

# HERRAMIENTAS TERMODINÁMICAS PARA EL ANÁLISIS AMBIENTAL DE PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES I – MARCO TEÓRICO.

E. CASTILLO, M. MORA

Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander  
Bucaramanga, Colombia  
email: efcastil@uis.edu.co

---

## RESUMEN

En este artículo se muestra el marco teórico desarrollado hasta ahora para la integración energética de procesos químicos y las metodologías que pueden utilizarse para ello, específicamente las de tipo termodinámico; así mismo se discuten los últimos adelantos en esta área y las tendencias de investigación a nivel mundial.

---

## INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de este artículo es presentar las ventajas de las herramientas de optimización termodinámicas aplicadas en el diseño o actualización (*revamping*) de procesos industriales, de acuerdo a los principios generales de la "Producción más Limpia" (*Cleaner Production*). Como caso de estudio, se ha considerado la integración energética del proceso de producción de ácido nítrico en una planta colombiana (este caso se presentará en una publicación posterior). Antes de abordar de manera explícita lo relacionado con el análisis termodinámico de procesos químicos industriales y su relación con el impacto sobre el medio ambiente, conviene ampliar la información sobre lo que se denomina un proceso o tecnología "limpia". Con este objeto se han determinado los llamados "criterios de limpieza", los cuales pretenden calificar y cuantificar la posible "agresividad" ambiental de una tecnología o proceso.

El concepto mismo de "limpieza" es de carácter dinámico y temporal, puesto que lo que hoy se considera "limpio" puede convertirse al cabo de cierto tiempo en un factor contaminante. Un proceso tecnológico puede considerarse "más limpio" si su operación se traduce en una

reducción significativa en los indicadores ambientales unitarios de producción (es decir, cuando se toma como base de cálculo una tonelada de producto) que tienen que ver con las siguientes áreas:

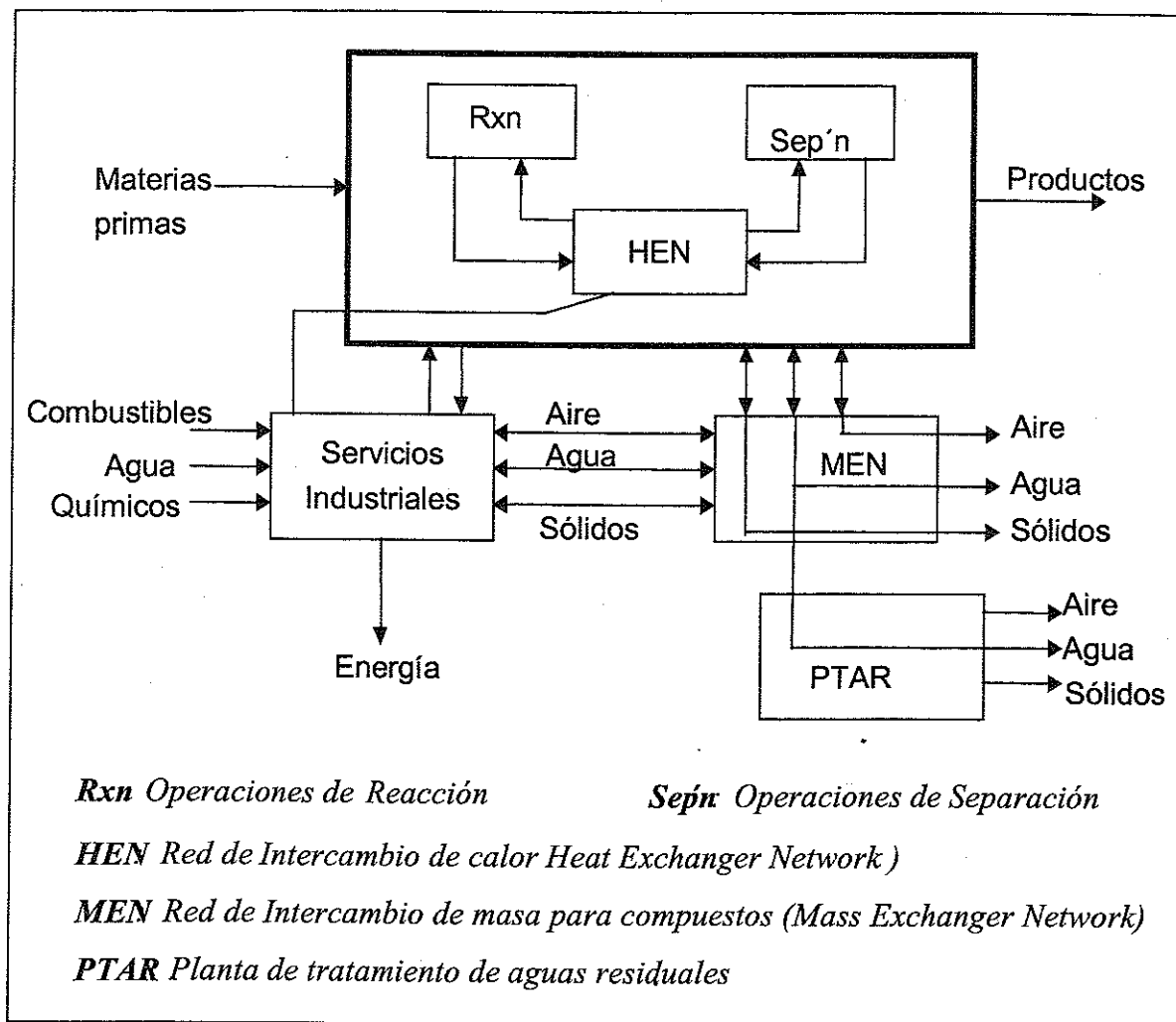
- Contaminantes emitidos.
- Consumo de combustibles fósiles.
- Consumo de recursos naturales.
- Consumo de energía eléctrica.
- Emisión de compuestos potencialmente tóxicos.
- Uso de la tierra y del paisaje.
- Efecto sobre la biodiversidad.
- Aporte al fenómeno de calentamiento global.
- Aporte a los procesos de acidificación de lluvias.
- Aporte a la acumulación de metales pesados en la atmósfera, el agua y los suelos.
- Aporte a la acumulación ecotóxica acuática
- Aporte a la disminución de la capa de ozono estratosférica
- Aporte a la oxidación fotoquímica atmosférica.
- Aporte a la disminución del potencial biótico.

