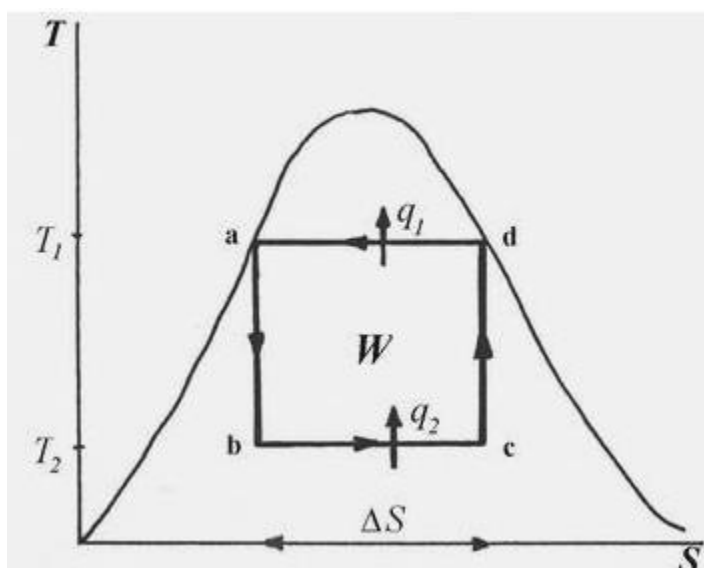
El análisis exergético no distingue entre exergía proveniente del calor y exergía proveniente del trabajo. Esto sugiere que se puede reemplazar la energía en forma de trabajo por energía en forma de calor. En el croquis que vemos a la izquierda se ilustra esta idea. En este esquema tenemos una fuente a una temperatura  $T_d$  mayor que la ambiente, que suministra energía en forma de calor  $Q_d$  al sistema. Una disposición de esta clase es típica de los procesos de absorción.

El balance exergético en este caso es el siguiente.

$$B_{q_d} + B_{q_l} = B_{q_o} + \sigma$$

Puesto que el balance en este caso no difiere sustancialmente del anterior, podemos aplicar las mismas deducciones que antes. Poco importa la naturaleza de la fuente emisora de calor  $Q_d$  al sistema ya que en definitiva sólo nos interesa la naturaleza de las causas de las irreversibilidades que originan la destrucción de exergía, ya que esta es la que consume energía por la vía de su inutilización.

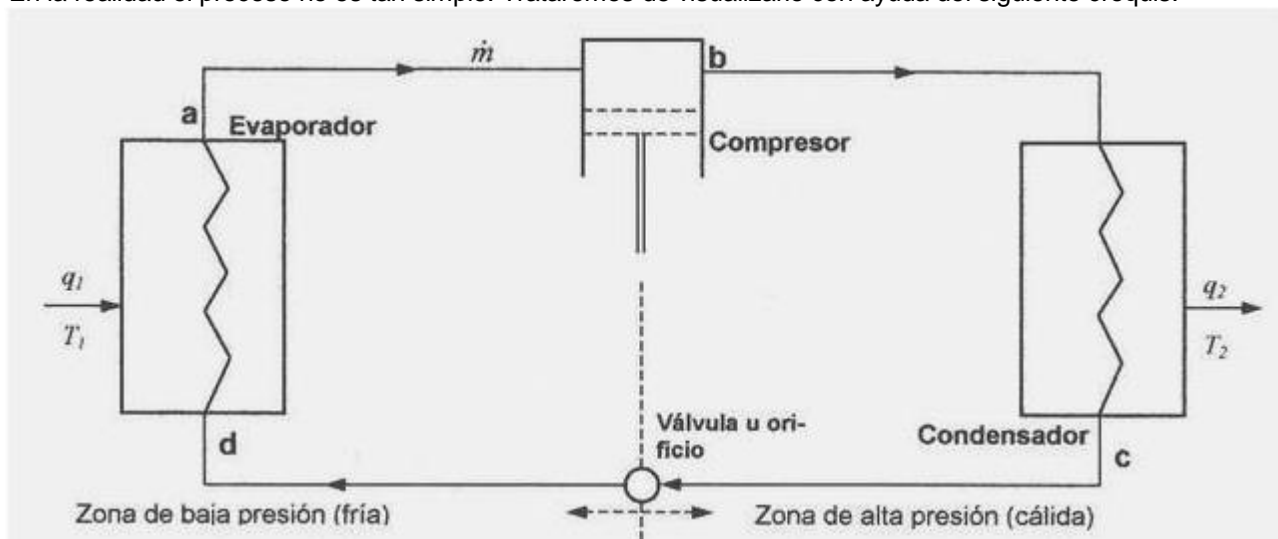
## 10.2 Refrigeración por compresión de vapor



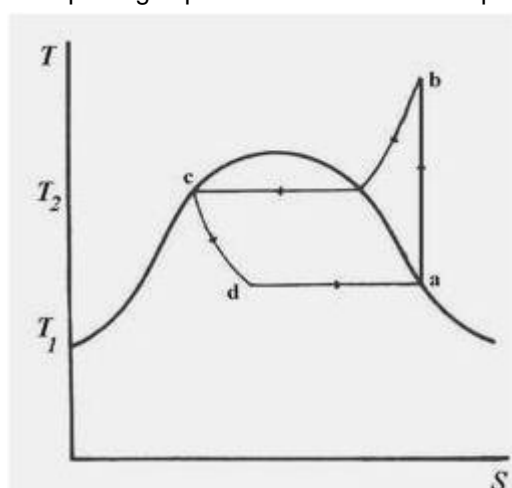
Recordemos el ciclo de Carnot. Aquí opera como máquina frigorífica, es decir que se recorre en sentido antihorario.

A lo largo de la trayectoria de expansión  $b \rightarrow c$  se entrega calor  $q_2$  al ciclo aumentando la calidad de vapor a temperatura constante  $T_2$ . Luego una compresión adiabática (isentrópica) a lo largo de  $c \rightarrow d$  eleva su temperatura hasta  $T_1$ . Entonces se condensa el vapor a temperatura constante  $T_1$  cediendo calor  $q_1$ . El líquido así obtenido se expande isentrópicamente a lo largo de  $a \rightarrow b$ , enfriándose hasta la temperatura  $T_2$ . Lógicamente, como el proceso consume trabajo  $W$  el calor  $q_1$  deberá ser mayor que el calor  $q_2$ . El rendimiento de una máquina frigorífica se mide en términos de lo obtenido (calor  $q_2$  extraído de la zona fría) sobre lo gastado para ello, que en este caso es el calor  $(q_1 - q_2)$  o sea el trabajo  $W$ .

En la realidad el proceso no es tan simple. Trataremos de visualizarlo con ayuda del siguiente croquis.



En el mismo por simplicidad se ha omitido el separador de líquido que normalmente se instala a la salida de la válvula. Este es un tanque o vasija donde se separa el gas del líquido. Este último va al evaporador mientras que el gas pasa directamente al compresor.



El condensador en los sistemas más simples es un intercambiador de calor del tipo "radiador" a aire. Un ciclo típico por compresión de una sola etapa se puede ver en el diagrama  $T-S$  que vemos a la izquierda.

Las diferencias con el ciclo de Carnot se deben a los hechos siguientes:

- La evaporación no es isentrópica porque se suele hacer a través de una restricción, o sea que resulta isentálpica, espontánea y por ello fuertemente irreversible, es decir, con aumento de entropía;
- La compresión se lleva a cabo hasta que el vapor se recalienta.

El calor absorbido en el evaporador (la fuente fría) se obtiene de la siguiente ecuación.

$$Q_2 = \text{calor absorbido en el evaporador} = H_a - H_d \quad (10-1)$$

Puesto que por lo general se conoce el calor que se debe eliminar en el evaporador, que suele ser un dato, podemos calcular el caudal de masa de fluido frigorífico que circula por el evaporador. El calor extraído por unidad de masa en el evaporador es:

$$q_2 = h_a - h_d \quad \text{y} \quad Q_2 = \dot{m} \cdot q_2 \quad \text{y} \quad \dot{m} = \frac{Q_2}{h_a - h_d}$$

$$Q_1 = \text{calor cedido en el condensador} = H_b - H_c \quad (10-2)$$

$W$  es el trabajo realizado en el compresor:

$$W = (H_b - H_c) - (H_a - H_d) \quad (10-3)$$

Como la expansión  $c-d$  es casi isentrópica, es:

$$H_c = H_d \quad \text{y} \quad W = H_b - H_a \quad (10-4)$$

Por lo tanto el Coeficiente de Eficiencia Frigorífica ( $\text{cef}$ ) es:

$$\text{cef} = \frac{Q_2}{W} = \frac{H_a - H_d}{H_b - H_a} \quad (10-5)$$

En realidad, además de la pérdida de eficacia debida a la irreversibilidad de la expansión  $c-d$  tenemos que tener en cuenta que cuanto mayor es la relación de compresión tanto mayor es la eficacia del compresor. Para una sola etapa, rendimientos típicos de compresores alternativos de amoníaco vienen dados por las expresiones siguientes:

$$\eta_s = 0.86 - 0.038 \left\{ \left[ \frac{P_f}{P_i} \right] \right\} \quad \eta_v = 1.0 - 0.05 \left\{ \left[ \frac{P_f}{P_i} \right] \right\}$$

Si bien estas expresiones sólo son aproximadamente válidas para compresores alternativos, se encuentran relaciones similares para otros tipos de compresor. Para compresores alternativos el rendimiento isentrópico oscila entre 0.85 para compresores chicos hasta 0.93 en compresores grandes. El rendimiento volumétrico va desde 0.6 a 0.7 para compresores chicos (hasta 10000 frig./hora) hasta 0.7 a 0.8 para compresores medianos (hasta 50000 frig./hora) hasta 0.8 a 0.88 en compresores grandes (> 50000 frig./hora).