**DISEÑO DE PROCESOS QUÍMICOS PARA LA "PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN".**

Como puede observarse, existe un espectro muy amplio de posibilidades para determinar cómo un proceso o tecnología puede llegar a ser "más limpio". Sin embargo, es claro que debe existir una aproximación metódica y sistémica en el diseño de los procesos químicos industriales que involucre este nuevo tipo de variables. La Figura 1 muestra los diferentes módulos e interacciones

que deben ser tenidos en cuenta actualmente para que el diseño de procesos sea compatible con el concepto de "Prevención de la Contaminación".

De acuerdo con la Figura 1, es evidente que los módulos "Servicios Industriales", HEN y MEN están relacionados con la integración energética del proceso.

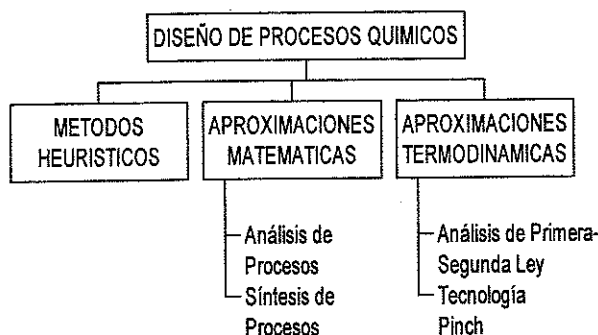


**FIGURA 1.** El Diseño de procesos químicos industriales para la "Prevención de la Contaminación".

El problema que debe abordarse secuencialmente tiene que ver con la manera como se puede llevar a cabo esa integración. Para este objeto, numerosos autores e

investigadores han desarrollado aproximaciones de diversa índole, las cuales han evolucionado históricamente (ver Figura 2).

Merece señalarse que como característica común, las diferentes aproximaciones para el diseño no pretenden "inventar" nuevos tipos de procesos o de operaciones unitarias, sino que se enfocan en mejorar las tecnologías de procesos existentes e interconectarlas en la forma más eficiente posible a través, por ejemplo, de la construcción de redes de intercambiadores de calor que operen óptimamente en lo que respecta a los costos por servicios energéticos y los costos derivados del montaje del proceso.