Para instalaciones frigoríficas de gran tamaño se suelen usar compresores centrífugos. Por ejemplo en una instalación de 3,000,000 frigorías por hora funcionando con Freon 12 de temperatura de ebullición  $-40^\circ\text{C}$  el compresor debe aspirar alrededor de 20000 m<sup>3</sup>/hora de vapor. Empleando un compresor horizontal a pistón de dos etapas la primera etapa debería tener un diámetro de 1.5 m., mientras que un compresor centrífugo será mucho menos costoso, ya que su peso, incluido reductor, será siete veces menor.

Los compresores centrífugos son muy usados para ciclos frigoríficos. Pueden ser herméticamente cerrados, semiherméticos o abiertos. Los equipos herméticos tienen el motor y la caja del compresor integrados en un solo conjunto, lo que permite obtener dos ventajas. Por un lado se reducen las fugas de fluido al mínimo, y por otro el enfriamiento del motor lo hace el propio fluido refrigerante lo que permite un diseño más compacto y económico. Todos los refrigeradores domésticos y comerciales chicos tienen esta disposición llamada de "equipo sellado".

Los compresores centrífugos semiherméticos tienen la ventaja de permitir un acceso más fácil que los herméticos en caso de fallas. Muchos compresores de media capacidad son semiherméticos. En un compresor abierto el motor y el impulsor están instalados en cajas separadas, así que hay un eje que pasa a través de la caja del compresor lo que obliga a tener un sello para evitar fugas entre el eje y la caja. La razón de que sigan usándose es que consumen menos energía que los de tipo sellado, típicamente de un 2 a un 4% menos. Por ese motivo muchos equipos grandes son de tipo abierto.

En general, los compresores alternativos se están dejando de lado en favor de diseños rotativos (por ejemplo de tornillo) en instalaciones de más de 500,000 frigorías/hora ya que su rentabilidad es mayor.

### 10.2.1 Fluidos frigoríficos

La siguiente tabla proporciona las siglas o formas abreviadas de los nombres de muchos fluidos refrigerantes usados en la actualidad. Además de las siglas que figuran en la tabla existen muchas denominaciones comerciales.

Sigla	Nombre químico	Sigla	Nombre químico
R-11	Triclorofluorometano – CCl <sub>3</sub> F	R-227	Heptafluoropropano
R-12	Diclorodifluorometano – CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	R-290	Propano – CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
R-13	Clorotrifluorometano – CClF <sub>3</sub>	R-C318	Octafluorociclobutano
R-13B1	Bromotrifluorometano – CBrF <sub>3</sub>	R-407A	Mezcla de R-32, R-125 y R-134a (1)
R-14	Tetrafluoruro de carbono – CF <sub>4</sub>	R-407B	Mezcla de R-32, R-125 y R-134a (2)
R-21	Diclorofluorometano – CHCl <sub>2</sub> F	R-407C	Mezcla de R-32, R-125 y R-134a (3)
R-22	Clorodifluorometano – CClF <sub>2</sub>	R-410A	Mezcla de R-32 y R-125 al 50% en peso
R-23	Trifluorometano – CHF <sub>3</sub>	R-500	Azeótropo de R-12 y R-152 <sup>a</sup>
R-32	Difluoroetano – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	R-502	Azeótropo de R-12 y R-115
R-40	Cloruro de metilo – CClH <sub>3</sub>	R-503	Azeótropo de R-23 y R-13
R-40	Metano – CH <sub>4</sub>	R-504	Azeótropo de R-32 y R-115
R-113	Triclorotrifluoroetano – CCl <sub>2</sub> F-CClF <sub>2</sub>	R-507	Mezcla de R-125 y R-143a 50% en peso
R-114	Diclorotetrafluoroetano – CClF <sub>2</sub> -CClF <sub>2</sub>	R-600	n-Butano
R-115	Cloropentafluoroetano – CClF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	R-600a	Isobutano
R-125	Pentafluoroetano – CHF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	R-717	Amoníaco – NH <sub>3</sub>
R-134 <sup>a</sup>	Tetrafluoroetano – CHF <sub>2</sub> -CHF <sub>2</sub>	R-744	Dióxido de carbono – CO <sub>2</sub>
R-126	1,3-dicloro-1,1,2,2,3,3-hexafluoropropano	R-1150	Etileno – CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>
R-142b	Clorodifluoroetano	R-1270	Propileno
R-152 <sup>a</sup>	Difluoroetano	HX4	Mezcla R-32, R-125, R-143m y R-134a (4)
R-170	Etano – CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	MHC 50	Mezcla de R-290 y R-600a (5)
		CARE 50	Mezcla de R-170 y R-290 6/94 moles %

Notas aclaratorias

- (1) R-407A es una mezcla de 19 a 21% en masa de R-32 + 38 a 42% en masa de R-125 + 38 a 42% en masa de R-134a.
- (2) R-407B es una mezcla de 9 a 11% en masa de R-32 + 68 a 72% en masa de R-125 + 18 a 22% en masa de R-134a.

- (3) R-407C es una mezcla azeotrópica ternaria de R-32, R-125 y R-134a en proporción 23/25/52% en peso. Límites: 22 a 24% en masa de R-32, 23 a 27% en masa de R-125 y 50 a 54% en masa de R-134a.

Los refrigerantes R-407 son un buen sustituto para el R-22 que, como veremos enseguida, está condenado a desaparecer de la mayor parte de las aplicaciones.

- (4) HX4 es una mezcla de R-32, R-125, R-143m y R-134a en proporción 10/33/36/21% en peso.  
 (5) MHC 50 es una mezcla de 50% en peso de R-290 y R-600a.

#### Selección del fluido frigorífico

Cuando reflexionamos sobre el problema de la selección de un fluido frigorífico de compresión de vapor vemos de inmediato que la elección obvia es el vapor de agua, tanto desde el punto de vista del precio como de las características de sustancia inocua, comparativamente no corrosiva, facilidad de obtención al estado puro, estabilidad físico-química y seguridad de su empleo. Por desgracia, las propiedades termodinámicas del vapor de agua no lo convierten en la mejor elección aunque no sea imposible usarlo, como de hecho se usó en el pasado. La causa de que no se use extensivamente el vapor de agua en ciclos frigoríficos de compresión de vapor es la presión extremadamente pequeña que debe tener el evaporador para poder alcanzar las bajas temperaturas que nos interesan en la práctica.

Si la evaporación se hiciese a presión atmosférica habría una temperatura de 100 °C en el evaporador, difícilmente un valor aceptable en refrigeración. Supongamos ahora que estamos pensando en un sistema de refrigeración para el aire acondicionado de una oficina, donde nos proponemos mantener una temperatura del aire de 20 °C. Para que el sistema de aire acondicionado sea efectivo técnica y económicamente tiene que enfriar una parte del aire; por ejemplo la quinta parte, a una temperatura menor, digamos a unos 10 °C. A una temperatura de 10 °C en el evaporador la presión de vapor tendría que ser de alrededor de 12 mbar, o sea unos 0.0125 Kg/cm<sup>2</sup>. Si queremos alcanzar una temperatura menor, como ser 0 °C para fabricar hielo, necesitaríamos operar el evaporador a una presión de 0.00623 Kg/cm<sup>2</sup>.

Cuando enfrentamos el problema práctico de manejar grandes cantidades de masa de vapor de agua a tan bajas presiones se plantean de inmediato dos dificultades serias. La primera, es la propia presión, que es muy baja. Resulta complicado (¡y muy caro!) mantener estanco el sistema cuando funciona bajo vacío. La segunda es que a muy baja presión el vapor de agua tiene una densidad muy pequeña, o lo que es lo mismo un volumen específico demasiado grande, lo que demandaría un tamaño desmesurado de tuberías y compresor y un consumo gigantesco de energía en el compresor para poder manejar el caudal de masa necesario para alcanzar un efecto frigorífico adecuado. Vemos entonces que el fluido frigorífico apropiado no sólo debe tener un bajo punto de ebullición (que es el que determina la temperatura del evaporador, y por lo tanto de la cámara fría) sino también una densidad lo mas elevada que sea posible para que el consumo de energía en el compresor por unidad de masa de fluido que circula sea lo mas bajo posible. Esto requiere moléculas con peso molecular elevado, cosa que el agua no tiene, y el amoníaco mas o menos.

La necesidad de encontrar fluidos frigoríficos que cumplan estas condiciones impulsaron las investigaciones y se obtuvieron una limitada cantidad de fluidos que cumplen estos requisitos, además de otras propiedades que detallamos a continuación.