**FIGURA 2.** Diferentes aproximaciones para el Diseño de Procesos químicos industriales.

La aproximación de tipo heurístico es en realidad la manera más tradicional y convencional de diseñar procesos químicos ya que está basada sobre un gran bagaje experimental y permite una gran flexibilidad, por cuanto asigna un mayor peso a la creatividad e inventiva del diseñador. Sin embargo, esta aproximación no garantiza que las soluciones obtenidas correspondan a un mínimo económico, además que no permite la reproducibilidad de los diseños ante cambios de las variables de entrada.

Las aproximaciones matemáticas corresponden a modelos rigurosos de las operaciones unitarias, que pueden ser simuladas o diseñadas como unidades independientes, como en el caso del Análisis de Proceso. Este enfoque riguroso a nivel de operación unitaria, muchas veces obstaculiza y vuelve inmanejable la solución del problema cuando los procesos poseen un gran número de etapas o éstas son complejas. En este campo, puede afirmarse que existe un mayor desarrollo del modelamiento para el caso de modelos aislados, mientras que todavía es incipiente el modelamiento dirigido a la globalidad

del sistema, es decir, modelos integrales de producción y consumos de recursos. Es en esta disciplina, donde se esperan los mayores avances conceptuales en los próximos años. Vale la pena anotar, que el uso de aproximaciones matemáticas permite hallar condiciones óptimas económicas para el diseño, aunque implica mayores costos que la aproximación heurística.

Puesto que los problemas de diseño son muy diversos y complejos, generalmente el uso de una sola aproximación al problema es insuficiente, razón por la cual es recomendable en ocasiones la combinación de dos o más metodologías que permitan la corroboración de los diagramas de flujo desarrollados. Dado que el énfasis de este artículo se centra únicamente en las aproximaciones termodinámicas al diseño de procesos, a continuación se presenta una ampliación de estos conceptos.

### APROXIMACIONES TERMODINÁMICAS PARA EL DISEÑO DE PROCESOS QUÍMICOS.

Primero que todo, es necesario aclarar que en realidad el término "termodinámica" se refiere aquí al uso de leyes básicas de física e incluye fenómenos de transferencia de masa, de calor y de cantidad de movimiento. Los métodos termodinámicos emplean un nuevo y poderoso concepto: primero se definen los objetivos o *targets* en el desempeño del proceso y luego la estructura se diseña hasta alcanzar este desempeño requerido. En otras palabras, el mejor desempeño posible del proceso es determinado termodinámicamente antes de que el diseño del proceso sea conocido.

Los balances térmico y másico son dos ejemplos clásicos del uso de principios básicos de la Ingeniería cuando se pretende el análisis de procesos químicos como sistemas. Estos dos balances, en conjunto, generan una poderosa herramienta termodinámica conocida como "Análisis de Primera-Segunda Ley". Por otra parte, se ha diseñado un análisis térmico denominado "Pinch"<sup>2</sup> para el diseño de Redes de Intercambio de Calor (*Heat Exchanger Network*, HEN). Más recientemente se ha desarrollado el análogo análisis másico "Pinch" para la Red de Intercambio Másico<sup>3</sup> (*Mass Exchanger Network*, MEN). En seguida se abordan más en detalle las

características particulares de estas herramientas cuando son aplicadas al diseño de procesos químicos.

### ANÁLISIS DE PRIMERA-SEGUNDA LEY EN LA INTEGRACIÓN DE PROCESOS.

La Segunda Ley de la Termodinámica, enunciada de una manera general, es en realidad una serie de reglas que gobiernan todos los cambios ocurridos en la naturaleza, aplicable a todos los procesos (químicos, biológicos, informativos, etc) y a las transformaciones de calor y de trabajo<sup>4</sup>.

Recientemente, se ha encontrado infundada la separación entre los llamados Análisis de Primera Ley y Segunda Ley porque de esta forma los balances energético y entrópico son erróneamente considerados independientes. En realidad, ahora se acepta que ambos balances requieren o se fundamentan en todas las leyes de la Termodinámica<sup>5</sup>. Se establece pues, que en todo proceso se deben enunciar los dos balances, el energético y el entrópico. Por lo general es apropiado reemplazar uno de estos dos por una combinación lineal de ellos y así se introduce el balance exergético o de energía disponible. La exergía representa la parte útil de la energía de un sistema, es decir, la máxima cantidad de trabajo mecánico que puede ser extraída del sistema a los alrededores. Es decir, la Disponibilidad o Exergía Física (aquí la llamamos exergía, puesto que no consideramos más clases de exergía), es una medida de cuán alejado está un sistema del equilibrio con sus alrededores. La ecuación que resume matemáticamente el concepto de exergía ( $E$ ) involucra la Entalpía ( $H$ ) y la Entropía ( $S$ ) del sistema con la Temperatura ambiente de los alrededores ( $T_0$ ), así:

$$E = H - T_0 S.$$

Se ha demostrado que la exergía incorpora en sí misma otros conceptos termodinámicos tales como Energía libre de Gibbs, Energía libre de Helmholtz y Entalpía<sup>6</sup>. Hasta hace algunos años el concepto de exergía se consideraba un concepto de limitada difusión y aplicabilidad, pero actualmente se reconoce como una herramienta de medida del grado de perfección termodinámica del proceso<sup>7</sup>.

Se esperaría entonces, que los Análisis de Primera-Segunda Ley fueran usados extensivamente en el Diseño de Procesos, pero no es así. Puede decirse empero, que una de las principales aplicaciones de este análisis se encuentra en el Diseño de Redes de Intercambiadores de Calor (HEN) de procesos químicos. Se ha encontrado que si se comparan en un intercambiador de calor el concepto de eficiencia racional (basado en los análisis energético y exergético) y la efectividad (basado en el análisis energético solamente) es más conveniente utilizar el primero como criterio de desempeño. De igual forma, no existe una relación lineal entre la efectividad y la eficiencia racional y ésta última debe ser usada desde el punto de vista de ahorro energético<sup>7</sup>.

### El proceso de Intercambio de calor desde el punto de vista exergético:

Para ilustrar mejor la utilidad del concepto de exergía en el intercambio de calor, se muestra en la Figura 3 un proceso típico entre dos corrientes, en donde una cantidad de calor  $Q$  es transferido desde la caliente hasta la fría; ambas corrientes están por encima de la temperatura ambiente  $T_0$ .

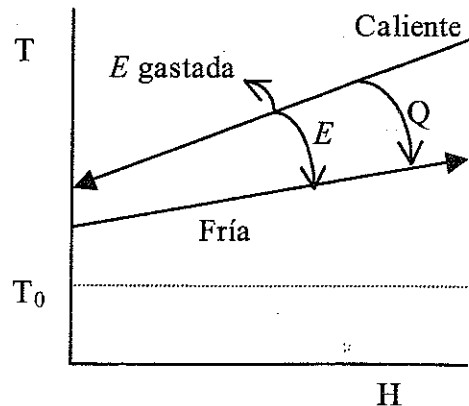


FIGURA 3. Transferencia de calor por encima de la temperatura ambiente,  $T_0$ .

Como se muestra en la Figura 3, la temperatura de la corriente caliente está acercándose a la temperatura ambiente  $T_0$ , por tanto, su exergía disminuye. En el caso de la corriente fría sucede lo contrario: su temperatura está alejándose de  $T_0$  y su exergía aumenta. Así, una cantidad de

exergía está transfiriéndose de la corriente caliente a la fría.

Por tanto, siempre que ocurre un proceso de transferencia de calor (que no sea infinitesimal) habrá consumo de exergía.

Este consumo, que puede ser calculado fácilmente, tradicionalmente ha sido llamado "trabajo perdido", pero esto no es del todo cierto: esta cantidad de exergía o disponibilidad no se "perdió", simplemente se "gastó" para permitir que el proceso de transferencia de calor ocurriera en un tiempo finito y en un intercambiador de costo finito. Una discusión más detallada de los cambios de exergía en los intercambiadores de calor y su significado se puede encontrar en la literatura<sup>8</sup>. Sin embargo, en algunos procesos la exergía es gastada sin ningún beneficio; en estos casos sí es válido decir que la exergía fue "perdida" o "destruida". Por ejemplo, en algunas ocasiones ocurren pérdidas exergéticas en válvulas de expansión sin mayores beneficios, como es mostrado en la Figura 4, donde ocurre una transferencia de calor entre vapor de baja presión y una corriente fría. El suministro inicial es vapor de alta presión, pero se hace pasar a través de una válvula de expansión antes del intercambio de calor; de esta manera no se hace uso de la mayor exergía que tiene el vapor de alta presión, es decir, una cantidad de exergía se pierde sin ningún beneficio.