1. Temperatura y presión de ebullición en el evaporador. Conviene que la presión de ebullición sea mayor que la atmosférica para que el equipo no funcione al vacío, ya que cualquier filtración podría admitir aire y humedad al interior del circuito de fluido frigorífico, lo que sería muy perjudicial. Para evitar esa filtración, sería necesario que la pared de los tubos sea gruesa, lo que dificulta el intercambio de calor.
2. Temperatura de congelación. La temperatura de congelación del fluido refrigerante debe ser muy inferior a la mínima temperatura alcanzada por el sistema para alejar cualquier peligro de que se congele el fluido.
3. Temperatura y presión críticas. Conviene que el sistema funcione a presión y temperatura muy inferiores a los valores críticos. Si no fuese así sería difícil licuar el fluido refrigerante o el enfriador de vapor en la etapa posterior al compresor tendría dimensiones exageradas. Esto se debe a que el enfriamiento que se produce en el condensador ocurriría en la zona de gas, en lugar de ocurrir en la zona de coexistencia líquido-vapor, en la cual los coeficientes de intercambio de calor son mayores y en consecuencia habrá un intercambio de calor también mayor. Por otra parte, al ser menores los gradientes de temperatura requeridos, resulta también menor la irreversibilidad lo que mejora el rendimiento.
4. Presión media de operación del equipo. Los componentes críticos (el evaporador y el condensador de vapor) deben ser muy robustos si el equipo funciona a una presión elevada, lo que encarece el equipo. Además el consumo de energía en el compresor resulta demasiado grande.

5. Volumen específico pequeño (o densidad grande); como acabamos de explicar, es un requisito necesario para mantener acotado el consumo de energía del compresor. Esta propiedad está íntimamente ligada con el peso molecular, porque a mayor peso molecular mayor densidad del vapor, de modo que resultan preferibles los fluidos frigoríficos más pesados.
6. Calor latente y calor específico del líquido. Conviene que el calor latente de vaporización del líquido sea elevado y el calor específico del líquido sea pequeño. La razón de este requisito es la siguiente: la expansión isentrópica en turbina no es rentable por lo que se realiza en una restricción (etapa c-d). En la restricción el fluido pasa de la presión  $P_c$  a la presión  $P_d$  y por cada kilogramo de fluido que la atraviesa se vaporiza una fracción  $x$  que requiere una cantidad de calor igual a  $(x \lambda)$  que produce un enfriamiento desde la temperatura  $T_c$  hasta la temperatura  $T_d$  de modo que si por la estrangulación pasan  $(1 + x)$  Kg de fluido el balance de calor resulta:

$$\left( \quad \right) \text{ (R)} = x \lambda t t C_p \frac{C_p (t_c - t_d)}{\lambda}$$

La fracción  $x$  de líquido evaporado durante la estrangulación no proporciona frío útil en el evaporador y pasa por este sin utilidad alguna, debiendo ser comprimida posteriormente en el compresor, es decir, se comporta como un fluido inerte desde el punto de vista de su efecto frigorífico. Por lo tanto, es conveniente reducir esta fracción al mínimo. Para ello resulta preferible que el fluido tenga un bajo calor específico, o un alto calor latente, o ambos a la vez. De esta manera el caudal másico del refrigerante es menor, lo que redundará en beneficios por varias razones. En primer lugar, el costo del refrigerante es más bajo. En segundo término, el compresor debe impulsar menor cantidad de fluido, lo que significa un menor tamaño del compresor y también por supuesto un menor costo de operación.

7. Temperatura máxima alcanzada en el compresor. Esta tiene una relación muy estrecha con el exponente adiabático o politrópico. Conviene que la temperatura máxima alcanzada en el compresor sea lo más baja posible, para que el condensador tenga un tamaño pequeño. Además los fluidos frigoríficos que tienen temperaturas elevadas de salida del compresor presentan mayores problemas de formación de lodos y separación del aceite lubricante. La temperatura máxima alcanzada en el compresor tiene una relación muy estrecha con el exponente adiabático o politrópico. Cuanto más elevado es el peso molecular tanto más cercano a 1 resulta el exponente adiabático del gas y tanto menor resulta el valor de la temperatura máxima alcanzada en la descarga del compresor.
8. Entropía del vapor saturado. Esta debe permanecer constante o aumentar ligeramente con la presión para que el fluido pueda entrar al condensador como un vapor húmedo o saturado. De este modo el condensador tiene menor tamaño, y presenta menor resistencia al flujo.
9. Miscibilidad del fluido frigorífico. El fluido se debe poder mezclar con el aceite lubricante en una amplia gama de valores, para que el aceite pueda ser arrastrado hacia el compresor y haya una lubricación efectiva, particularmente en equipos industriales que usan compresores recíprocos.
10. Viscosidad baja. El fluido frigorífico está en constante circulación. La viscosidad elevada produce mayores pérdidas por fricción en las tuberías y válvulas, que deben ser compensadas por el compresor, que ve así incrementado su consumo de energía.
11. No toxicidad. Los fluidos frigoríficos no pueden ser tóxicos, para que no peligre la salud de los usuarios en la eventualidad de una fuga accidental del fluido al exterior. Además no pueden ser contaminantes del medio ambiente, ni se admite una toxicidad siquiera residual cuando están o pueden estar en contacto con alimentos.
12. Conductividad térmica. Conviene que el líquido tenga una gran conductividad térmica para que la operación del evaporador sea más eficiente.
13. Baja capacidad de corrosión. Cuanto más inerte sea el fluido, tanto menor ataque produce en las partes críticas del compresor y del sistema.
14. Costo. El fluido debe ser económico y no debe ser explosivo.
15. Estabilidad. El fluido debe ser estable durante períodos prolongados.

Como solución de compromiso que aunque no satisface todas estas condiciones al menos satisface la mayor parte de las mismas, se encontraron tres sustancias: el amoníaco, el dióxido de azufre y el cloruro de metilo. Todos ellos son tóxicos, pero el amoníaco es el menos tóxico y todavía se continúa usando.

El amoníaco seco resulta particularmente atractivo debido a su elevado calor latente, a su bajo costo y a que sólo requiere presiones moderadas. La presión en el evaporador está por encima de la presión atmosférica en los ciclos de amoníaco seco que funcionan a temperaturas superiores a  $-28$  °F, o sea  $-33$  °C. No es corrosivo para las aleaciones ferrosas, aunque sí lo es para las aleaciones cuprosas, como el bronce y el latón, y en menor medida para el aluminio. Por ser una sustancia irritante muy activa para los ojos, pulmones y nariz, tiene un nivel de riesgo de medio a alto. Además en dosis masivas es tóxico y también es inflamable.

En el pasado se usaron derivados clorados de los hidrocarburos mas livianos, como el cloruro de metilo. Debido a su toxicidad ya no se usa mas desde hace mas de cincuenta años. En su lugar se crearon otros derivados denominados cloro fluoro carburos, emparentados con el cloruro de metilo pero sin su elevada toxicidad.

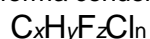
### Creación de los CFC

En la década de 1920 se produjeron una serie de accidentes graves y fatales por escapes de cloruro de metilo de tuberías en instalaciones frigoríficas que impulsaron un trabajo en el que participaron varias empresas privadas para buscar fluidos alternativos. Este culmina en 1928 cuando la General Motors patentó el primer hidrocarburo halogenado (CFC o Cloro Fluoro Carburos, es decir, derivados clorados, bromados y fluorados de hidrocarburos) lo que permite la construcción de los primeros acondicionadores de aire en 1932. Sin los CFC los acondicionadores de aire no podrían funcionar a los costos actuales.

Lamentablemente, la última propiedad de la lista anterior (número 14) es la responsable de una gran cantidad de problemas atmosféricos. Los cloro fluoro carburos (CFC) son tan estables que cuando se descargan a la atmósfera las moléculas se difunden hasta la estratosfera donde son descompuestas por la radiación ultravioleta, liberando átomos de cloro que destruyen la capa de ozono. Esta destrucción del ozono es uno de los factores causantes del efecto invernadero que produce el calentamiento global. Además la atmósfera con menos ozono tiene menor capacidad para detener la radiación ultravioleta de alta energía (UV-B de 280 a 320 nm) que produce cáncer de piel y destruye los cultivos. Se ha descubierto que un solo átomo de cloro liberado en la alta atmósfera por los CFC puede destruir unas 100000 moléculas de ozono, como consecuencia de una serie de reacciones en cadena. La reacción está catalizada (entre otras sustancias químicas) por el bromo, razón por la cual los CFC que contienen bromo están en vías de desaparecer.

### Nomenclatura de los fluidos refrigerantes

¿Qué significado tienen los nombres de los refrigerantes?. Tomemos por ejemplo el R-11. La R está designando obviamente a un refrigerante. Todos los refrigerantes contienen carbono y algunos pueden contener uno o mas halógenos: cloro, bromo o flúor. También pueden contener hidrógeno. De este modo, la fórmula general de los refrigerantes se puede escribir en forma condensada como sigue.



### Regla del 90

La regla del 90 establece que se debe cumplir la siguiente relación.

$$x y + 90 = x y z$$

En cuanto al valor de  $n$  se debe ajustar para que se cumplan las leyes de estructura química de estos compuestos. Se puede demostrar fácilmente que:

$$n = 2(x+1) - y - z$$

La forma de deducir la composición química de un refrigerante a partir de su nombre es la siguiente. Se aplica la regla del 90 al valor que sigue a la R del nombre; por ejemplo el R-11 nos da:  $11 + 90 = 101$ , lo que significa que  $x = 1$ ,  $y = 0$ ,  $z = 1$ .

La cantidad de átomos de cloro se calcula entonces de inmediato:  $n = 2(1+1) - 0 - 1 = 4 - 1 = 3$ .

Finalmente, la fórmula química del R-11 es:  $C_1F_1Cl_3 = CCl_3F$ .

Los fluidos comúnmente usados en las instalaciones grandes (mas de 50000 frigorías/hora) son el amoníaco y los CFC siendo mas usual el amoníaco. En instalaciones pequeñas y medianas se usan los CFC, que están cuestionados por ser perjudiciales para la capa de ozono. Los freones tienen temperaturas de ebullición del mismo orden que el amoníaco pero permiten operar a presiones menores, con lo que el costo de operación baja debido al menor costo de compresión. El amoníaco es tóxico y corrosivo, pero es mas usado en la actualidad en instalaciones grandes.

Los freones tienen varias ventajas sobre el amoníaco. No son tóxicos ni inflamables; por otro lado su costo es mayor. Se dividen según su composición química en cloro fluoro carburos (CFC), bromo fluoro carburos (BFC), hidro cloro fluoro carburos (HCFC) e hidro fluoro carburos (HFC).

Los más agresivos para el medio ambiente son los CFC y BFC, de modo que su fabricación está **prohibida** en todo el mundo a partir del año 2004. Menor impacto tienen los HFC. Por ese motivo, su producción está permitida pero se limita el uso a partir del año 2004. Otros fluidos que se pueden seguir usando son mezclas azeotrópicas de HCFC, como los refrigerantes R-400 y R-500 a R-504. Debido a los cuestionamientos que se hacen a los CFC y BFC, se puede usar otro gas de las mismas propiedades: el HFC-134a, químicamente 1,1,1,2 tetra flúor etano (un HFC), llamado normalmente "freón 134" o R-134a, que no perjudica tanto la capa de ozono.

El R-134a reemplaza al R-12. Fórmula química:  $CH_2F-CF_3$ . Sinónimos: 1,1,1,2-tetrafluoroetano, HFC-134a, Freon 134a, SUVA-134a, Genetron-134a, Forane-134a, KLEA-134a. Características físicas: se trata de un

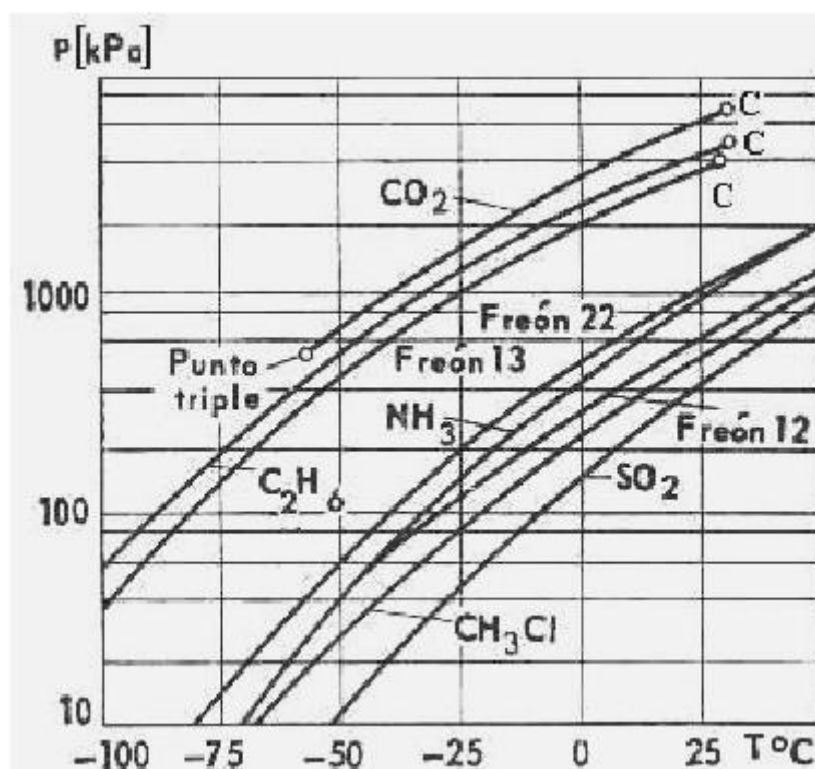


gas que se encuentra líquido bajo presión moderada, incoloro, con un olor ligeramente etéreo. No inflamable. Peso molecular: 102.03. Punto normal de ebullición:  $-26.1\text{ }^{\circ}\text{C} = -15\text{ }^{\circ}\text{F}$ . Temperatura crítica:  $101.1\text{ }^{\circ}\text{C} = 214\text{ }^{\circ}\text{F}$ . Presión crítica:  $4.06\text{ MPa} = 589\text{ psia}$ . Aplicaciones típicas: refrigeración de media temperatura, aire acondicionado. Esto lo incluye dentro de la inmensa mayoría de las aplicaciones en electrodomésticos y de refrigeración de vehículos. Índice de riesgo o peligrosidad (índice Hazard Class): HC 2.2.

En el Apéndice al final de este capítulo se encuentran gráficas de propiedades termodinámicas de algunos fluidos refrigerantes, tanto antiguos como de bajo impacto ambiental.

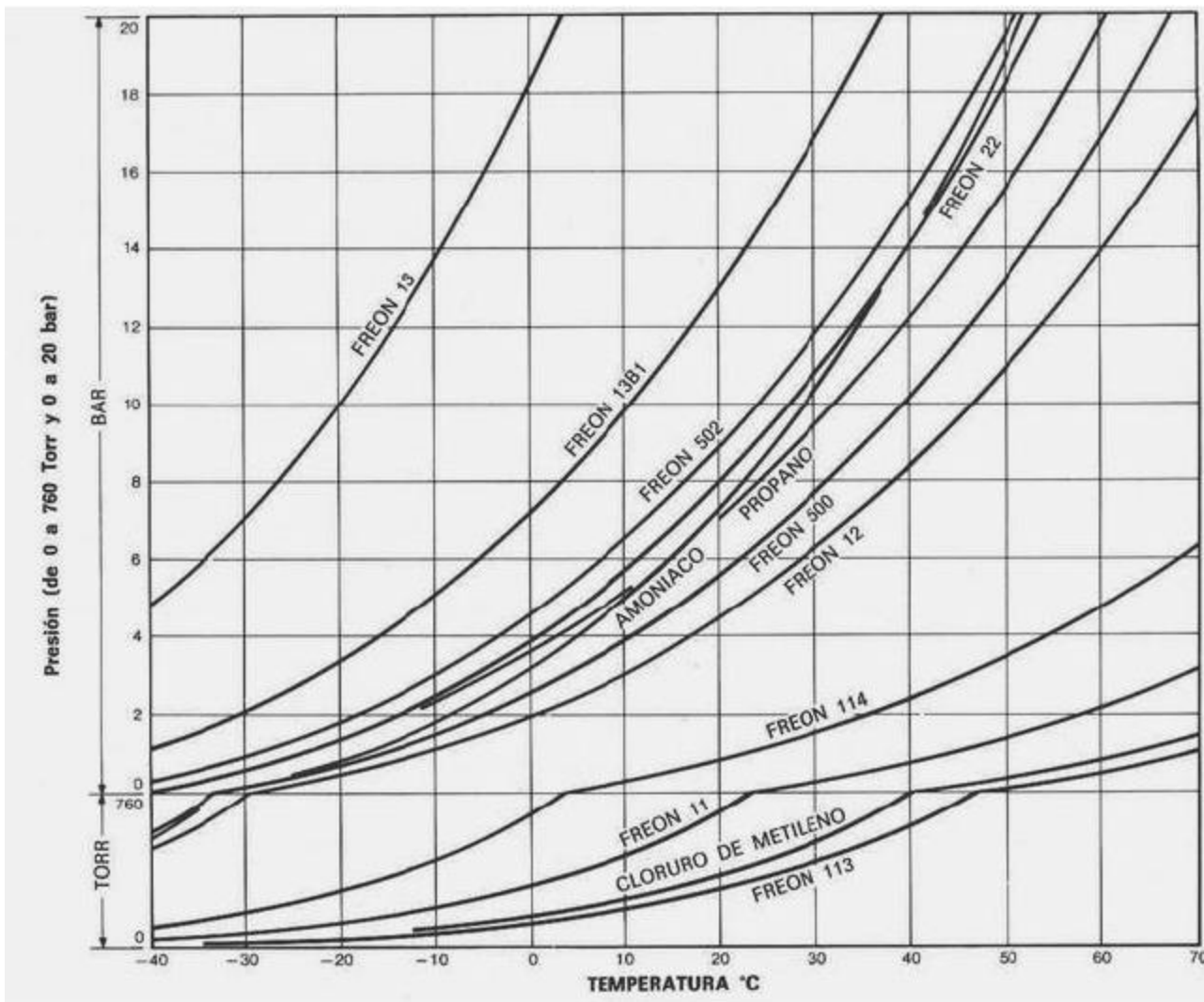
La elección del fluido de trabajo depende de la temperatura que se desee obtener. Dentro de las temperaturas más comunes ( $-5$  a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) tenemos el amoníaco, el cloruro de metilo, varios freones, etano, etc. A temperaturas inferiores tenemos algunos freones, el propano etc.

La primera y principal cualidad que debe tener el fluido frigorífico es que su temperatura de ebullición debe coincidir con la temperatura que se desea obtener en la cámara fría, o ser algo menor. El gráfico que vemos a continuación muestra las temperaturas de ebullición de algunos fluidos frigoríficos en función de la presión.