Otro error en el intercambio de calor, aunque menos obvio, ocurre en el diseño de intercambiadores cuando se utilizan corrientes con capacidades calóricas (producto del flujo másico por el calor específico, MW/°C) numéricamente muy diferentes. El intercambio de calor es más termodinámicamente reversible cuando ocurre entre corrientes con capacidades calóricas cercanas, es decir, cuando las líneas entalpía-temperatura son casi paralelas.

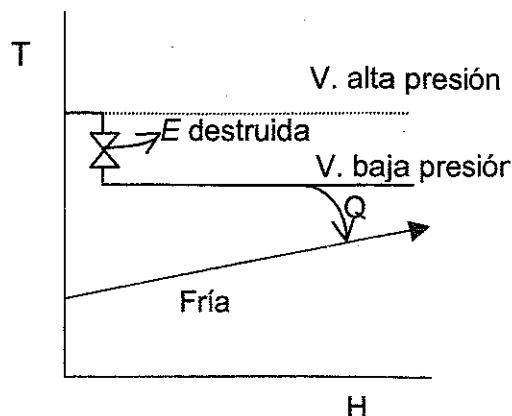


FIGURA 4. Reducción de presión antes del intercambio de calor.

En la Figura 5 se muestra el intercambio de calor entre corrientes con flujos calóricos muy diferentes (caso 1) y similares (caso 2); en este ejemplo se considera que las corrientes calientes abandonan el intercambiador a la misma temperatura de entrada de la corriente fría. La corriente caliente 1 tiene una capacidad calórica más pequeña que la corriente fría, y por consiguiente, la pendiente de la curva H vs. T es más pronunciada. En ambos casos, la corriente fría recibe la misma cantidad de calor Q y la misma cantidad de exergía E, pero la corriente caliente 1 sufre una mayor disminución en su contenido exergético que la 2 porque su temperatura inicial es mayor. Podría entonces preguntarse qué pasa con esta diferencia de exergía?, se gasta esta exergía para hacer posible el uso de un intercambiador de área menor?

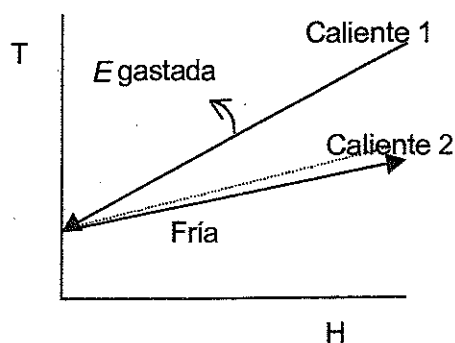


FIGURA 5. Intercambio de calor entre corrientes con flujos calóricos muy diferentes (caliente 1-fría) y similares (caliente 2-fría).

En ambos casos, se requiere un intercambiador de área infinita, es decir, la exergía "extra" gastada en el caso 1 no trae ningún beneficio adicional. Esta exergía es simplemente destruida. Otro tópico muy interesante, sobre todo desde el punto de vista ambiental, es estudiar el tipo de relación entre la exergía y la contabilidad de recursos. En materia ambiental, usualmente se habla de tres clases de recursos: energéticos, naturales (tales como minerales, alimentos y otras materias biológicas) y la capacidad del ambiente de purificarse a sí mismo (resiliencia del sistema).

Todos estos fenómenos son ejemplos de flujos exergéticos y pueden, al menos en principio, ser cuantificados en una única vía.

### ANÁLISIS PINCH

La "Tecnología Pinch" es en realidad una aplicación práctica y sistemática de la Segunda Ley de la Termodinámica para el análisis de la HEN de cualquier proceso químico industrial. Parte de un principio en apariencia muy sencillo: Si se determinan dentro de una red de intercambio de calor dos conjuntos de corrientes, el primero que agrupe todas las que pueden transferir calor (llamadas corrientes calientes) y el segundo con las corrientes que pueden o necesitan recibir calor (llamadas corrientes frías), es posible construir un diagrama de entalpía acumulativa de corrientes en función de la temperatura para los dos grupos, de manera tal que para un valor  $\Delta T_{\min}$  dado, las dos curvas tienen como mínimo un punto en común, denominado el "pinch".

La variable  $\Delta T_{\min}$  es la mínima diferencia de temperatura posible entre una corriente caliente y una fría en un intercambiador dentro de la red de intercambio calórico. La Figura 6 ilustra el principio "pinch" en forma genérica, mostrando las curvas compuestas de entalpía.

El "pinch" divide la HEN en dos zonas: la de temperaturas superiores al "pinch" (llamada lado caliente) y la de temperaturas inferiores al mismo (llamada lado frío). Como el punto "pinch" es común a las dos curvas de entalpía compuesta, en ese punto la transferencia de calor posible es igual a cero.

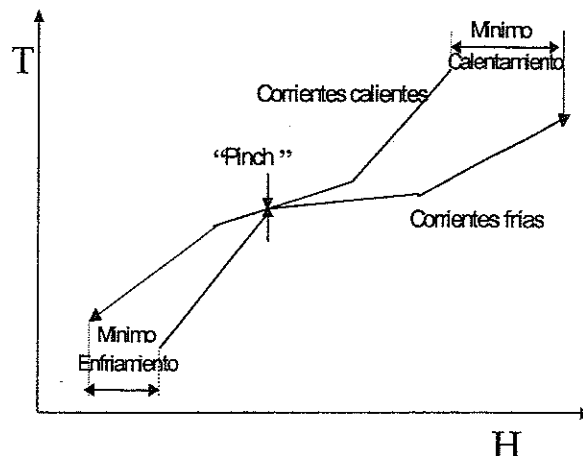


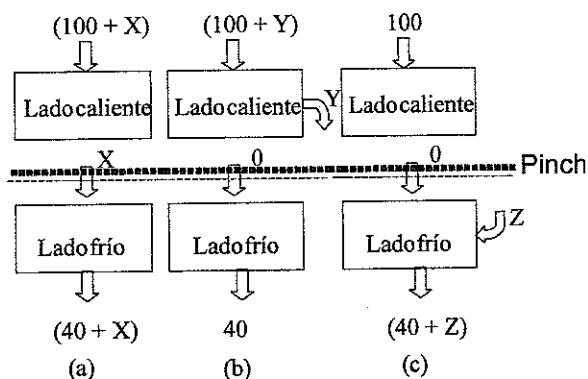
FIGURA 6. Diagrama T vs. H para ilustración del Principio "Pinch"

Puesto que el lado caliente y el lado frío de la HEN deben hallarse en balance de energía, la diferencia terminal superior de entalpía entre las curvas representa en realidad la cantidad de energía que debe ser alimentada a la HEN desde una fuente externa. De manera análoga, en el terminal inferior de las curvas, la diferencia de entalpía representa la energía que debe ser retirada del proceso para obtener las temperaturas deseadas de las corrientes.

Estas dos diferencias energéticas son también, en la realidad, el mínimo consumo de servicios industriales de calentamiento y enfriamiento que necesita el proceso para el valor dado de  $\Delta T_{\min}$ . Surge entonces una pregunta: ¿Cuál es el valor adecuado de  $\Delta T_{\min}$  que debe utilizarse para calcular la HEN y los intercambiadores de calor que la integran? La respuesta hace parte de los corolarios del principio "pinch": Si  $\Delta T_{\min}$  tiende a cero, las áreas necesarias para la transferencia de calor tienden a ser infinitas y por ende, también crecerán los costos de capital de la HEN. Si por el contrario,  $\Delta T_{\min}$  es muy grande, las áreas de transferencia serán pequeñas, pero los consumos de servicios industriales se incrementarán y los costos de operación serán altos. En consecuencia, existe un único valor para  $\Delta T_{\min}$  en el que los costos totales de la HEN (es decir, la sumatoria de los costos de capital y los costos de operación) serán mínimos, denominándose ese punto  $\Delta T_{\min-\text{óptimo}}$ .

Por otra parte, y aunque el corolario enunciado del principio "pinch" es de gran importancia en el diseño de procesos, puede citarse otro gran aporte práctico del citado principio: Puesto que la HEN se encuentra balanceada energéticamente en los lados frío y caliente, cualquier transferencia de calor que se realice entre una corriente caliente y una fría que se encuentren en lados opuestos del "pinch" incurrirá en un doble consumo extra del servicio de calentamiento y del enfriamiento (que son generalmente vapor y agua, respectivamente). Esta situación corresponde al caso (a) de la Figura 7, donde se considera un proceso de transferencia de calor que requiere 100 y 40 MW en calentamiento y enfriamiento respectivamente.

Si se utiliza agua de enfriamiento en el lado caliente de la HEN, se debe utilizar vapor extra para balancear el proceso (caso b) y en forma análoga, si se utiliza vapor en el lado frío se debe aumentar el consumo de agua de enfriamiento (caso c).



**FIGURA 7.** (a) Efecto de la transferencia de calor a través del pinch. (b) Efecto del uso de agua de enfriamiento sobre el pinch. (c) Efecto del uso de calentamiento debajo del pinch

En esta forma y de acuerdo con los anteriores conceptos es posible desarrollar un modelo matemático de la HEN para su optimización<sup>9</sup>, ya que puede definirse como función objetivo la función de costos totales (la suma de los costos de capital y los de operación) sujeta a las restricciones inherentes al número de intercambiadores posibles y las temperaturas extremas de las corrientes, las cuales no necesitan ser modificadas. Dada la naturaleza de la función de costos de capital (de carácter fuertemente no lineal ya que es función

exponencial de las áreas de los intercambiadores) el problema matemático que se deriva es también no lineal, restringido por desigualdades e igualdades.

De hecho, también se involucra una característica propia de este modelo, que consiste en que la variable "número de intercambiadores" es entera. En resumen, el problema se incluye dentro de los llamados MINLP (Mixed Integer Non Linear Programming), problemas que en la actualidad son intensamente estudiados por su frecuente ocurrencia en el medio ingenieril<sup>10</sup>.

Las tecnologías "pinch" a pesar de su reciente aparición comercial, han tenido un gran éxito en el diseño de procesos químicos industriales nuevos, ya que se logran procesos "más limpios" que consumen menos recursos energéticos (y por ende se reducen las emisiones y residuos) y simultáneamente no requieren del consumo de grandes masas de agua para refrigeración. Pero donde presentan un potencial todavía inexplorado es en la "actualización" de tecnologías de proceso antiguas, tal como se presenta en nuestro medio. De hecho, la mayor parte de los procesos en operación y que fueron diseñados antes de los años 90, violan los principios "pinch" en alguno de sus corolarios<sup>11</sup>.

## ABSTRACT

Sustainable development implies nowadays the inclusion of the environmental consequences of industrial production in the integrated analysis of ecosystems. In this paper, the analysis of the design of Chemical Industrial Processes is focused on the energetic integration between modules like HEN, MEN and Industrial Utilities by means of thermodynamic tools: First-Second Law Analysis and Pinch Technology. This paper includes the theoretical frame of the problem and the second part will contain a case study.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos a COLCIENCIAS, por el soporte ofrecido para esta investigación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. H.D. Spriggs, Design for pollution prevention. AIChE Symposium Series, 90(303): 1-11, 1994.
2. B. Linnhoff, E. Hindmarsh, The pinch design method for heat exchanger network, Chemical Engineering Science, 38(5): 745-763, 1983.
3. M.M. El Halwagi, V. Manousiouthakis, Synthesis of mass exchanger networks, AIChE Journal, 35(8): 1233-1244, 1989.
4. D.A. Sama, The use of the second law in thermodynamics in process design, Journal of Energy Resources Technology, 117: 179-185, 1995.
5. E.P. Gyftopoulos, Fundamentals of analyses of processes, Energy conversions management, 38(15-17): 1525-1533, 1997.
6. G. Wall, Exergy: A useful concept within resource accounting, PhD Thesis. Chalmers University of Technology and University of Goteborg, 1977.
7. R.L. Cornelissen, Thermodynamics and sustainable development, PhD Thesis, Twente University, 1997.
8. D.A. Sama, A common-Sense 2<sup>nd</sup> law approach to heat exchanger network design, Proceedings of the international symposium on efficiency, cost, optimization and simulation of energy systems ECOS '92, :329-338, Zaragoza (España), 1992.
9. X. X. Zhu, B. K. O'Neill, J.R. Roach, R.M. Wood, A Method for automated HEN synthesis using block decomposition, Trans IChem E., 73(A), 1995.
10. Biegler, Grossman and Westerberg, Systematic methods of chemical processing design, Prentice Hall, New Jersey, 1997.
11. J. Cerda, A.W. Westerberg, D. Mason, B. Linnhoff, Minimum utility usage in heat exchanger network synthesis, Chemical Engineering Science, 38(3): 373-387, 1983.