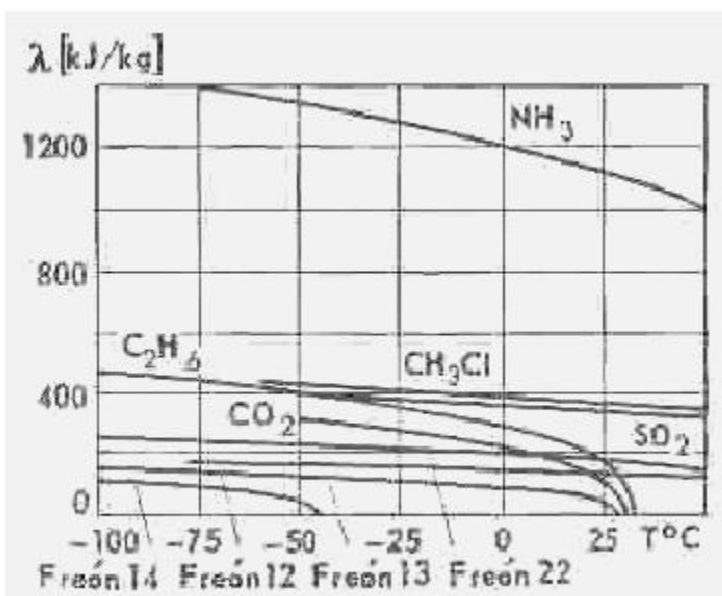


En el extremo derecho de las curvas de algunos fluidos se observa una letra C que simboliza la posición del punto crítico. Si se analiza esta figura se deducen algunas conclusiones interesantes. Por ejemplo el dióxido de carbono tiene una presión de vapor mucho más alta para la misma temperatura que cualquiera de los freones y que el amoníaco, y su punto triple está situado a una temperatura relativamente elevada. Esto hace que sea poco atractivo como fluido frigorífico para bajas temperaturas, sin contar con que su presión operativa es demasiado alta. Esto es malo, porque significa que se necesitan equipos más robustos para poder soportar la mayor presión y un mayor costo de compresión para el mismo efecto que usando otros fluidos.

El siguiente gráfico muestra la curva de presión de vapor en función de la temperatura de ebullición de algunos fluidos.



El fluido debe tener además varias otras propiedades: a la temperatura de trabajo debe tener temperaturas de ebullición y condensación muy parecidas para no recargar el compresor, baja temperatura de sobrecalentamiento de vapor durante la compresión, y una baja relación de calor específico sobre calor latente de ebullición.



A la izquierda observamos una gráfica de calor latente en función de la temperatura para diversos fluidos frigoríficos comunes. De los fluidos comunes, el amoníaco por ejemplo presenta un calor latente muy alto y esto es lo que lo hace tan usado.

Sin embargo no se puede comprimir con compresores centrífugos, lo que obliga a usar otros diseños. Con este fin se usan compresores de diversos diseños mecánicos, como compresores a tornillo.

Para procesos de amoníaco o fluidos frigoríficos parecidos las temperaturas normales de evaporador y condensador son de  $-5$  a  $-20$  y de  $10$  a  $30$  °C respectivamente. Otros agentes frigoríficos usados en instalaciones industriales son el etano y el propano, así como derivados fluorados de los hidrocarburos mas simples, como el HFC-134a, ya mencionado antes.

Desde el punto de vista histórico, el primer fluido frigorífico fue el éter etílico; la primera instalación frigorífica por compresión de vapor de éter etílico se puso en marcha en 1834. Mas tarde se reemplazó el éter etílico

(muy peligroso por ser altamente explosivo al comprimirlo) por éter metílico, que también plantea diversos problemas de seguridad, y luego por anhídrido sulfuroso (dióxido de azufre); no obstante, este último es muy tóxico.

En 1874 el ingeniero alemán R. Linde (conocido por ser el creador del proceso de licuación del aire llamado con su nombre) creó la primera instalación frigorífica por compresión de amoníaco. Si bien el amoníaco es tóxico, no lo es tanto como el dióxido de azufre y es mucho más eficiente como fluido frigorífico. En 1884 Linde inventó el proceso frigorífico por compresión de dióxido de carbono o anhídrido carbónico. Ese fluido ha caído en desuso debido a su menor calidad como agente frigorífico, pero el proceso Linde se sigue usando en la actualidad para producir anhídrido carbónico sólido, también llamado nieve carbónica.

Supongamos tener una instalación que opera entre las temperaturas de 30 °C y -15 °C para una potencia frigorífica de 3330 Kcal por hora. La siguiente tabla permite comparar algunos fluidos frigoríficos en esta instalación.

Fluido frigorífico	cef	Caudal de fluido [Kg/hr]
Dióxido de carbono	2.56	96.0
Amoníaco	4.85	11.2
Freon 12	4.72	106.8
HFC-134a	4.62	94.2
Anhídrido sulfuroso	4.74	39.4
Cloruro de metilo	4.67	39.6
Propano	4.88	44.9

Para comparar los distintos fluidos tenemos dos variables: el cef y el caudal de masa requerido. El cef del ciclo de Carnot equivalente es 5.74, y el fluido que más se acerca al máximo teórico es el propano, pero el amoníaco tiene un caudal menor, lo que lo hace preferible ya que los costos iniciales son más bajos debido a que se necesita menor cantidad de fluido. Además, si bien ambos son inflamables el propano es más riesgoso que el amoníaco, ya que es *mucho* más inflamable, si bien no es tóxico.

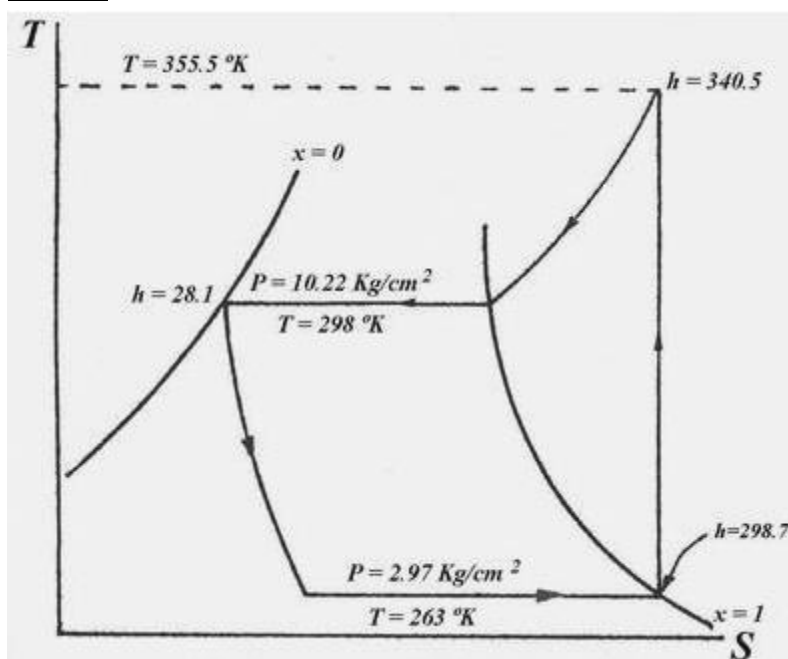
El caudal horario entregado por un compresor alternativo se puede obtener fácilmente de las dimensiones del cilindro. Así para compresores de una sola etapa, siendo  $d$  el diámetro,  $N$  la velocidad en rpm y  $c$  la carrera tenemos:

$$V = \left| \frac{\pi}{4} d^2 \cdot 60 N c \right| = 47.12 \left| \frac{\pi}{4} d^2 N c \right| \quad (10-6)$$

### Ejemplo 10.1 Cálculo de un equipo frigorífico.

Calcular el equipo refrigerante a vapor de amoníaco para un consumo de 100000 frigorías/hora operando con temperatura del evaporador de -10 °C y del condensador de 25 °C con un compresor alternativo de una etapa (simple efecto).

Solución



En un diagrama  $T$ - $S$  del  $\text{NH}_3$  trazamos el recorrido del ciclo.

El calor absorbido por el  $\text{NH}_3$  en la cámara es:

$$Q_1 = 298.7 - 28.1 = 270.6 \text{ frig./hr.}$$

El trabajo entregado por el compresor:

$$W = 340.5 - 298.7 = 41.8 \text{ frig./hr.}$$

El calor cedido al condensador es:

$$Q_2 = 270.6 + 41.8 = 312.4 \text{ frig./hr.}$$

El coeficiente de eficiencia frigorífica cef es:

$$\text{cef} = \frac{270.6}{41.8} = 6.47$$

Comparando con el ciclo de Carnot, el cef de Carnot es:

$$\text{cef}_{\text{Carnot}} = \frac{263}{298 - 263} = 7.51$$

El cociente de cef del ciclo real sobre el de Carnot es:

$$\frac{cef_{real}}{cef_{Carnot}} = \frac{6.47}{7.51} = 0.86$$

La cantidad de NH<sub>3</sub> necesaria la calculamos del cociente de la capacidad del equipo sobre el calor absorbido en la cámara:

$$\frac{100000 \frac{\text{frigorías}}{\text{hora}}}{270.6 \frac{\text{frigorías}}{\text{Kg}}} = 370 \text{ Kg/hora de amoníaco}$$

El rendimiento isentrópico del compresor es:

$$\eta_s = 0.86 \cdot 0.038 \left\{ \frac{P_2}{P_1} \right\} = 0.86 \cdot 0.038 \left\{ \frac{10.22}{2.97} \right\} = 0.73$$

Entonces la potencia del compresor será:

$$\text{Potencia teórica: } \frac{370 \frac{\text{Kg}}{\text{hora}} \cdot 418 \frac{\text{frig.}}{\text{Kg}}}{633 \frac{\text{hora}}{\text{CV}}} = 24.5 \text{ CV}$$

$$\text{La potencia real es: } \text{Pot. real} = \frac{\text{Pot. teórica}}{\eta_s} = \frac{24.5}{0.73} = 33.5 \text{ CV}$$

En consecuencia, el rendimiento de la potencia instalada será:

$$\frac{100000 \frac{\text{frig.}}{\text{hora}}}{25 \text{ CV}} = 4000 \frac{\text{frigorías}}{\text{CV hora}}$$

Este rendimiento es un poco bajo; en realidad, probablemente el compresor debiera ser de dos etapas. Del diagrama entrópico del NH<sub>3</sub> obtenemos al inicio de la compresión ( $P = 2.97 \text{ Kg/cm}^2$ ,  $T = 263 \text{ °K}$ ,  $x = 1$ ) que el volumen específico es:  $v = 0.418 \text{ m}^3/\text{Kg}$ . Por lo tanto el caudal horario que debe manejar el compresor es:

$$V = 370 \text{ Kg/hora} \cdot 0.418 \text{ m}^3/\text{Kg} = 154.66 \text{ m}^3/\text{hora}$$

De donde:

$$\eta_v = 1.0 \cdot 0.05 \left\{ \frac{P_2}{P_1} \right\} = 1.0 \cdot 0.05 \left\{ \frac{10.22}{2.97} \right\} = 1.0 \cdot 0.05 \cdot 3.44 = 0.83$$

Adoptamos  $c/d = 1.2$ ,  $N = 320 \text{ rpm}$  y obtenemos de la (10-6):

$$d = \sqrt{\frac{154.66}{47.12 \cdot 0.83 \cdot 320 \cdot 1.2}} = 217 \text{ mm}$$

Por lo tanto  $c = 261 \text{ mm}$  y el compresor tiene dimensiones razonables.

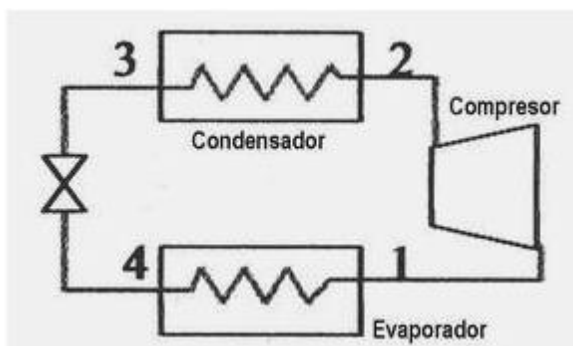
### **Ejemplo 10. 2 Cálculo de un equipo frigorífico.**

Un sistema de refrigeración por compresión de vapor emplea Freón-12 con un caudal másico de 6 Kg/min. El refrigerante entra en el compresor como vapor saturado a 1,5 bar, y sale a 7 bar. El rendimiento isentrópico del compresor es del 70 %. El fluido abandona el condensador como líquido saturado. La temperatura de la cámara es de  $-10 \text{ °C}$ , y la del ambiente  $22 \text{ °C}$ . No hay pérdidas de calor ni de presión en el circuito de refrigerante. Se pide:

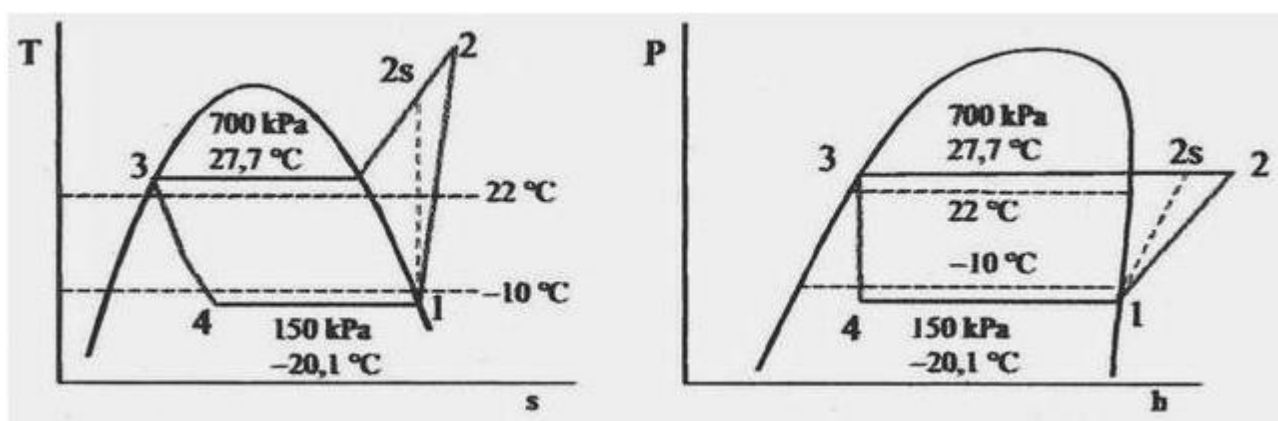
- Representar el proceso en los diagramas termodinámicos  $T-S$  y  $P-H$ .
- Calcular el máximo coeficiente de eficiencia frigorífica de un equipo que opere entre estas dos fuentes.
- Calcular el coeficiente de eficiencia frigorífica real de este ciclo.
- Calcular la capacidad de refrigeración, en Kw.
- Calcular el rendimiento exergético de la instalación.

Solución

El diagrama de flujo del sistema es el que vemos a continuación.



a) Los diagramas termodinámicos  $T-S$  y  $P-H$  se pueden observar a continuación.



Las propiedades termodinámicas que corresponden a cada punto en los diagramas anteriores se muestran en la siguiente tabla. Los valores que definen el estado de cada punto se ven en negrita. Se obtuvieron de la gráfica de propiedades del R-12 que figura en el Apéndice al final de este capítulo.

Estado	$P$ [kPa]	$T$ [°C]	$h$ [kJ/Kg]	$s$ [kJ/Kg K]	$x$ [adimensional]
1	<b>150</b>	<b>-20.1</b>	179.07	0.7103	<b>1</b>
2s	<b>700</b>		206.24	<b>0.7103</b>	-
2	<b>700</b>		217.88		-
3	<b>700</b>	<b>27.7</b>	62.24		<b>0</b>
4	<b>150</b>	<b>-20.1</b>		<b>62.24</b>	

b) El coeficiente de eficiencia frigorífica máximo para este sistema se calcula suponiendo un comportamiento de máquina de Carnot reversible, de modo que obtenemos:

$$cef_{Carnot} = \frac{263}{22 - (-10)} = \frac{263}{32} = 8.22$$

c) El coeficiente de eficiencia frigorífica real de este ciclo se calcula a partir de los datos de la tabla.

$$cef = \frac{Q_2}{W} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} = \frac{179.07 - 62.24}{217.88 - 179.07} = 3.01$$

d) La capacidad de refrigeración, en Kw se puede calcular a partir del balance de energía en el evaporador. Puesto que el calor tomado en la fuente fría debe ser igual a la variación del contenido de energía del fluido frigorífico, tenemos la siguiente igualdad.

$$Q_2 = m(h_1 - h_4) = \frac{6}{60} (179.07 - 62.24) = 11.68 \frac{\text{kJ}}{\text{seg}} = 11.68 \text{ KW}$$

e) El rendimiento exergético de la instalación se calcula haciendo el cociente de las exergías obtenidas (que dependen del calor que cede la fuente fría en la cámara fría) sobre las exergías consumidas, que equivalen al trabajo del compresor. Es decir:

$$\eta_{ex} = \frac{B_q}{W}$$

En cuanto a las exergías obtenidas, se obtienen tomando en cuenta el intercambio de calor. Recordemos que se trató esta cuestión en el apartado 5.14.2 del capítulo 5. Allí obtuvimos la ecuación (5-51) que nos permite calcular la exergía del calor.

$$B_q = Q_2 \frac{T_1}{T_2} = Q_2 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$$

En consecuencia, reemplazando tenemos:

$$\eta_{ex} = \frac{Q_2 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right)}{W} = \text{cef} \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = 3.01 \left( 1 - \frac{263}{298} \right) = 0.366$$

Es decir que el rendimiento exergético es el 36.6%.

### Ejemplo 10.3 Cálculo de un equipo frigorífico.

Un proceso frigorífico por compresión que usa HFC-134a requiere eliminar 100000 frigorías por hora de la cámara fría, cuya temperatura debe ser de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del condensador (fuente cálida) es de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Determinar la potencia del compresor, el caudal de masa de fluido refrigerante que circula por unidad de tiempo y el coeficiente de efecto frigorífico. Comparar con los resultados del ejemplo anterior.

#### Solución

La carga de calor a eliminar en unidades SI equivale a 116300 J/seg. Las temperaturas absolutas son: temperatura de salida del condensador = 298 K; temperatura operativa del evaporador = 263 K. En el diagrama de propiedades termodinámicas del HFC-134a que encontramos en el Apéndice al final de este capítulo se ubican los puntos siguientes: **1** al ingreso al compresor. **2** a la salida del compresor e ingreso al condensador. **3** a la salida del condensador e ingreso a la válvula expansora, y **4** a la salida de la válvula expansora e ingreso al evaporador. Las propiedades de interés para el cálculo en esos puntos son las siguientes.

Punto	Temperatura [°K]	Presión [Pa]	Entalpía [J/Kg]	Título [%]
1	263	200601	392866	0
2	303	666063	417455.7	0
3	298	666063	234643	0
4	263	200601	234643	23.24

Calculamos la potencia requerida del compresor, obteniendo 18.1 KW, lo que equivale a 24.2 HP. La cantidad de calor extraída en el condensador es: 134373.3 J/seg. El coeficiente de efecto frigorífico  $\text{cef}$  es: 6.435. El caudal de masa de HFC-134a es: 0.735 Kg/seg.

Comparando el comportamiento del equipo actual que usa refrigerante HFC-134a con el del equipo del ejemplo anterior, que para la misma carga calórica operaba con amoníaco, notamos que el  $\text{cef}$  obtenido es menor en el caso actual (6.345) comparado con el  $\text{cef}$  del equipo que funciona con amoníaco que vale 6.47. El caudal de masa de amoníaco que circula es del orden de 0.1 Kg/seg comparado con el caudal de 0.735 Kg/seg de refrigerante HFC-134a, siendo además que este último es mucho mas caro. El consumo de energía en el equipo que opera con refrigerante HFC-134a es algo menor (24.2 HP) comparado con el del que opera con amoníaco, que es del orden de 24.5, ambos en base teórica, sin considerar rendimientos del compresor.

### 10.2.2 Efecto de disminuir la temperatura operativa del condensador

¿Qué efecto tiene la disminución de la temperatura operativa del condensador?. Es fácil ver en la segunda figura del apartado 10.2 que si esta temperatura disminuye, el punto **c** se desplazará hacia la izquierda, y en consecuencia también lo hace el punto **d**, que se encuentra sobre la isoterma inferior, dando como resultado un título menor o sea menor proporción de vapor y mayor de líquido. Esto es beneficioso porque cuan-

to mayor sea la proporción de líquido tanto mayor será la cantidad de calor absorbida por el fluido refrigerante en la cámara fría.

Operativamente es posible disminuir la temperatura del condensador de tres maneras. Una es mediante un fluido de enfriamiento de menor temperatura. Por ejemplo en un condensador de aire es posible obtener una menor temperatura de funcionamiento si se puede usar agua, que por lo general está disponible a menor temperatura que el aire atmosférico.

La segunda forma es limpiar más a menudo el condensador. El uso lo ensucia gradualmente. Esto es inevitable, pero si se limpia con frecuencia el efecto del ensuciamiento se hace menor.

Por último, la tercera forma es agrandando el condensador. Al haber mayor superficie de intercambio, el grado de enfriamiento es mayor y baja la temperatura de salida del condensador.

**Ejemplo 10.4 Cálculo de un equipo frigorífico.**

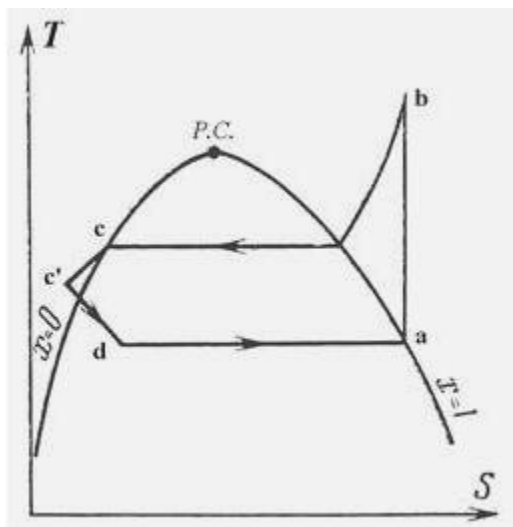
Un proceso frigorífico por compresión que usa HFC-134a requiere eliminar 100000 frigorías por hora de la cámara fría, cuya temperatura debe ser de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del condensador (fuente cálida) es de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Debido a una combinación de limpieza mas frecuente y una menor temperatura del fluido de enfriamiento el condensador opera a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  menos que antes). Determinar la potencia del compresor, el caudal de masa de fluido refrigerante que circula por unidad de tiempo y el coeficiente de efecto frigorífico. Comparar los resultados con los del ejemplo anterior.

**Solución**

La carga de calor es la misma que en el punto anterior, pero la temperatura del condensador se modifica a  $278\text{ }^{\circ}\text{K}$ . En el diagrama de propiedades termodinámicas del HFC-134a que encontramos en el Apéndice al final de este capítulo se ubican los puntos igual que antes obteniendo los siguientes valores.

Punto	Temperatura [ $^{\circ}\text{K}$ ]	Presión [Pa]	Entalpía [J/Kg]	Título [%]
1	263	200601	392866	100
2	297	572259	414430.6	100
3	293	572259	227526	0
4	263	200601	227526	19.798

La entalpía de la mezcla líquido-vapor a la salida de la válvula de estrangulación se modifica disminuyendo coincidentemente, lo que resulta en una mayor capacidad de enfriamiento. Esto significa que se necesita menor caudal de fluido frigorífico, y como consecuencia el compresor es mas chico, consumiendo menor cantidad de energía:  $15.2\text{ KW}$ , o sea un  $16\%$  menos. Esto es consecuencia del menor caudal de masa de HFC-134a que circula:  $0.703\text{ Kg/seg}$ . El coeficiente de efecto frigorífico aumenta:  $7.667$ . Note que se ha disminuido el consumo de energía del equipo, lo que se refleja en un  $\text{COP}$  mas alto. También notamos que el título del fluido (expresado como masa de vapor sobre masa total) a la salida de la válvula es menor, lo que es lógico ya que el punto 4 se encuentra desplazado hacia la izquierda. El equipo funciona mejor con la misma temperatura de cámara fría.

**10.2.3 Efecto de subenfriar el líquido**

Como es sabido, la estrangulación del líquido que sale del condensador genera una pérdida de capacidad frigorífica porque la estrangulación, por ser un proceso isentrópico produce una mezcla de líquido y vapor de la que sólo el líquido es utilizable para extraer calor de la cámara fría. El vapor en cambio se comporta a los efectos prácticos como un fluido inerte, porque la extracción de calor en la cámara fría se produce gracias a la evaporación del líquido. Una manera de compensar esta disminución es subenfriar el líquido en el condensador. Esto significa que en vez de salir del condensador en el estado saturado (condición c) lo hace como líquido subenfriado (condición c') en el croquis. Siempre que sea posible, es mejor subenfriar el líquido en el condensador, porque aumenta el coeficiente de efecto frigorífico y disminuye la cantidad de fluido refrigerante que circula. Esto también influye sobre la potencia del compresor, ya que al circular menos fluido este resulta un poco mas chico. La ilustración muestra un ejemplo del gráfico  $T-S$  para una instalación frigorífica de este tipo.

El líquido sale del condensador en la condición c', de modo que el punto d se encuentra mas a la izquierda, y el salto de entalpía en el evaporador es mayor para la misma masa de fluido frigorífico.

**Ejemplo 10.5 Cálculo de un equipo frigorífico.**

Un proceso frigorífico por compresión que usa HFC-134a requiere sacar 100000 frigorías por hora de la cámara fría, cuya temperatura debe ser de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del condensador (fuente cálida) es de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se subenfrió el fluido desde  $25$  a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Comparar los resultados con los del ejemplo anterior.

**Solución**

La carga de calor es la misma que en el ejemplo anterior, pero subenfriando el fluido de  $25$  a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ubicamos los puntos en el diagrama igual que antes, obteniendo los siguientes valores.

Punto	Temperatura [ $^{\circ}\text{K}$ ]	Presión [Pa]	Entalpía [J/Kg]	Título [%]
1	263	200601	392866	100
2	303	666063	417455.7	100
3	293	572259	227526	0
4	263	200601	227526	19.798



El consumo de energía es menor que en el caso del equipo del segundo ejemplo, pero mayor que en el tercero: 17.3 KW. El caudal de masa de refrigerante es de 0.703 Kg/seg y el  $\text{cef}$  vale 6.724. Al igual que en el caso del ejemplo anterior, se obtiene una mejoría en el  $\text{cef}$  y el compresor opera con menor consumo de energía. No obstante, comparando los resultados de los dos últimos ejemplos con los del penúltimo observamos que el efecto de la disminución de la temperatura del condensador es mas marcado, obteniendo un beneficio mayor que con el subenfriamiento en el condensador.

### **10.2.4 Efecto de calentar el vapor a la entrada del compresor**

En el ciclo clásico que ilustramos en el apartado **10.2** suponemos que el vapor entra al compresor en condiciones de saturación (punto **a** del diagrama). ¿Qué efecto tendría sobre el coeficiente de efecto frigorífico si entrara en condiciones de vapor sobrecalentado?

Para responder a esta pregunta se deben tener en cuenta dos factores. En primer lugar el sobrecalentamiento desplaza el punto **a** hacia la derecha a presión constante. En consecuencia, tendrá mayor entropía al ingresar al compresor. Esto no es bueno porque el calor que absorbe el gas tendrá efecto sobre el compresor que descarga gas a mayor temperatura. El calor que absorbe el gas al sobrecalentarse se tiene que eliminar en el condensador, lo que significará una mayor carga calórica que se deberá compensar con mayor superficie del condensador, o bien con un mayor caudal de masa de fluido de enfriamiento.

En segundo lugar, al estar mas caliente el gas que ingresa al compresor, tendrá un mayor volumen específico y la tubería de admisión al compresor (tubería de succión) puede tener un diámetro insuficiente para operar correctamente en estas condiciones. La tubería de succión es uno de los componentes mas sensibles del compresor porque constituye el cuello de botella del mismo. Si su diámetro es insuficiente el compresor opera con una sobrecarga no prevista en su diseño que probablemente no se consideró al elegirlo.

Si se quiere que el compresor funcione correctamente será necesario cambiarlo por uno mas grande, con un consumo de energía proporcionalmente mayor, de modo que vemos que el sobrecalentamiento del vapor influye en dos integrantes clave del equipo: el condensador y el compresor. Ambas soluciones son costosas de donde concluimos que conviene evitar el sobrecalentamiento. Este se puede producir por contacto directo de la tubería de succión del compresor con el aire ambiente, que generalmente está a mayor temperatura, lo que permite el flujo de calor hacia el interior de la misma. Para evitarlo hay que asegurar que la aislación de esa tubería esté bien instalada y en buenas condiciones.

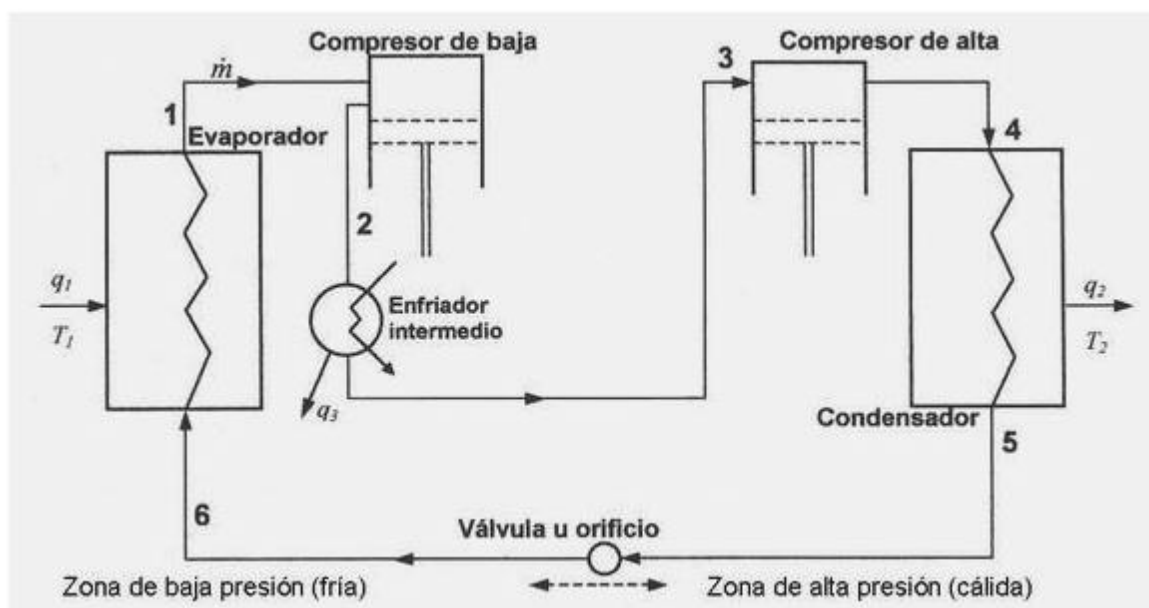
### **10.2.5 Refrigeración por compresión en varias etapas**

La compresión se puede hacer en varias etapas (generalmente dos) consiguiendo una importante mejora en el rendimiento del compresor. La refrigeración por compresión en varias etapas se puede implementar de distintas maneras, según el objetivo. Una de las formas es mediante el enfriamiento entre las sucesivas etapas de compresión, tal como es normal en los compresores multietapa. Ver para tal fin el capítulo **4**, apartado **4.2.4**. Esta disposición es generalmente poco usada, como veremos a continuación. En su lugar se usa mas a menudo una disposición llamada de inyección, que aprovecha el propio fluido frigorífico como fluido de enfriamiento. Esto tiene la ventaja de que el funcionamiento del equipo se independiza de la temperatura del fluido refrigerante usado en el condensador. Téngase en cuenta que en cualquier caso esta depende de la temperatura atmosférica. En efecto, aunque se use agua como fluido de enfriamiento, esta a su vez se debe enfriar en una torre de enfriamiento (como veremos en el capítulo **12**) que en épocas muy calurosas sólo puede enfriar el agua hasta unos 30 °C. Esto constituye una seria limitación operativa del equipo que resulta intolerable en los sistemas a escala industrial.

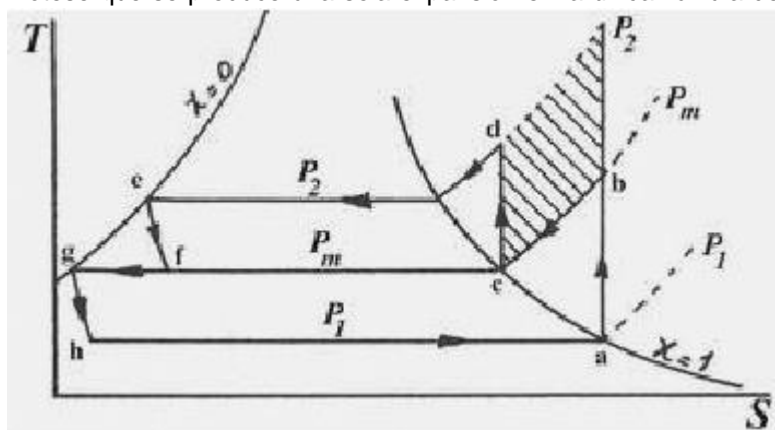
Se conocen dos variantes de la disposición de inyección, denominadas de inyección parcial y de inyección total. La idea básica de la disposición de inyección es usar el líquido frigorífico frío para refrigerar el vapor cálido que sale de la primera etapa de compresión de modo que ingresa a la segunda etapa con una temperatura muy inferior a la que alcanzaría si la compresión se realizase en una sola etapa. Esto permite ahorrar una cierta cantidad de energía y permite usar compresores algo mas pequeños. No obstante, se debe tener en cuenta que estas disposiciones complican el equipo, razón por la cual sólo se usan en instalaciones grandes. Además de la disposición de inyección tenemos otra variante, que se implementa cuando un mismo ciclo frigorífico debe alimentar a mas de una cámara fría, como es el caso de una instalación en la que se deben refrigerar sustancias distintas a diferentes temperaturas. Veamos a continuación las distintas variantes posibles.

#### **10.2.5.1 Refrigeración por compresión en varias etapas con interenfriamiento**

Un equipo en el que se enfría el fluido a la salida de cada etapa para disminuir los costos operativos y aumentar el coeficiente de eficiencia frigorífica tiene una disposición parecida a la que se observa en el siguiente croquis.



Nótese que se produce una sola expansión en la única válvula del equipo. El diagrama  $T-S$  del proceso se



presenta a la izquierda. Se debe observar que la principal mejora en el  $\text{coef}$  proviene del ahorro de energía producido en el compresor, que viene representada por el área rayada. Pero esta se obtiene a expensas de una mayor complejidad constructiva y operativa. El cálculo de un equipo de estas características se basa en los mismos conceptos usados para analizar el ciclo por compresión en una etapa.

El calor absorbido por unidad de masa de fluido frigorífico en la cámara fría o evaporador es:

$$q_1 = h_1 - h_6 \tag{10-7}$$

La potencia frigorífica de la cámara fría, es decir la cantidad de calor que se debe eliminar en la cámara fría por unidad de tiempo es un dato. Se puede expresar de la siguiente forma.

$$\dot{Q}_1 = \text{calor absorbido en el evaporador} = \dot{m} q_1$$

En esta igualdad  $\dot{Q}_1$  representa la potencia frigorífica del equipo y  $\dot{m}$  el caudal de masa de fluido frigorífico que circula, expresado en unidades de masa por unidad de tiempo. En consecuencia es posible calcular el caudal de fluido que recorre el ciclo de la siguiente forma.

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}_1}{q_1} = \frac{\dot{Q}_1}{h_1 - h_6} \tag{10-8}$$

El intercambio de energía en el condensador se puede evaluar como sigue.

$$\dot{Q}_2 = \text{calor cedido en el condensador} = \dot{m} q_2$$

El calor que entrega en el condensador el fluido frigorífico por unidad de masa  $q_2$  se puede obtener de la siguiente forma.

$$q_2 = h_4 - h_5$$

De esta manera el intercambio de energía por unidad de tiempo en el condensador resulta ser:

$$\dot{Q}_2 = \dot{m}(h_4 - h_5)$$

La etapa de baja presión toma gas a la presión  $P_1$  y lo comprime hasta la presión  $P_m$  mientras que la etapa de alta presión toma gas a la presión  $P_m$  y lo comprime hasta la presión  $P_2$ . Puesto que el trabajo de cada etapa debe ser el mismo, la presión de salida de la primera etapa  $P_m$  debe cumplir de acuerdo a lo que se deduce en el apartado 4.2.4 del capítulo 4 la siguiente relación: