ANÁLISIS TERMO-ECONÓMICO DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN DE MEZCLAS DE GASES RESIDUALES DE REFINERÍA

DANIEL RICARDO BARRAGÁN NORIEGA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA BUCARAMANGA 2020

ANÁLISIS TERMO-ECONÓMICO DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN DE MEZCLAS DE GASES RESIDUALES DE REFINERÍA

DANIEL RICARDO BARRAGÁN NORIEGA

Tesis de maestría presentada como requisito parcial para optar por el título de Magíster en Ingeniería Química

> Director Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov Escuela de Ingeniería Química-UIS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA BUCARAMANGA 2020

Este trabajo está dedicado a todos aquellos que me han apoyado y motivado para continuar avanzando en todas las áreas.

A Dios, por ser la luz de mi vida.

A mis padres y hermanos, por su confianza sus enseñanzas y todo el aprecio.

A todos mis sobrinos, por quienes siempre me esfuerzo en ser un ejemplo digno de seguir.

A la familia Ruiz Cañas, quienes me han acogido y apoyado de manera incondicional.

Mención especial a María Carolina, quien se ha convertido en mi compañera de las mil batallas y sin su ayuda no habría llevado a feliz término esta etapa de mi vida.

A la memoria de Nancy Noriega Mi amada madre

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander por ser ese espacio que me ha brindado la oportunidad de formarme como ingeniero y magíster y me ha transmitido los valores para continuar creciendo como ciudadano comprometido con su región. Así mismo, agradezco a Colciencias y la Red RECIEE por el apoyo financiero para dar inicio a la presente investigación. Al doctor Kafarov por su apoyo y dirección y los compañeros del CIDES, especialmente los *quilleros*, quienes desde sus especialidades hicieron sus aportes para fortalecer mi trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	13
1 MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES	16
1.1 REFINACIÓN DEL PETRÓLEO	16
1.2 COMBUSTIÓN DE GASES DE REFINERÍA	17
1.3 INTERCAMBIABILIDAD	18
1.3.1 Índices de intercambiabilidad	19
1.4 EXERGÍA	20
1.5 TERMOECONOMÍA	23
1.5.1 Estudios realizados sobre termoeconomía	28
2 OBJETIVOS	32
2.1 OBJETIVO GENERAL	32
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
3 METODOLOGÍA	33
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE ESTUDIO	33
3.1.1 Combustible	35
3.1.2 Reacciones de combustión	36
3.1.3 Comburente.	37
3.2 ANÁLISIS TERMOECONÓMICO	37
3.2.1 Simulación.	37
3.2.2 Análisis exergético.	43
3.2.3 Termoeconomía	44
4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	46
4.1 MODELO DE SIMULACIÓN	46
4.2 IRREVERSIBILIDAD Y EFICIENCIA EXERGÉTICA	50

4.3 INFLUENCIA DE LA HUMEDAD DEL AIRE	52
4.4 INFLUENCIA DEL EXCESO DE AIRE	53
4.5 EFECTOS SEPARADOS DE LOS GASES RESIDUALES	54
4.5.1 Metano	54
4.5.2 Correlación	56
4.5.3 Regla de mezcla	60
4.6 ÍNDICE TERMOECONÓMICO	62
5 CONCLUSIONES	65
6 PRODUCCIÓN INTELECTUAL	67
BIBLIOGRAFÍA	69
ANEXOS	73

LISTA DE FIGURAS

Pag.

Figura 1. Distribución de energía en la refinación de petróleo17
Figura 2. Metodología general
Figura 3. Diagrama general de un horno de refinería34
Figura 4. Diagrama de entradas y salidas de un horno de refinería34
Figura 5. Árbol de decisión para selección de métodos de propiedades
Figura 6. Comparación de predicciones de entalpía y entropía de metano a partir
de diferentes métodos de propiedades42
Figura 7. Simulación del proceso de combustión en Aspen Plus47
Figura 8. Balance exergético y emisiones de CO2 del horno de refinería51
Figura 9. Exergía de recursos, exergía de productos e irreversibilidad de la
combustión de metano en función del porcentaje de exceso de aire55
Figura 10. Temperatura de llama adiabática de la combustión de metano en
función del porcentaje de exceso de aire56
Figura 11. Efecto del costo de gas residual sobre el ITE62
Figura 12. Efecto del costo de gas residual sobre el ITE63
Figura 13. Efecto de mezclas de gas natural con corrientes de gases residuales
sobre el ITE64

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición molar de corrientes típicas de gases residuales35
Tabla 2. Composición molar de gas natural36
Tabla 3. Calor de combustión de gases de refinería36
Tabla 4. Entalpía y entropía de metano a 0,1 MPa en función de la temperatura .40
Tabla 5. Cambios de entalpía y entropía41
Tabla 6. Exergía química específica de los componentes presentes en el sistema
Tabla 7. Condiciones de operación del proceso 47
Tabla 8. Reporte de propiedades de las corrientes48
Tabla 9. Reporte de equipos49
Tabla 10. Exergías físicas y químicas de las corrientes49
Tabla 11. Exergía de recurso, producto y residuo51
Tabla 12. Indicadores exergéticos de la combustión de gas natural a diferentes
valores de humedad relativa52
Tabla 13. Indicadores exergéticos de la combustión de gas natural a diferentes
valores de exceso de aire53
Tabla 14. Indicadores exergéticos de la combustión de metano en función del
exceso de aire54
Tabla 15. Coeficientes para modelos de exergía de gases residuales en función
del porcentaje de exceso de aire57
Tabla 16. Exergías de recurso, residuo y producto de gases puros para un exceso
de aire de 10%58
Tabla 17. Valores de α para los gases residuales combustibles

Tabla 18. Coeficientes modificados para modelos de exergía de gases residuale	S
en función del porcentaje de exceso de aire	.59
Tabla 19. Exergías de recurso, residuo y producto de gases puros mediante el	
modelo simplificado	.60
Tabla 20. Exergía de recurso para mezclas de gases residuales	.61
Tabla 21. Resultados exergéticos para el cálculo del ITE de gas natural y gas	
residual	.63

LISTA DE ANEXOS

Pag.

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS TERMO-ECONÓMICO DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN DE MEZCLAS DE GASES RESIDUALES DE REFINERÍA^{*}

AUTOR: DANIEL RICARDO BARRAGÁN NORIEGA**

PALABRAS CLAVE: HORNO DE REFINERÍA, COMBUSTIÓN, ÍNDICE TERMOECONÓMICO, EXERGÍA, SIMULACIÓN

DESCRIPCIÓN:

La combustión es un proceso de gran importancia en la industria de refinación del petróleo; va que permite transferir la energía química contenida en los combustibles gaseosos a corrientes de proceso que requieren calentamiento. El presente trabajo de investigación ha sido motivado por estudios previos realizados en el grupo de investigación CIDES de la Universidad Industrial de Santander, en los cuales se estudió el efecto de la intercambiabilidad de gases sobre la combustión en un horno de refinería teniendo en cuenta aspectos como el energético, ambiental, seguridad e integridad de equipos y los fenómenos de transporte ocurridos al interior del equipo. En este trabajo se evaluó conjuntamente los aspectos termodinámico y económico de la combustión en un horno a partir de mezclas variables de gases residuales de refinería, mediante la metodología de análisis termo-económico. Se analizó el efecto del exceso y la humedad del aire, así como el aporte de los gases residuales metano, etano, etileno, propano, propileno, butano e hidrógeno, sobre el desempeño de la combustión. Como resultado se obtuvo un modelo matemático que permite determinar los índices exergéticos necesarios para calcular un índice termo-económico de la combustión en función de la composición de los gases empleados como combustible y utilizando como parámetros el costo del combustible y los costos fijos del proceso. Entre los resultados más importantes, se encontró que el etileno y el hidrógeno son más favorables para este índice que los demás gases residuales analizados. Finalmente, se evidenció que los gases residuales constituyen una alternativa eficaz en la mejora del comportamiento termo-económico de la combustión en un horno de refinería, lográndose un incremento hasta del 54,5% para mezclas 1:1 con respecto al gas natural.

^{*}Trabajo de grado

^{**} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov.

ABSTRACT

TITLE: THERMO-ECONOMIC ANALYSIS OF COMBUSTION PROCESSES OF REFINERY RESIDUAL GAS MIXTURES^{*}

AUTHOR: DANIEL RICARDO BARRAGÁN NORIEGA^{**} **KEY WORDS:** REFINERY FURNACE, COMBUSTION, THERMOECONOMIC INDEX, EXERGY, SIMULATION

DESCRIPTION:

Combustion is a process of great import in the oil refining industry; since it allows transferring the chemical exergy contained in gaseous fuels to process streams that require heating. This research was motivated by previous studies carried out in the CIDES research group at the Industrial University of Santander. These studies focused on the effect of gas exchangeability on combustion in a refinery furnace was studied taking into account aspects such as energy, environmental, safety and integrity of equipment and transport phenomena occurring within the equipment. In this work, the thermodynamic and economic aspects of combustion in a furnace using variable mixtures of refinery residual gases were evaluated through the thermo-economic analysis methodology. The effect of excess and air humidity, as well as the contribution of residual gases methane, ethane, ethylene, propane, propylene, butane and hydrogen, on combustion performance, was analyzed. As a result, a mathematical model was obtained that allows determining the exergetic indices necessary to calculate a thermo-economic combustion index based on the composition of the gases used as fuel and using as parameters the cost of fuel and the fixed costs of the process. Among the most important results, it was found that ethylene and hydrogen are more favourable for this index than the other waste gases analyzed. Finally, it was evidenced that residual gases constitute a successful alternative in improving the thermo-economic behaviour of combustion in a refinery furnace, achieving an increase of up to 54.5% for 1:1 mixture concerning natural gas.

^{*} Degree Thesis

^{**} Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering.

Director: Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda energética mundial, el agotamiento de los recursos naturales no renovables y el incremento en la emisión de contaminantes hacen que cada vez sea más necesario implementar estrategias que conlleven a un aprovechamiento sustentable de los recursos disponibles y a la mejora en la eficiencia de los procesos empleados actualmente ¹.

Uno de los procesos necesarios para el aprovechamiento de los recursos energéticos actuales es la refinación del petróleo, en el cual se utiliza entre un 4% y 8% del crudo extraído para la generación de energía consumida en el proceso ². El consumo energético representa alrededor del 40% del costo total de operación ³, siendo los procesos térmicos los mayores consumidores de energía con alrededor del 70% ⁴. Adicionalmente, el incremento de la demanda y el costo de la energía han llevado a esta industria a desarrollar estrategias de consumo energético más eficientes ^{5,6}.

Algunas de estas iniciativas incluyen conservación de energía, intensificación de procesos, calidad y cantidad de productos y una adecuada disposición de residuos energéticos para su posterior aprovechamiento ⁷. Las regulaciones ambientales también constituyen un factor que impulsa a las industrias a considerar la eficiencia energética en sus procesos como un aspecto clave para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero ⁵.

Actualmente, los procesos de refinación de petróleo emplean como principal fuente de energía los gases de refinería, que consisten en una mezcla entre gas natural y gases gastados; los cuales son obtenidos como subproductos en las distintas unidades de procesos y se aprovechan como sustitutos parciales o totales del gas natural. La composición de estos gases varía de acuerdo al proceso del cual provienen, destacando en su contenido compuestos como etileno, hidrógeno, propano y propileno ⁸.

Para evaluar el uso de estos gases como combustible se recurre al concepto de intercambiabilidad de gases, refiriéndose a la capacidad de sustituir un combustible gaseoso por otro sin afectar el rendimiento de los equipos empleados para la combustión ⁹. De este estudio han surgido diferentes índices que permiten evaluar la calidad del combustible resultante en función de sus propiedades fisicoquímicas y termodinámicas, destacándose por su efectividad y sencillez el índice de *Wobbe* ¹⁰; los índices de *Weaver* y los de *American Gas Association* ¹¹ fueron desarrollados en Estados Unidos como factores complementarios al de *Wobbe*, mientras en Europa predominaron métodos gráficos como el de *Delbourg* ¹² y el de *Dutton* ¹³. Estos índices han permitido comprender mejor la intercambiabilidad de gases y han servido como base para el diseño de estrategias de mejoramiento de los procesos de combustión.

Recientemente, se han desarrollado metodologías que permiten estudiar los procesos de combustión, realizando análisis separados sobre la disponibilidad de recursos, el comportamiento termodinámico y la competitividad económica. Sin embargo, no se ha realizado un estudio que evalúe en conjunto estos tres aspectos de la combustión en hornos de refinería con gases residuales, lo que podría contribuir a un mejor entendimiento del proceso, así como conducir las estrategias de aprovechamiento de los recursos energéticos disponibles hacia un enfoque de sustentabilidad.

Teniendo en cuenta las limitaciones de los estudios realizados anteriormente, el Centro de Investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía CIDES de la Universidad Industrial de Santander desarrolló el proyecto *"Diseño de una metodología para la gestión eco-eficiente de procesos de combustión, caso de estudio: la industria de refinación del petróleo"* con el código 1101-543-32131, el

cual hizo parte del programa *"Consolidación de la Red de conocimiento en Eficiencia Energética y su impacto en el sector productivo bajo los estándares internacionales"* con el código 1101-543-32086, dirigido por la Red Colombiana de Conocimiento en Eficiencia Energética RECIEE y con el apoyo financiero de COLCIENCIAS.

En el marco de este proyecto se realizaron estudios del efecto de la intercambiabilidad de gases sobre los procesos de combustión desde un punto de vista energético ¹⁴. Así mismo, se desarrollaron metodologías que permiten el estudio de procesos químicos, incluida la combustión, realizando análisis sobre la disponibilidad de recursos ¹⁵, aspectos ambientales y de seguridad ¹⁶, evaluación de la corrosión durante el proceso de combustión ¹⁷, integridad de equipos ¹⁸ y los fenómenos de transporte al interior del horno mediante dinámica de fluidos computacional *CFD* ¹⁹

En este trabajo de investigación se propone evaluar conjuntamente los aspectos termodinámico y económico de la combustión en hornos que utilizan mezclas variables de gases residuales de refinería mediante la determinación de un índice termoeconómico en función de la composición de los gases empleados como combustible, evaluando la influencia de cada componente del sistema sobre el desempeño del proceso, permitiendo comparar el rendimiento termodinámico de diferentes configuraciones de operación y resaltando la competitividad económica de unas frente a otras.

1 MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

1.1 REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

La refinación del petróleo consiste en una serie de procesos que contribuyen al aprovechamiento total de los crudos disponibles, llevar los productos obtenidos a las especificaciones que el mercado requiere, así como cumplir con las regulaciones ambientales que rigen la industria ²⁰. Entre las operaciones realizadas durante la refinación de petróleo se encuentran:

Procesos de separación para obtener fracciones más livianas. Procesos de transformación para generar productos derivados. Procesos de acabado, cuya finalidad es eliminar las sustancias no deseadas. Procesos de protección del medio ambiente, mediante los cuales se tratan gases de refinería, gases de combustión y aguas residuales.

Los procesos de separación y los de transformación son los que requieren mayor consumo energético ²⁰. Para obtener la energía necesaria para estos procesos generalmente se utilizan hornos en los cuales se realiza una combustión de gases de refinería.

Los gases de refinería son mezclas de gas natural y gases residuales obtenidos como subproductos de las diferentes unidades de procesamiento. Estas mezclas presentan grandes variaciones en su composición dependiendo de su procedencia ²¹.

La Figura 1 presenta un esquema simplificado de distribución de energía en la industria de la refinación de petróleo, en el cual se destaca la importancia de los hornos de refinería como equipos clave para el suministro de energía térmica.







1.2 COMBUSTIÓN DE GASES DE REFINERÍA

Las necesidades de energía térmica dentro de la refinería se suplen a través de reacciones de combustión, las cuales corresponden a una serie de reacciones independientes, competitivas o no, que permiten aprovechar el potencial energético de un combustible para satisfacer principalmente necesidades de calentamiento en hornos y calderas.

La ecuación química general de la combustión se define a continuación ²⁰, considerando el aire con un contenido en volumen de 21% de O₂ y 79% de N₂.

$$CH_yO_z + \left(1 + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)(O_2 + 3.78 N_2) \to CO_2 + \frac{y}{2}H_2O + \left(1 + \frac{y}{4} + \frac{z}{2}\right)(N_2)$$
(1)

La capacidad de una sustancia como combustible se puede medir a partir de su poder calorífico, el cual representa la cantidad de energía liberada por unidad de peso o volumen obtenida a partir de la reacción de combustión completa que conlleva a la formación de dióxido de carbono y agua. Si el agua obtenida en la combustión se encuentra en estado líquido se habla de poder calorífico superior (PCS), mientras se habla de poder calorífico inferior (PCI) si se obtiene agua en estado vapor. En los procesos de combustión en hornos se utiliza el PCI dado que el agua es producida como vapor ²⁰.

La eficiencia de un proceso de combustión se puede calcular con base en el poder calorífico del combustible y el calor transferido desde el sistema, de acuerdo con la Ecuación 2.

$$\eta_{en} = \frac{Q_{Comb}}{PCI_{Comb}}$$
(2)

1.3 INTERCAMBIABILIDAD

Otro de los factores claves para evaluar la calidad de un combustible respecto a otro de referencia es la intercambiabilidad de gases, la cual hace referencia a la capacidad de sustituir parcial o totalmente un gas combustible por otro u otros en un equipo de combustión, de tal manera que sin necesidad de ajustes, no se evidencien diferencias significativas desde el punto de vista de la seguridad operacional e integridad de equipos, eficiencia y desempeño de la combustión, así como el comportamiento de las emisiones de sustancias contaminantes al medio ambiente ⁹.

Los estudios realizados sobre el tema datan desde mediados del siglo pasado, impulsados por la amplia variación en la composición de los gases naturales. Entre estudios se destacan los de ²² los cuales diseñaron un diagrama generalizado para la predicción de la intercambiabilidad de mezclas arbitrarias de gases enfocándose en la estabilidad de llama. En años recientes ²³ realizaron un estudio sobre la intercambiabilidad de LFG-LPG mezclados con LNG en aplicaciones de combustión doméstica, variando la fracción volumen de CH₄ en el LFG de 55% a 30%; las características evaluadas fueron la temperatura de llama, velocidad de combustión y la región de estabilidad encontrando que para mezclas de índice de Wobbe cercano al del gas natural es posible sustituir completamente el metano sin requerir modificaciones en el dispositivo, mientras que para mezclas de poder calorífico similar al del gas natural la sustitución del metano es posible con algunas restricciones y ajustando la entrada de aire.

En el grupo de investigación "Centro de investigación para el desarrollo sostenible en industria y energía" CIDES se ha venido investigando la intercambiabilidad de gases desde el 2012, destacando los trabajos de investigación realizados por Kafarov ²⁴, Meriño ¹⁵, Cala ^{8,14,21}, Gómez ¹⁶, Alviz ¹⁷, Orozco ¹⁸ y Morales ¹⁹, los cuales estudiaron la intercambiabilidad de gases teniendo en cuenta los aspectos energético, ambiental y de seguridad de procesos contribuyendo al diseño de una metodología para la gestión eco-eficiente de procesos de combustión en hornos de refinería.

1.3.1 Índices de intercambiabilidad. Para definir la intercambiabilidad de combustibles gaseosos se ha desarrollado una variedad de métodos de cálculo. Los basados en la entrada de energía se denominan de índice simple, mientras los de índice múltiple incorporan fenómenos fundamentales de combustión ²⁵.

El índice simple más común es el Índice o *Número de Wobbe*, también referido como el *Factor de Intercambiabilidad*. Su definición se basa en el poder calorífico y la gravedad específica del gas y se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación ¹³²⁶.

$$IW = \frac{PC}{\sqrt{dr}}$$
(3)

Donde PC es el poder calorífico superior o inferior según corresponda, y dr es la densidad relativa del gas con respecto al aire.

Si bien el número de Wobbe es una herramienta efectiva y fácil de usar, la industria manifiesta que este índice por sí solo no es suficiente para predecir completamente la intercambiabilidad de gases debido a que no predice adecuadamente todos los fenómenos de combustión ⁹. Por tal razón se hizo necesario el desarrollo de métodos de índice múltiple, destacando el Índice de Weaver, estableciendo índices para cada uno de los fenómenos fundamentales de la combustión ⁹.

Si bien estos índices son de gran utilidad para evaluar el rendimiento energético de los equipos de combustión de gases, no aportan información sobre la calidad de la energía utilizada. Es por esto, que cobra importancia el análisis de la exergía consumida y aprovechada en los procesos.

1.4 EXERGÍA

La exergía de un sistema es definida como el máximo trabajo realizable por el conjunto del sistema y un estado de referencia específico (habitualmente el medio ambiente), hasta que el sistema llega al equilibrio con el estado de referencia ²⁷, ²⁸. Mientras la energía se conserva para todos los procesos, conforme con la primera ley de la termodinámica, la exergía sólo se conserva en los procesos reversibles, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica. De tal manera, la exergía es una medida de cantidad y calidad, mientras la energía es medida sólo de cantidad ²⁷.

El análisis exergético permite cuantificar las imperfecciones termodinámicas como destrucciones de exergía, las cuales representan pérdidas en la calidad de la energía. Al igual que la energía, la exergía puede ser transportada a través de los límites del sistema ²⁷.

Cada tipo de transferencia de energía tiene asociado un correspondiente tipo de transferencia de exergía.

La exergía de flujo de materia B_{flow} puede expresarse en términos de componentes físico B_{ph} , químico B_{ch} , cinético B_{kin} y potencial B_{pot} así:

$$B_{flow} = B_{ph} + B_{ch} + B_{kin} + B_{pot}$$
(4)

Los componentes cinético y potencial suelen tener un efecto tan diminuto que se desprecian, quedando entonces los componentes físico y químico, calculados con las siguientes ecuaciones:

$$B_{ph} = m \sum_{i} \{ fm_{i} [(h - h_{0}) - T_{0}(s - s_{0})] \}$$
(5)

$$B_{ch} = n \sum_{i} [x_i B_{chi}^* + RT_0 x_i \ln(\gamma_i x_i)]$$
(6)

Donde:

n: flujo molar de la corriente

m: flujo másico de la corriente

xi: fracción molar del componente i en la corriente

yi: Coeficiente de actividad del componente i en la corriente

fm_i: fracción másica del componente i en la corriente

B_{ch.}*: Exergía química específica de cada componente

T₀: Temperatura del estado de referencia

h: entalpía del componente i

h₀: entalpía del componente i a las condiciones de referencia

s: entropía del componente i

s₀: entropía del componente i a las condiciones de referencia

Para soluciones ideales el coeficiente de actividad toma un valor de 1.

La transferencia de exergía asociada con el trabajo Bw, así como la asociada con la electricidad toma el valor de la energía.

$$B_{W} = W$$
(7)

La transferencia de exergía asociada a la transferencia de calor B_Q depende de la temperatura a la que ocurre en relación a la temperatura del medio ambiente ²⁷²⁸; se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$B_{Q} = \left(1 - \frac{T_{0}}{T}\right)Q \tag{8}$$

Siendo $\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$ la eficiencia de Carnot

Q: El calor transferido

T: Temperatura de la masa de control

T₀: Temperatura del estado de referencia

La exergía destruida en un volumen de control dado se obtiene mediante un balance exergético, como el mostrado en la siguiente ecuación:

$$B_{d} = B_{R} - B_{P} - B_{I} + B_{Q} - B_{W}$$
(9)

Donde B_d es la exergía destruida, B_R la exergía de las corrientes de entrada o recursos, B_P la exergía del producto y B_I la exergía de los residuos.

La eficiencia exergética general de un proceso es calculada con la siguiente ecuación:

$$\eta_{\text{Proceso}} = \frac{B_{\text{P}} + (B_{\text{W}})_{1,2}}{B_{\text{R}} + (B_{\text{Q}})_{1,2}}$$
(10)

1.5 TERMOECONOMÍA

La termoeconomía es la rama de la ingeniería en la que la termodinámica, a través del segundo principio, se une con la economía para fundamentar las bases teóricas del ahorro de energía. Mediante el uso de costos, ya sean monetarios o energéticos, hace posible evaluar la contabilidad, realizar diagnósticos y proponer mejoras de operación y diseño de sistemas térmicos, Valero, citado en ²⁹.

Los propósitos generales de la termoeconomía son:

- Calcular los costos de todas las corrientes en el proceso analizado.
- Analizar el proceso de formación de costos y su flujo dentro de procesos industriales.
- Evaluar los costos de destrucción y pérdidas de exergía.
- Ayudar al usuario en la tarea de optimizar el desempeño de cada componente de un sistema y del sistema entero.
- Ayudar al usuario a optimizar el costo de los productos del sistema ³⁰.

El análisis termoeconómico es una herramienta muy versátil y actualmente es usado para cuantificar y estudiar optimizaciones de energía, con el propósito de reducir los recursos consumidos, o incrementar los productos obtenidos con un consumo dado de recursos. Adicionalmente, ha sido sugerido como una herramienta apropiada para dar cumplimiento a políticas ambientales y de energía ³⁰.

Comparar los costos de destrucción de exergía en un equipo o parte de este con sus costos de inversión puede servir para determinar si el ahorro exergético provisto por alguna mejora en su eficiencia justifica la mayor inversión que probablemente requerirá. La evaluación termoeconómica de un proceso industrial requiere el conocimiento tanto de su estructura física como de su estructura económica o productiva. Una corriente puede ser identificada como un recurso consumido en un equipo o bien como un producto obtenido en el mismo. Así mismo, hay corrientes que salen del sistema que no tienen un valor económico o que deben ser controladas y retiradas por su impacto ambiental o por su peligrosidad, las cuales son denominadas residuos ³⁰.

De tal manera, las corrientes que entran y salen de un equipo o proceso en general pueden ser clasificadas como recursos R, productos P y residuos I; esto es conocido como representación R/P/I. Cada clase de corrientes puede abarcar más de una de estas, las cuales pueden incluir o no flujo de materia.

El costo exergético de un producto P* se define como el flujo exergético requerido para obtenerlo, lo cual corresponde a la exergía del recurso B_R como se define en la Ecuación 11.

$$P^* = B_R \tag{11}$$

Cuando el recurso es generado dentro del sistema, su costo exergético debe ser calculado. Sin embargo, cuando el recurso ingresa al sistema desde el ambiente su costo exergético es igual a su exergía, así:

$$B^* \equiv B_R \tag{12}$$

Debido a que la única clase de corrientes vendibles son los productos, el costo del residuo resulta en un valor nulo:

$$\mathbf{I}^* \equiv \mathbf{0} \tag{13}$$

Lo anterior no implica que el costo absoluto del residuo sea 0 sino que el mismo debe ser asumido por el producto.

La exergía de una corriente está determinada por su estado y su composición, mientras su costo exergético depende del proceso utilizado para su producción. Estas dos magnitudes pueden ser relacionadas mediante el costo exergético unitario k^* de la corriente, el cual se define como la exergía consumida para obtener una unidad de exergía de la misma:

$$k_j^* \equiv \frac{B_j^*}{B_j} \tag{14}$$

Todo tipo de corriente, material o no, tiene asociado un flujo exergético B_j y un costo exergético B_j^* , expresados en unidades de energía. En cuanto al costo termoeconómico Π_j , está definido como el costo de producción económica expresado en unidades monetarias por unidad de tiempo y debe ser asignado a cada corriente.

La relación entre el costo termoeconómico y el costo exergético representa el costo económico por unidad de exergía consumida para producir la corriente, a lo cual se le conoce como costo termoeconómico unitario c_j^* y se expresa en unidades monetarias por unidad de exergía.

$$c_{j}^{*} \equiv \frac{\Pi_{j}}{B_{j}^{*}} \quad [=] \quad \frac{\notin}{kJ} ; \frac{\$}{kJ}$$
 (15)

De manera similar el costo exergoeconómico unitario c_j se define como el costo de la unidad de exergía de una corriente y se expresa así:

$$c_{j} \equiv \frac{\Pi_{j}}{B_{j}} \quad [=] \quad \frac{\varepsilon}{kJ} ; \frac{\$}{kJ}$$
(16)

Al combinar las Ecuaciones 14 a 16 se obtiene una relación entre los tres costos unitarios:

$$c_j = k_j^* c_j^*$$
(17)

Estos costos unitarios constituyen la base del análisis termoeconómico, brindando una conexión entre la exergía y la economía.

Al realizar un balance económico de un sistema con varias entradas y salidas, se tiene que los costos totales de las salidas son iguales a los costos totales de las entradas más los costos fijos de la planta representados por \dot{Z} , como se expresa a continuación:

$$\sum_{k} \Pi_{ek} + \dot{Z} = \sum_{l} \Pi_{sl}$$
(18)

Para las corrientes de entrada el costo termoeconómico Π_e es igual al flujo de costo de la corriente Φ_e :

$$\Pi_e = \Phi_e \tag{19}$$

Al reemplazar las Ecuaciones 15 y 16 en la 19 se obtiene:

$$\Pi_{e} = \Phi_{e} = c_{e}^{*}B_{e}^{*} = c_{j}B_{j}$$
(20)

Considerando la premisa de la Ecuación 12, se obtiene:

$$B_e^* = B_j; k_e^* = 1; c_j = c_e^*$$
 (21)

Partiendo de las Ecuaciones 9, 16 y 18 se llega al siguiente planteamiento:

$$c_{\rm P}B_{\rm P} = c_{\rm R}B_{\rm R} + \dot{Z} \tag{22}$$

Aplicando la Ecuación 16 para c_R se obtiene:

$$c_{\rm R} \equiv \frac{\Pi_{\rm R}}{B_{\rm R}}$$
(23)

Para determinar la contribución termodinámica y económica relativas al incremento de costos del sistema, es necesario recurrir a un factor exergoeconómico como el propuesto por ³⁰, expresado a continuación:

$$f = \frac{\dot{Z}}{c_R(B_I + B_d) + \dot{Z}}$$
(24)

Al reemplazar la Ecuación 23 en la 24 se obtiene:

$$f = \frac{\dot{Z}}{\frac{\Pi_R}{B_R}(B_I + B_d) + \dot{Z}}$$
(25)

A partir del balance exergético presentado en la Ecuación 9 se llega a la siguiente expresión:

$$B_I + B_d = B_R - B_P \tag{26}$$

Luego:

$$f = \frac{\dot{Z}}{\dot{Z} + \frac{\Pi_R}{B_R} [B_R - B_P]}$$
(27)

Finalmente, se obtiene la siguiente expresión para el factor exergoeconómico:

$$f = \frac{\dot{Z}}{\dot{Z} + \Pi_R \left[1 - \left(\frac{B_P}{B_R}\right) \right]}$$
(28)

Donde f varía entre 0 y 1. Un valor 0 representa un proceso con un elevado costo del recurso en comparación a los costos fijos del proceso y una muy baja transferencia de exergía desde el recurso hacia el producto. Por su parte, un valor 1 representa un proceso ideal en el que o bien el recurso no tiene asociado ningún costo o toda la exergía del recurso es transferida hacia el producto.

La Ecuación 28 será utilizada como base para el índice termoeconómico establecido en el presente trabajo de investigación para evaluar la operación del horno en función de la composición de gas de refinería utilizado para la combustión

1.5.1 Estudios realizados sobre termoeconomía. La termoeconomía se ha aplicado en diferentes procesos y equipos, entre estos se encuentran estudios como el de Kwak *et al.* ³¹, quienes realizaron análisis exergético y termoeconómico de una planta de ciclo combinado de 500 MW, aplicando balances de masa, energía, exergía y costos exergéticos a cada componente del sistema, de este análisis desarrollaron un programa que permite estudiar las características de la planta conforme cambian sus variables de diseño. Otro análisis similar fue aplicado a una planta química en Sao Paulo, Brasil en el mismo año realizado por Silveira & Tuna ³² los cuales realizaron un análisis termoeconómico de plantas de cogeneración con el objetivo de determinar el mínimo costo de producción exergético, las variables

seleccionadas para la optimización fueron la presión y temperatura del vapor para turbinas a vapor.

Posteriormente, Temir y Bilge ³³ evaluaron una planta de trigeneración de energía eléctrica con motor reciprocante alimentado con gas natural en el que aplicaron análisis termoeconómico con el fin de determinar el uso más eficiente de recursos energéticos y financieros, ellos tomaron en cuenta los costos de inversión y operación del sistema y recomendaron qué parámetros deben ser cambiados para que el sistema trabaje más eficientemente.

En 2009, Modesto y Nebra ³⁴ utilizaron una metodología para mejorar, en términos exergéticos y económicos, el sistema de generación energética de la *Companhia Sierúrgica Tubarão*, el cual está basado en un ciclo de Rankine regenerativo que usa dos gases provenientes de hornos de la producción de acero y obtención de coque, para generar energía eléctrica y ocasionalmente vapor.

En el mismo año, ³⁵ elaboraron una metodología para el diseño conceptual de procesos de producción de combustibles a partir de biomasa, diseñando un modelo descompuesto con modelos separados de flujo energético, de integración energética y económico que son acoplados con una estrategia de optimización multiobjetivo. Esta metodología fue aplicada al diseño de un proceso que produce gas natural sintético de materiales lignocelulósicos. Se emplearon métodos estadísticos para realizar un análisis multi-criterio de los resultados.

En 2015 Cala *et al.* ²¹, mediante simulación computacional, evaluaron la eficiencia energética de combustión en hornos. Encontraron que las características de la combustión cambian debido a la variación en la composición del combustible utilizado. En el mismo año, ³⁶ realizaron un modelo termodinámico y optimización termoeconómica de una bomba de calor de absorción irreversible. Se consideraron diferentes funciones objetivo como la carga de calentamiento específico, coeficiente

de rendimiento e índice termoeconómico. Las tres funciones objetivo son maximizadas. Se emplea análisis de sensibilidad y de error para mejorar el entendimiento del rendimiento del sistema.

En 2016, Rivarolo *et al.* ³⁷ realizaron un análisis termo-económico de la producción de metanol mediante hidrogenación de CO₂ comparada con diferentes fuentes de energía renovable. El análisis termo-económico fue desarrollado por etapas del proceso para poder comparar diferentes configuraciones de planta.

Durante el mismo año, Nadir *et al.* ³⁸ emplearon el método de Optimización Enjambre de Partículas, considerando el trabajo específico de ciclo de vapor como un objetivo a maximizar, el valor presente neto como un segundo objetivo a maximizar, para la optimización económica y una combinación de ambos. Se consideran tres configuraciones de generadores de vapor recuperadores de calor con uno, dos y tres niveles de presión y un recalentamiento. Los resultados mostraron que el sistema de tres niveles de presión es la mejor configuración desde el punto de vista termodinámico, pero en el aspecto económico el sistema de dos niveles de presión fue la mejor configuración para los precios de venta bajo y medio. Los resultados obtenidos se emplearon para elaborar una nueva correlación que relaciona el valor presente neto con la temperatura de salida de la turbina, flujo másico de gas, número de niveles del generador y precio de venta.

Suleiman *et al.* ³⁹ emplearon el análisis termoeconómico para estudiar procesos de gas natural con el fin de encontrar la ruta de proceso más eficiente para procesar gas natural desde el punto de vista exergético y económico. Emplearon el simulador comercial Aspen Hysys. Se evaluaron dos configuraciones de proceso diferentes para el procesado de gas natural con Dietilanolamina (DEA) y Trietilanolamina (TEA), sobre la base de eficiencia exergética y económica usando similares velocidades de alimentación y especificaciones de producto.

Como se puede observar de los estudios realizados en el área de termoeconomía, estos se aplican a diferentes procesos de la industria petroquímica, sin embargo, no han trabajado sobre la intercambiabilidad de gases en hornos de refinería. Asimismo, se ha venido investigando sobre los efectos del uso de gases residuales en hornos de refinería teniendo en cuenta el aspecto energético, ambiental y de seguridad de procesos contribuyendo al diseño de una metodología para la gestión eco-eficiente de procesos de combustión en hornos de refinería.

Si bien la intercambiabilidad de gases ha sido ampliamente estudiada por diversos autores desde el siglo pasado, la revisión de antecedentes no revela ningún estudio en el que se evalúe de manera conjunta el comportamiento termodinámico y económico de la combustión de mezclas de gases residuales de refinería. Por tanto, se hace pertinente la realización de la presente tesis de maestría.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar un índice termoeconómico para la gestión de los procesos de combustión de gases residuales de refinería en función de la composición del combustible utilizado, con el fin de plantear alternativas de uso eficiente de estos combustibles gaseosos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Definir las mezclas de gases utilizadas como combustible en un horno de refinería basado en datos históricos de operación reportados en estudios anteriores, estableciendo las corrientes modelos para el sistema de estudio.

Desarrollar un modelo de simulación del proceso de combustión realizado en un horno de refinería basado en las corrientes modelos.

Evaluar los efectos separados de los gases residuales metano, etano, etileno, propano, propileno, butano e hidrógeno sobre el desempeño de la combustión en un horno de refinería mediante un análisis termoeconómico de la operación, planteando alternativas para el adecuado aprovechamiento de los mismos.

Establecer un índice termoeconómico de la operación del horno en función de la composición de gas de refinería utilizado para la combustión.

3 METODOLOGÍA

A continuación, se representa la metodología general y detallada por etapas seguida para la realización de los objetivos planteados en el presente estudio.



Figura 2. Metodología general

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE ESTUDIO

El punto de partida para el análisis de la combustión en un horno de refinería es la conceptualización del equipo y la identificación de las operaciones unitarias que en él ocurren.

De modo general, un horno de refinería se caracteriza por dos operaciones principales: la primera es una combustión que utiliza como combustible gas natural o gases residuales y como comburente el oxígeno presente en el aire; la segunda es un intercambio de calor en el cual los gases de combustión ceden calor hasta llegar a una temperatura característica llamada temperatura de chimenea, que suele oscilar entre los 300°C y 320°C. La Figura 3 ilustra el diseño conceptual descrito.



Figura 3. Diagrama general de un horno de refinería

La Figura 4 presenta las principales corrientes del sistema, identificando los recursos, productos y residuos del proceso.

Figura 4. Diagrama de entradas y salidas de un horno de refinería



Para poder describir adecuadamente el proceso de combustión llevado a cabo al interior del horno es necesario conocer la naturaleza del combustible, el tipo de comburente empleado y las condiciones de operación típicas del equipo.

3.1.1 Combustible. Durante el desarrollo del proyecto "Diseño de una metodología para la gestión eco-eficiente de procesos de combustión, caso de estudio: La industria de refinación del petróleo", realizado en el Centro de Investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía, se tuvo acceso a datos históricos de cromatografías de corrientes de gases residuales provenientes de diferentes unidades de la Refinería de Barrancabermeja. Luego de un análisis estadístico se determinaron mezclas representativas de gases residuales, los cuales son mostrados en la Tabla 1.

GAS	C1	C2	C3	C4
CH ₄	0,55	0,70	0,25	0,35
C_2H_6	0,10	0,00	0,08	0,03
C_2H_4	0,05	0,03	0,10	0,07
C ₃ H ₈	0,00	0,16	0,25	0,35
C ₃ H ₆	0,02	0,00	0,05	0,08
C_4H_{10}	0,04	0,05	0,10	0,12
H_2	0,20	0,05	0,15	0,00
H_2S	0,04	0,01	0,02	0,00
Fuente: ⁸ , *C: corriente				

Tabla 1. Composición molar de corrientes típicas de gases residuales

De acuerdo con las mezclas representativas obtenidas se establecieron 8 gases residuales principales. En función de estos se formularon las diferentes reacciones de combustión presentadas en la sección 3.1.2.

La composición de gas natural utilizado como referencia en el presente trabajo se presenta en la Tabla 2.

 Tabla 2. Composición molar de gas natural

GAS	CH4	C2H6	C2H4	C3H8	C3H6
Fracción molar	0,97	0,01	0,005	0,01	0,005

3.1.2 Reacciones de combustión. De acuerdo con la Ecuación 1 presentada en la sección 1.2 se estableció el siguiente conjunto de reacciones de combustión, según los gases presentes en las mezclas de gases residuales.

Metano:
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Q_1$$
 (29)

Etano:
$$2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O + Q_2$$
 (30)

Etileno:
$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + Q_3$$
 (31)

Propano:
$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + Q_4$$
 (32)

Propileno:
$$C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \to 3CO_2 + 3H_2O + Q_5$$
 (33)

Butano:
$$C_4 H_{10} + \frac{13}{2} O_2 \to 4CO_2 + 5H_2O + Q_6$$
 (34)

Hidrógeno:
$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + Q_7$$
 (35)

Los calores de combustión para cada uno de los gases residuales considerados se presentan en la Tabla 3.

Calor	[kJ/m ³]	
Q1	32892,16	
Q_2	58906,32	
Q_3	54472,51	
Q_4	85035,99	
Q_5	79991,13	
Q_6	111895,93	
Q 7	9888,51	
Fuente: 40		

Tabla 3. Calor de combustión de gases de refinería

Estas reacciones establecen la relación en que debe ser provisto el comburente para garantizar una combustión completa.
3.1.3 Comburente. El comburente utilizado en hornos de refinería es el aire, tomado a condiciones atmosféricas de temperatura y presión.

Dos factores importantes para definir la calidad del aire son su humedad y el porcentaje de exceso en que es incorporado al proceso de combustión. La humedad relativa del aire suele variar constantemente, sin embargo, un valor de 75% es el promedio anual para la ciudad de Barrancabermeja.

Considerando el aire con un contenido de 21% de O₂ y 79% de N₂ (sin humedad), su cantidad mínima para asegurar la combustión completa (relación estequiométrica) está definida por la siguiente expresión:

$$A_E = \frac{1}{x_{O_2}} \begin{pmatrix} 2CH_4 + 3,5C_2H_6 + 3C_2H_4 + 5C_3H_8 \\ +4,5C_3H_6 + 6,5C_4H_{10} + 0,5H_2 \end{pmatrix}$$
(36)

Donde x_{0_2} es la fracción molar del oxígeno.

3.2 ANÁLISIS TERMOECONÓMICO

3.2.1 Simulación. El proceso de combustión de mezclas de gases realizado en un horno de refinería fue modelado mediante el software ASPEN PLUS v8.8, asumiendo combustión completa. Esta simulación sirvió como herramienta para la determinación de propiedades físicas y termodinámicas de los flujos involucrados en el proceso.

Considerando que los cambios dinámicos que tienen lugar en el proceso real, así como sus efectos no son de interés para la realización del presente trabajo de investigación, para la elaboración del modelo de simulación se consideró el proceso en estado estacionario.

3.2.1.1 Método de propiedades termodinámicas. Con el fin de disponer de valores confiables de propiedades termodinámicas de los flujos presentes en el sistema de estudio, la selección del método de propiedades termodinámicas se realizó mediante un proceso de dos pasos.

El primero de estos fue la aplicación del procedimiento denominado "árbol de decisión" para la selección preliminar de métodos termodinámicos recomendados para el tipo de componentes involucrados en el proceso. Este procedimiento se fundamenta en decisiones heurísticas basadas en parámetros de selección como el tipo de operaciones unitarias, la naturaleza química de los flujos del proceso, condiciones de operación o tipo de componentes. El resultado de este paso es la sugerencia de un número reducido de métodos con una aplicabilidad probada en condiciones similares a la de estudio.

En segundo lugar, se realizó la comparación de las predicciones de los métodos preseleccionados en el paso anterior con respecto a datos experimentales reportados en publicaciones científicas. De tal manera, se identificó el modelo termodinámico más indicado para representar el modelo de combustión.

A continuación, se detalla el procedimiento realizado y los resultados obtenidos mediante los pasos para la selección previamente descritos.

3.2.1.1.1 Árbol de decisión. Haciendo uso de la herramienta Property Method Selection Assistant, provista por la documentación de Ayuda de Aspen Plus v8.8 y complementando con la metodología propuesta por Carlson (1996), es posible preseleccionar uno o varios métodos de propiedades definiendo el tipo de componentes o de proceso y consecuentemente respondiendo una serie de preguntas hasta llegar a un conjunto de métodos propuestos. La Figura 5 muestra este proceso de selección.



Figura 5. Árbol de decisión para selección de métodos de propiedades

La ruta seguida mediante el árbol de decisión condujo a los métodos de propiedades Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong y Lee-Kesler-Plocker; estos son revisados en el siguiente apartado con el fin de determinar cuál utilizar en el modelo de simulación.

3.2.1.1.2 Comprobación de predicciones con respecto a datos experimentales. El método Peng-Robinson es recomendado para aplicaciones de procesamiento de hidrocarburos tales como gases, procesos de refinería y petroquímicos. En cuanto al método Soave-Redlich-Kwong, puede ser usado para sistemas de hidrocarburos que incluyen los gases ligeros comunes como H₂S, y N₂.

Dado que el método Lee-Kesler-Plocker tiene las mismas aplicaciones que el Soave-Redlich-Kwong, se comparó solamente la predicción de los dos primeros métodos frente a datos experimentales.

Considerando que el metano es el componente mayoritario del gas natural, se optó por comparar predicciones de los métodos de propiedades con base en este gas. La Tabla 4 muestra valores experimentales de entalpía y entropía para el metano a diferentes temperaturas, a una presión constante de 0,1 MPa.

	T (K)	H [kJ/kmol]	S [kJ/kmol.C]
	100	-5254	73,0
	125	4039	156,5
	150	4896	162,7
	175	5743	168,0
	200	6587	172,5
	225	7434	176,5
	250	8288	180,1
	275	9156	183,4
	300	10042	186,4
	325	10951	189,4
	350	11887	192,1
	375	12853	194,8
	400	13852	197,4
	425	14886	199,9
	450	15956	202,3
	500	18204	207,1
_	600	23101	216,0
		Fuente:	42

Tabla 4. Entalpía y entropía de metano a 0,1 MPa en función de la temperatura

Mediante el simulador Aspen Plus se obtuvo información equivalente a la presentada en la Tabla 4, haciendo uso de los métodos de propiedades termodinámicas Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong. Debido a que los valores de entalpía y entropía varían de acuerdo a las referencias utilizadas y por tanto no son comparables directamente, se calcularon las diferencias en cada propiedad asumiendo un cambio de estado desde 100 K hasta cada una de las temperaturas tabuladas. Los resultados obtenidos son recopilados en la Tabla 5.

T (K)	dH [dH [kJ/kmol]			dS [kJ/kmol.K]		
I (N)	Experimental	PR	SRK	Experimental	PR	SRK	
125	9293,0	9287,5	9510,3	83,5	83,5	85,3	
150	10150,0	10133,4	10356,7	89,7	89,7	91,5	
175	10997,0	10975,9	11199,5	95,0	94,8	96,6	
200	11841,0	11818,1	12041,9	99,5	99,3	101,1	
225	12688,0	12663,8	12887,7	103,5	103,3	105,1	
250	13542,0	13517,5	13741,6	107,1	106,9	108,7	
275	14410,0	14384,4	14608,5	110,4	110,2	112,0	
300	15296,0	15269,6	15493,8	113,4	113,3	115,1	
325	16205,0	16178,1	16402,2	116,4	116,2	118,0	
350	17141,0	17113,8	17338,0	119,1	119,0	120,8	
375	18107,0	18080,3	18304,5	121,8	121,7	123,5	
400	19106,0	19080,1	19304,3	124,4	124,2	126,0	
425	20140,0	20115,0	20339,2	126,9	126,8	128,6	
450	21210,0	21186,2	21410,4	129,3	129,2	131,0	
500	23458,0	23440,3	23664,4	134,1	133,9	135,8	
600	28355,0	28396,9	28621,0	143,0	143,0	144,8	
$\hat{\sigma}$		26,6	220,2		0,1	1,8	

Tabla 5. Cambios de entalpía y entropía

dH: Cambio de entalpía; dS: Cambio de entropía; $\hat{\sigma}$: error estándar

Con el fin de analizar las tendencias de la información obtenida y la idoneidad de los métodos de propiedades termodinámicas para el sistema estudiado, los resultados se graficaron en la Figura 6.





Como se puede observar, las predicciones obtenidas para cambios de entalpía, así como de entropía respecto a los resultados experimentales presentan un buen ajuste tanto para el modelo de Peng-Robinson como para el de Soave-Redlich-Kwong. En tal caso, el factor de decisión a favor del método de Peng-Robinson fue el error estándar de 26,6 kJ/kmol en la predicción de entalpía y 0,1 kJ/kmol.K para entropía frente a unos valores de 220,2 kJ/kmol y 1,8 kJ/kmol.K respectivamente para el de Soave-Redlich-Kwong. Por lo tanto, el método de Peng-Robinson fue el seleccionado para la predicción de propiedades termodinámicas en la simulación a realizar.

3.2.2 Análisis exergético. El primer paso en el desarrollo de un análisis exergético es la definición del ambiente estable de referencia, sin el cual no es posible hablar de exergía. De similar importancia es la exergía química específica de los componentes presentes en el sistema. Una vez establecidos estos aspectos, es posible realizar el análisis en base al modelo matemático presentado en la sección 1.4, empleando datos termodinámicos obtenidos mediante el simulador o bien calculados mediante el uso de otras herramientas.

3.2.2.1 Ambiente estable de referencia (AER). Con el fin de hacer posible la comparación de los resultados obtenidos a partir del presente trabajo de investigación con otros sobre procesos similares, se definió el ambiente estable de referencia de acuerdo a los valores de temperatura y presión estándar de 25°C (298,15 K) y 101325 Pa (0,10 MPa) respectivamente.

3.2.2.2 Exergía de flujos. El cálculo de la exergía de flujo de las corrientes involucradas en el proceso se realizó haciendo uso de las Ecuaciones 4 a 6 de la sección 1.4.

Para el cálculo de la exergía química, fue necesario obtener los valores de la exergía química específica de cada uno de los componentes presentes en el sistema, ya sea ingresando a través de las corrientes de entrada o formándose como productos de la combustión. En la Tabla 6 se presenta la exergía química específica de estos componentes.

GAS B _{ch} , [*] [kJ/kmc		
CH ₄	831862,0	
C_2H_6	1492351,8	
C_2H_4	1358471,2	
C₃H ₈	2149251,7	
C₃H ₆	2039084,0	

Tabla 6. Exergía química específica de los componentes presentes en el sistema

C ₄ H ₁₀	2799799,8
H_2	234249,4
CO ₂	19867,0
H ₂ S	810093,9
H ₂ O	9494,0
O ₂	3974,0
N ₂	720

Fuente: 27, 43

B_{ch}*: Exergía química específica

3.2.2.3 Exergía de calor. Para el cálculo de la exergía de calor mediante la Ecuación 8, se recurrió al método de diferencia de temperatura media logarítmica para determinar la temperatura de transferencia, como se muestra en la Ecuación 37.

$$T = \frac{T_e - T_s}{\ln\left(\frac{T_e}{T_s}\right)}$$
(37)

Siendo T la temperatura de transferencia, T_e y T_s las temperaturas del gas de combustión a la entrada y salida del intercambiador respectivamente.

La T_e corresponde a la temperatura de llama adiabática y T_s es la temperatura de chimenea con un calor de 573,15 K. Para un caso de ejemplo en el que T_e tiene un valor de 2192,4 K, la temperatura de transferencia obtenida es de 1206,95 K.

3.2.3 Termoeconomía. Una vez definido el modelo matemático para el cálculo de los indicadores exergéticos, se procedió a analizar el efecto de la calidad del aire sobre el desempeño termodinámico del proceso de combustión. Para esto, se procedió a evaluar la combustión de gas natural variando por separado el exceso de aire y su humedad.

Luego, se evaluó el comportamiento de la combustión de todos los gases residuales por separado con el fin de determinar una correlación entre los indicadores exergéticos y la composición del gas combustible.

Posteriormente, se propuso una regla de mezcla como forma de integrar los aportes de cada gas residual a los indicadores exergéticos de una mezcla de gases combustibles.

De esta manera, se obtuvo un modelo matemático para determinar el valor de la exergía de recurso, residuo y producto en función de la composición del gas combustible.

Finalmente, los indicadores exergéticos calculados mediante el modelo matemático obtenido fueron aplicados al modelo termoeconómico presentado en la sección 1.5, para obtener el índice termoeconómico propuesto.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la aplicación de la metodología planteada en el capítulo anterior. Se realizó el modelo de simulación en estado estacionario del proceso de combustión y se evaluó la influencia de la humedad del aire y su exceso, así como los efectos separados de los gases residuales analizados. Finalmente, se propuso un modelo para el cálculo de indicadores exergéticos en función de la composición de la mezcla de gases residuales, los cuales permiten realizar el cálculo del índice termoeconómico presentado en la Ecuación 28 de la Sección 1.5.

4.1 MODELO DE SIMULACIÓN

La simulación realizada para este trabajo de investigación consta de una cámara de combustión, modelada mediante un reactor de tipo estequiométrico, y un intercambiador de calor.

El diagrama de flujo de la simulación es mostrado en la Figura 7. Las corrientes de gas residual y gas natural ingresan al sistema a través de un mezclador, cuya salida es el gas combustible que ingresa al reactor. La mezcla resultante es llevada al reactor, en el cual ocurren las reacciones descritas por las Ecuaciones 29 a 35. Así mismo, el aire ingresa al reactor con una humedad relativa definida y en proporción estequiométrica o con el porcentaje de exceso deseado en función de la composición del gas alimentado. El reactor está configurado para operar a presión atmosférica y en forma adiabática, lo cual permite obtener los gases de combustión a la temperatura de llama adiabática. Los gases resultantes pasan a través de un intercambiador configurado para retirar el calor necesario para llevarlos hasta una temperatura de chimenea de 300°C.



Figura 7. Simulación del proceso de combustión en Aspen Plus

El flujo de gas combustible se estableció en un 1 kmol/h y el flujo de aire se determinó con base en la composición de dicho gas haciendo uso de la Ecuación 36, considerando también el porcentaje de exceso de aire. La Tabla 7 muestra las condiciones de operación del proceso.

Tabla 7.	Condiciones	de o	peración	del	proceso
----------	-------------	------	----------	-----	---------

Corriente	Flujo molar [kmol/h]	Temperatura [ºC]	Presión [kPa]	
Gas residual	1	32,22	101,325	
Aire	$EA * A_E$	32,22	101,325	
Salida de reactor	Variable	T_{ad}	101,325	
Salida de intercambiador	Variable	300	101,325	

EA: Porcentaje de exceso de aire. A_E : Aire en proporción estequiométrica. T_{ad}: Temperatura de llama adiabática

Debido a la constante necesidad de calcular la composición y el flujo del aire de acuerdo con su humedad y el porcentaje de exceso respectivamente, se incorporaron dos unidades *Calculator*. Estas unidades de cálculo hacen posible modificar variables del proceso en tiempo de ejecución mediante la implementación de algoritmos en lenguaje FORTRAN (ver anexo A).

El simulador fue configurado para reportar propiedades de todas las corrientes del sistema. Se reportaron los parámetros procedencia y destino de la corriente y las propiedades reportadas fueron flujos másicos y molares totales, entalpía y entropía a las condiciones de operación y a las de referencia (25°C y 1 atm), temperatura y presión; en cuanto a los componentes de cada corriente, se reportó la fracción molar.

En la Tabla 8 se presenta el reporte obtenido para la operación del horno utilizando como gas combustible, a modo de ejemplo, la corriente C1 reportada en la Tabla 1. La corriente de gas natural nombrada "NAT-GAS" fue dejada en *stand by* (con un flujo cero). En cuanto a las corrientes GR y GC, se puede decir que son la misma debido a la falta de flujo en la corriente "NAT-GAS", por lo cual se hará mención de ellas indistintamente. La humedad relativa del aire fue fijada en 50% y se seleccionó un porcentaje de exceso de aire del 10%.

	C1	Aire	GR	G-EXH	G-ESC
	Origen			F1	HE1
	Destino	F1	F1	HE1	
	Flujo másico [kg/hr]	3867,25	223,44	4090,70	4090,70
	Flujo molar [kmol/hr]	135,23	12,30	147,77	147,77
	T [ºC]	32,22	32,22	1919,25	300,00
	P [atm]	1,00	1,00	1,00	1,00
	H [kJ/hr]	-734110	-638730	-1372800	-10498000
	H₀ [kJ/hr]	-762760	-642250	-11783000	-11783000
	S [kJ/kg.K]	0,16559	-3,73812	2,51885	0,72011
	S ₀ [kJ/kg.K]	0,14104	-3,79040	-0,02459	-0,02459
	CH ₄	0,000	0,550	0,000	0,000
	C ₂ H ₆	0,000	0,100	0,000	0,000
	C_2H_4	0,000	0,050	0,000	0,000
<u> </u>	C ₃ H ₈	0,000	0,000	0,000	0,000
ola	C ₃ H ₆	0,000	0,020	0,000	0,000
Ē	C ₄ H ₁₀	0,000	0,040	0,000	0,000
ón	H ₂	0,000	0,200	0,000	0,000
<u>SCi</u>	H ₂ O	0,023	0,000	0,184	0,184
ā	O ₂	0,205	0,000	0,017	0,017
ш	N ₂	0,772	0,000	0,706	0,706
	CO	0,000	0,000	0,000	0,000
	CO ₂	0,000	0,000	0,089	0,089
	H₂S	0,000	0,040	0,003	0,003

 Tabla 8. Reporte de propiedades de las corrientes

GR: Gas residual. G-EXH: Gas de combustión antes de ceder calor. G-ESC: Gas de combustión después de ceder calor. T: Temperatura. P: Presión. H: entalpia a condiciones de operación. H₀: entalpia a condiciones de referencia. S: entropia a condiciones de operación. S₀: entropia a condiciones de referencia

Con base en los datos de la Tabla 8 es posible realizar el cálculo de exergía física y química para las corrientes, determinar la temperatura de llama adiabática y analizar las emisiones de CO₂. Para calcular la exergía térmica es necesario acudir al reporte de los equipos en la simulación, como lo muestra la Tabla 9.

Tabla 9. Reporte de equipos

Nombre	Тіро	Calor [kJ/h]	
F1	REACTOR	0,00	
HE1	HEATER	-9124726,97	

El valor "0" para el calor en el reactor indica su configuración de operación adiabática. En cuanto al intercambiador, el signo negativo indica que el calor es retirado del sistema, lo que en la práctica significa que es el calor disponible en los gases de combustión para calentar corrientes de proceso y, por tanto, es el producto o efecto útil del horno de refinería.

De acuerdo con la Ecuación 2, la eficiencia energética de la combustión fue de un 85,82%.

Corrientes	B _{ph} [kJ/hr]	B _{ch} [kJ/hr]	B _{flow} [kJ/hr]
Aire	346,57	9915,9	10262,47
G-ESC	376738,80	688441,37	1065180,17
G-EXH	7308126,17	688441,37	7996567,54
GR	37,12	11110871,20	11110908,32

Tabla 10. Exergías fí	sicas y químicas	de las	corrientes
-----------------------	------------------	--------	------------

La Tabla 10 muestra los resultados de exergía física y química de las corrientes, para las configuraciones de operación con las cuales se obtuvo el reporte de la Tabla 8.

Para las corrientes de aire y gas combustible GR se observan valores de exergía física muy bajos en comparación con los del gas de combustión antes y después de ceder calor en el intercambiador, G-EXH y G-ESC respectivamente. Esto se debe a que su temperatura de 32,22 °C es muy cercana a la del estado de referencia (25 °C), razón por la cual algunos autores suelen aproximar su valor a "0" (cero).

La exergía del combustible es predominantemente química con un 99,99%, lo cual se debe a la riqueza exergética de sus componentes y las condiciones de temperatura y presión muy cercanas a las del ambiente de referencia; mientras la exergía de los gases que salen de la cámara de combustión (reactor) es predominantemente de tipo físico con un 91,34%, debido a la elevada temperatura producto de las reacciones de combustión y la baja exergía de sus componentes.

4.2 IRREVERSIBILIDAD Y EFICIENCIA EXERGÉTICA

Para el análisis de un horno de refinería es necesario tener en cuenta que el calor transferido en el intercambiador no se debe a la utilización de un servicio industrial sino es, de hecho, el producto del proceso de combustión. Esto conlleva la necesidad de ajustar las Ecuaciones 9 y 10 de la sección 1.4 para el cálculo de las irreversibilidades y la eficiencia exergética del sistema.

La ecuación para el cálculo de las irreversibilidades queda de la siguiente manera:

$$B_d = B_R - B_P - B_I \tag{38}$$

Siendo: B_R la exergía del recurso: el combustible y el aire.

B_P la exergía del producto: el calor intercambiado.

B_I la exergía del residuo: el gas de combustión que sale del intercambiador a temperatura de chimenea.

El cálculo de la eficiencia exergética se realiza así:

$$\eta_{\rm Ex} = \frac{B_{\rm P}}{B_{\rm R}} * 100 \tag{39}$$

En la Tabla 11 se presentan los valores de irreversibilidad y eficiencia exergética obtenidos para el caso analizado, haciendo uso de las Ecuaciones 38 y 39 respectivamente.

Tabla 11. Exergía de recurso, producto y residuo

B _R [kJ/hr]	B _P [kJ/hr]	B _l [kJ/hr]	B₀ [kJ/hr]	η _{Ex} [%]
11121171	6870668	1065180	3185322	61,78%

Los valores de exergía de recursos y de producto o efecto útil, la irreversibilidad del proceso y la exergía perdida o consumida por los residuos, así como las emisiones de CO₂ son presentados en la Figura 8.

Figura 8. Balance exergético y emisiones de CO2 del horno de refinería



Mediante la Figura 8 es posible apreciar la distribución exergética a través del sistema. De la exergía aportada por los recursos, el 61,78% que llega al producto indica la eficiencia exergética, la cual se encuentra 24% por debajo de la eficiencia energética. En cuanto a la exergía destruida (irreversibilidad) y perdida (residuo) reciben un 28,64% y 9,58% respectivamente. Otro indicador importante de la calidad del proceso es la emisión de gases de efecto invernadero, como el CO₂, el cual alcanza un valor de 2591,63 de kg CO₂ por tonelada de gas combustible alimentado al horno.

4.3 INFLUENCIA DE LA HUMEDAD DEL AIRE

Con el fin de determinar el impacto de la humedad del aire sobre el desempeño termodinámico del sistema estudiado, se evaluó la combustión de gas natural (ver Tabla 2) con una variación de la humedad relativa entre 0 y 100 %, manteniendo fijo el flujo de aire en su proporción estequiométrica. En cada caso se calculó la exergía de recursos y productos, así como la irreversibilidad del sistema, la eficiencia exergética y la irreversibilidad relativa. Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 12.

H _{R-Aire} [%]	T _{ad} [°C]	B _R [kJ/kmol]	B _P [kJ/kmol]	B _l [kJ/kmol]	η _{Εx} [%]	Δ _{Comb} [%]
0	2065	861175	562299	246377	65,3	28,6
25	2043	860716	560472	246818	65,1	28,7
50	2020	860643	558530	247679	64,9	28,8
75	1999	860720	556733	248602	64,7	28,9
100	1971	860904	552456	252050	64,2	29,3
Δ_{MAX} (%)	-4,56	-0,03	-1,75	2,30	-1,72	2,34

Tabla 12. Indicadores exergéticos de la combustión de gas natural a diferentes

 valores de humedad relativa

 H_{R-Aire} : Humedad relativa del aire. T_{ad} : Temperatura de llama adiabática. Δ_{Comb} : Irreversibilidad relativa, calculada como (BI/BR) * 100. Si bien se observa una disminución en la temperatura de llama adiabática conforme incrementa la humedad relativa del aire, los indicadores exergéticos presentan un cambio máximo de 2,30% y 2,34% para el caso de la irreversibilidad y la irreversibilidad relativa respectivamente, cuando la humedad relativa cambia de 0 a 100 %, lo cual es poco significativo. Por esta razón se optó por continuar el análisis con una humedad relativa fija del 50% (valor medio), despreciando el efecto de la variación de esta propiedad sobre el desempeño de la combustión.

4.4 INFLUENCIA DEL EXCESO DE AIRE

Al igual que para la humedad, se analizó la combustión de gas natural (ver Tabla 2) variando el exceso de aire desde 0 hasta 180 %, manteniendo fija la humedad relativa en 50%. La Tabla 13 muestra los resultados obtenidos.

EA [%]	T _{ad} [°C]	B _R [kJ/kmol]	B _P [kJ/kmol]	B _l [kJ/kmol]	η _{Εx} [%]	Δ _{Comb} [%]
0	2020	860643	558530	247679	64,9	28,8
45	1530	860986	504900	295403	58,6	34,3
90	1238	861332	458704	333099	53,3	38,7
135	1043	861677	417781	364769	48,5	42,3
180	903	862012	380832	391977	44,2	45,5
Δ _{МАХ} (%)	-55,30	0,16	-31,82	58,26	-31,92	58,01

Tabla 13. Indicadores exergéticos de la combustión de gas natural a diferentes

 valores de exceso de aire

EA: Porcentaje de exceso de aire

A diferencia de la humedad, el exceso de aire manifiesta un efecto altamente significativo sobre los distintos indicadores exergéticos, siendo el más alto para la irreversibilidad con un 58,26% cuando el exceso de aire pasa de 0 a 180 %.

De lo anterior se concluyó que la dilución del gas combustible causada por el exceso de aire afecta considerablemente el desempeño termodinámico de la combustión,

razón por la cual se consideró el porcentaje de exceso de aire como un parámetro a tener en cuenta en el análisis.

4.5 EFECTOS SEPARADOS DE LOS GASES RESIDUALES

Una vez analizada la influencia del exceso de aire y la humedad del mismo, se analizaron los efectos de todos los gases por separado. Esto con el fin de determinar la influencia que cada gas residual tiene sobre el comportamiento termodinámico de la combustión en un horno de refinería.

En la siguiente sección se muestra el análisis realizado para el metano. El mismo tipo de análisis se realizó para los gases residuales etano, etileno, propano, propileno, butano e hidrógeno. Dada la repetitividad del proceso de análisis, los resultados fueron reportados en el ANEXO B.

4.5.1 Metano. La Tabla 14 presenta los valores obtenidos para los principales indicadores exergéticos a diferentes valores de exceso de aire.

Tabla	14.	Indicadores	exergéticos	de	la	combustión	de	metano	en	función	del
exceso	o de	aire									

EA [%]	T _{ad} [°C]	B _R [kJ/kmol]	B _l [kJ/kmol]	B _P [kJ/kmol]	lrr [kJ/kmol]	η _{Εx} [%]	η _{En} [%]
0	2014	832605	52779	539938	251409	64,8	88,6
10	1879	832679	53434	527623	261382	63,4	87,6
20	1761	832753	54736	515789	270885	61,9	86,7
30	1658	832827	56267	504390	279952	60,6	85,7
40	1567	832901	57938	493387	288623	59,2	84,7
50	1486	832975	59718	482749	296920	58,0	83,7
60	1414	833048	61571	472445	304883	56,7	82,8
70	1348	833122	63472	462450	312546	55,5	81,8
80	1289	833196	65430	452742	319913	54,3	80,8
90	1235	833266	67418	443300	327018	53,2	79,9
100	1185	833343	69449	434108	333873	52,1	78,9
110	1140	833421	71498	425149	340504	51,0	77,9
120	1097	833488	73582	416409	346896	50,0	77,0
130	1059	833566	75708	407874	353073	48,9	76,0

140	1023	833643	77822	399533	359086	47,9	75,0
150	989	833710	79964	391375	364896	46,9	74,1
160	958	833788	82111	383391	370553	46,0	73,1
170	928	833865	84282	375570	376036	45,0	72,1
180	901	833933	86455	367905	381363	44,1	71,1

Estos resultados fueron visualizados y analizados mediante la Figura 9.

Figura 9. Exergía de recursos, exergía de productos e irreversibilidad de la combustión de metano en función del porcentaje de exceso de aire



R²: coeficiente de determinación

Al analizar el comportamiento de los indicadores exergéticos de la combustión de metano se encontró una correlación clara entre estos y el porcentaje de exceso de aire, mostrando tendencias lineales con un alto grado de precisión.

Con base en los datos de la Figura 9 es posible calcular la exergía destruída y la eficiencia exergética de la combustión de metano en función del exceso de aire.

Otra variable importante para la revisión de la calidad de los procesos de combustión es la temperatura de llama adiabática. Esta también fue revisada en función del porcentaje de exceso de aire. En la Figura 10 se puede observar el comportamiento obtenido.

Figura 10. Temperatura de llama adiabática de la combustión de metano en función del porcentaje de exceso de aire



Como se puede observar, la temperatura de llama adiabática presenta un tendencia decreciente con respecto al exceso de aire, llegando a reducirse hasta en un 55% con respecto a su valor cuando se emplea la cantidad teórica de aire.

De acuerdo con los resultados obtenidos al analizar el efecto de cada uno de los gases residuales sobre la combustión, se observa que los indicadores exergéticos siguen una tendencia lineal con respecto al porcentaje de exceso de aire en todos los casos, lo cual es detallado en la siguiente sección.

4.5.2 Correlación. Como resultado del análisis de los efectos separados de cada uno de los gases residuales contemplados en el presente estudio, se obtuvieron correlaciones lineales entre la exergía del recurso B_R, la exergía del residuo B_I, la

exergía del producto B_P y el porcentaje de exceso de aire, de la forma general presentada a continuación:

$$B_j(\mathbf{E}\mathbf{A}) = \mathbf{a}_j \mathbf{E}\mathbf{A} + \mathbf{b}_j \tag{40}$$

En la Tabla 15 se muestran los coeficientes obtenidos para los diferentes gases residuales analizados.

Tabla 15. Coeficientes para modelos de exergía de gases residuales en función del porcentaje de exceso de aire

CP	B _R [kJ/kmol]		B _i [k	J/kmol]	B _P [kJ/kmol]	
GR	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃
CH_4	7,39	832604,65	193,54	50667,53	-947,32	532423,12
C_2H_6	12,93	1493653,18	340,59	88997,06	-1680,74	955203,34
C_2H_4	11,07	1359587,78	294,00	77036,73	-1513,34	907436,19
C_3H_8	18,49	2151105,59	487,54	127452,15	-2406,58	1368101,44
C_3H_6	16,59	2040759,19	440,74	115565,60	-2232,20	1310334,36
C_4H_{10}	24,04	2802218,93	634,43	165947,30	-3132,28	1780796,51
H ₂	1,85	234436,81	46,03	13481,19	-255,34	165728,31
CO ₂	-	19097,44	-	22603,21	-	-
H ₂ S	-	810096,82	-	813050,19	-	-

Si bien el CO₂ y el H₂S no son combustibles, se determinaron coeficientes de corrección para estos dos gases, para los casos en que se encuentren presentes en la mezcla de gases de interés.

Luego B_R , B_I y B_P pueden ser calculados para cualquier gas residual puro en función del exceso de aire de acuerdo a las Ecuaciones 41 a 43 haciendo uso de los coeficientes presentados en la Tabla 15.

$$B_{R_j} = a_{1j}EA + b_{1j} \quad [=] \frac{kJ}{kmol}$$
 (41)

$$B_{I_{j}} = a_{2_{j}}EA + b_{2_{j}} \quad [=]\frac{kJ}{kmol}$$

$$B_{P_{j}} = a_{3_{j}}EA + b_{3_{j}} \quad [=]\frac{kJ}{kmol}$$
(42)
(43)

Los resultados obtenidos para un EA de 10% se muestran en la Tabla 16.

GR	B _R [kJ/h]	B _l [kJ/h]	B _P [kJ/h]
CH ₄	832679	52603	522950
C_2H_6	1493782	92403	938396
C_2H_4	1359698	79977	892303
C_3H_8	2151290	132328	1344036
C_3H_6	2040925	119973	1288012
C_4H_{10}	2802459	172292	1749474
H_2	234455	13941	163175
CO_2	19097	22603	0
H_2S	810097	813050	0

Tabla 16. Exergías de recurso, residuo y producto de gases puros para un exceso

 de aire de 10%

Luego de analizar los coeficientes a y b de la Tabla 15 para los gases residuales combustibles (no incluye CO₂ y H₂S), se pudo establecer un factor a relacionado con el contenido de carbono e hidrógeno como se expresa a continuación.

Para un gas combustible de fórmula $C_{\chi}H_{\gamma}$ se tiene que

$$\boldsymbol{\alpha} = 2\mathbf{x} + \frac{1}{2}\mathbf{y} \tag{44}$$

Por medio de la Ecuación 44 se obtuvo un valor de α para cada gas residual, los cuales se encuentran reportados en la Tabla 17.

GR	α
CH_4	4
C_2H_6	7
C_2H_4	6
C₃H ₈	10
C₃H ₆	9
C_4H_{10}	13
H ₂	1

Tabla 17. Valores de α para los gases residuales combustibles

Al dividir cada uno de los coeficientes de la Tabla 16 entre el factor α correspondiente y promediar los resultados de cada grupo se obtuvo un nuevo conjunto de coeficientes, estos se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18. Coeficientes modificados para modelos de exergía de gases residuales

 en función del porcentaje de exceso de aire

B _R [kJ/kmol]		Bı [kJ	l/kmol]	B _P [kJ/kmol]		
a ₁ ′	$\mathbf{b_1}'$	$\mathbf{a_2}'$	$\mathbf{b_2}'$	$\mathbf{a_3}'$	$\mathbf{b_3}'$	
1,85	219997,41	48,37	12864,63	-244,87	143702,61	

Los valores de B_R, B_I y B_P, pueden calcularse para cualquier gas residual puro en función del exceso de aire de acuerdo con las siguientes ecuaciones.

$$\mathbf{B}_{\mathbf{R}_{j}} = \alpha_{j} (\mathbf{a}_{1}' \mathbf{E} \mathbf{A} + \mathbf{b}_{1}') \ [=] \frac{\mathbf{k} \mathbf{J}}{\mathbf{k} \mathbf{m} \mathbf{o} \mathbf{l}}$$
(45)

$$\mathbf{B}_{\mathbf{I}j} = \alpha_j (\mathbf{a}_2' \mathbf{E} \mathbf{A} + \mathbf{b}_2') \quad [=] \frac{\mathbf{k} \mathbf{J}}{\mathbf{k} \mathbf{m} \mathbf{o} \mathbf{l}}$$
(46)

$$\mathbf{B}_{\mathbf{P}_{j}} = \boldsymbol{\alpha}_{j} (\mathbf{a}_{3}' \mathbf{E} \mathbf{A} + \mathbf{b}_{3}') \quad [=] \frac{\mathbf{k} \mathbf{J}}{\mathbf{k} \mathbf{m} \mathbf{o} \mathbf{I}}$$
(47)

Debido a que los nuevos coeficientes corresponden a valores promedio, las Ecuaciones 45 a 47 describen un modelo simplificado. En la Tabla 19 se muestran los resultados obtenidos al implementar el segundo modelo.

	GR	B _R [kJ/kmol]	B _I [kJ/kmol]	B _P [kJ/kmol]
	CH ₄	880064	53393	565015
	C_2H_6	1540111	93438	988777
	C_2H_4	1320095	80090	847523
	C_3H_8	2200159	133483	1412539
	C_3H_6	1980143	120135	1271285
	C_4H_{10}	2860206	173528	1836300
	H_2	220016	13348	141254
	CO_2	19097	22603	0
_	H_2S	810097	813050	0

Tabla 19. Exergías de recurso, residuo y producto de gases puros mediante el modelo simplificado

Para poder evaluar la complejidad y precisión de los dos modelos es pertinente calcular los valores de B_R, B_I y B_P para mezclas de gases residuales, para lo cual es necesario recurrir a una regla mezcla; esto será mostrado en la siguiente sección.

4.5.3 Regla de mezcla. Con el fin de calcular los indicadores exergéticos B_R, B_I y B_P para mezclas de gases residuales en función de su composición, estas fueron consideradas como soluciones ideales, planteando la siguiente regla de mezcla:

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}) = n \sum_{j} \mathbf{x}_{j} \mathbf{B}^{*}_{j} \quad [=] \, \mathrm{kJ/h}$$
(48)

Donde n es el flujo molar total de la corriente, expresado en kmol/h, x_j es la fracción molar del componente j y B^*_j es la exergía del componente j en función del exceso de aire calculada en la sección anterior mediante las Ecuaciones 41 a 43 con los coeficientes de la Tabla 15, en adelante llamado modelo riguroso, o mediante las Ecuaciones 45 a 47 con los coeficientes de la Tabla 18 y el factor **a** correspondiente a cada gas residual puro (Tabla 17), en adelante llamado modelo simplificado.

La Tabla 1 de la sección 3.1.1 muestra la composición de cuatro mezclas de gases residuales de composiciones diferentes entre sí, las cuales fueron utilizadas para comparar los valores de B_R, B_I y B_P calculados mediante la Ecuación 48 frente a los obtenidos mediante la metodología de análisis exergético presentada en la Sección 3.3.

Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 20, en donde y_1 representa el valor calculado mediante el modelo riguroso, y_2 mediante el modelo simplificado y \hat{y} mediante la metodología de análisis exergético.

B [kJ/h]	Mezcla	y_1	y_2	ŷ	error ₁ [%]	error ₂ [%]
	C1	11162843	11493968	11121171	0,37	3,35
Б	C2	451128	467914	450142	0,22	3,95
R	C3	76061738	77353824	75816265	0,32	2,03
	C4	12798025	13059263	12770082	0,22	2,26
	C1	1067298	1073178	1065180	0,20	0,75
	C2	31134	31444	31435	0,96	0,03
I	C3	5469736	5502784	5504684	0,63	0,03
	C4	785604	792304	797256	1,46	0,62
	C1	6819752	7123432	6870668	0,74	3,68
П	C2	281405	298328	283829	0,85	5,11
P	C3	47428246	49111143	47825044	0,83	2,69
	C4	8033472	8384264	8104303	0,87	3,45

Tabla 20. Exergía de recurso para mezclas de gases residuales

Al observar los resultados de la Tabla 20 se puede concluir que la regla de mezcla evalúa la exergía con una alta precisión, obteniéndose valores de error bastante aceptables para los dos modelos. Con el uso del modelo simplificado se logra reducir considerablemente la complejidad de cálculo, sacrificando muy poco la precisión de los resultados.

En vista de lo anterior, se dieron por aceptados los modelos riguroso y simplificado para el cálculo de B_R, B_I, B_P y por extensión B_d y η_{Ex} en función de la composición del gas combustible y el porcentaje de exceso de aire implementado para la combustión.

4.6 ÍNDICE TERMOECONÓMICO

La revisión de los indicadores presentados en la sección 1.5 condujo a la utilización del factor exergoeconómico, presentado en la Ecuación 28, como índice termoeconómico: En adelante el factor f será llamado el índice termoeconómico ITE.

Para la implementación del ITE, los datos de Ż y Π_R fueron tomados de literatura científica y los valores de B_P y B_R fueron calculados mediante el modelo detallado, estableciendo un exceso de aire de 10%. A Ż se le asignó un valor de 0,67 \$/s³⁰ y a Π_R para el gas natural se le asignó un valor de 4,72 \$/s.



Figura 11. Efecto del costo de gas residual sobre el ITE

En la Figura 11 se presentan los resultados de índice termoeconómico obtenidos para los gases residuales por separado. Como se puede observar, el aporte más alto lo realizan el hidrógeno y el etileno, mientras los demás gases manifiestan un comportamiento bastante similar entre ellos.

En la Tabla 21 se reportan los resultados de B_P y B_R para el gas natural y mezclas de gases residuales.

 Tabla 21. Resultados exergéticos para el cálculo del ITE de gas natural y gas residual

GAS	B _R [kJ/kmol]	B _P [kJ/kmol]	B _P /B _R
GN	907566	582672	0,64
C1	934469	579141	0,62
C2	1169785	745820	0,64
C3	1459506	926625	0,63
C4	1718324	1103193	0,64

Considerando que el gas residual tiene un costo que puede variar en función de los servicios industriales necesarios para llevarlos al horno, se analizó la influencia de su precio sobre el ITE estableciendo su costo en función del establecido para el gas natural. En la Figura 12 se observan los resultados.

Figura 12. Efecto del costo de gas residual sobre el ITE



 $\Pi_{\rm GR^{:}}$ costo de gas residual. $\Pi_{\rm GN^{:}}$ costo de gas natural.

Como se puede observar en la Figura 12, el ITE se favorece por los bajos costos de los gases residuales. Sin embargo, a costos altos de estos gases el ITE es comparable al obtenido cuando se utiliza gas natural. La tendencia del ITE para las mezclas de GR hacia el valor de referencia usando GN se explica por la cercanía en los valores de eficiencia exergética (B_P/B_R) obtenidos para cada una de esas composiciones de GR. Adicionalmente, se analizó el comportamiento del ITE cuando se mezcla gas natural con corrientes de gases residuales.

Figura 13. Efecto de mezclas de gas natural con corrientes de gases residuales sobre el ITE



FGR: flujo molar de gas residual. FGN: flujo molar de gas natural.

En la Figura 13 se observa que con el uso de gases residuales como sustituto parcial del gas natural se logra una mejora significativa sobre el ITE de la combustión, lográndose hasta un 54,5% de incremento para mezclas 1:1 con respecto al uso total de gas natural.

5 CONCLUSIONES

Los gases residuales de refinería se componen principalmente de metano, etano, etileno, propano, propileno, butano e hidrógeno, lo cual se estableció mediante el tratamiento estadístico de los datos históricos de la refinería de Barrancabermeja, reportado en estudios previos llevados a cabo en el CIDES.

Fue posible modelar un horno de refinería operando en estado estable, simplificando su operación como la combinación de un proceso de combustión y el correspondiente intercambio de calor. Esto se realizó mediante el software Aspen Plus v8.8, con el método de propiedades termodinámicas Peng-Robinson, lo que permitió obtener los datos de entrada para el análisis termoeconómico.

El uso de código FORTRAN en el software de simulación permitió considerar la variación de la composición del gas combustible, la humedad relativa del aire y su porcentaje de exceso de una forma sistemática y confiable. De esta manera se evaluó el efecto de cada gas residual y se determinó un modelo matemático para la obtención de los índices exergéticos en función de la composición del gas combustible, los cuales son necesarios para el cálculo del índice termoeconómico propuesto para medir el desempeño del horno de refinería.

Se determinó una relación directa entre los indicadores exergéticos y la composición del gas combustible, lo que permitió desarrollar un modelo de predicción con un margen de error inferior al 2% en su versión rigurosa y al 5% en su versión simplificada.

Luego de analizar el comportamiento del ITE a partir de los gases residuales puros, se evidenció un mayor rendimiento para el hidrógeno y el etileno, obteniéndose valores de 60,97% y 58,01% respectivamente. Esto permite concluir que el uso de

corrientes con una mayor presencia de estos gases conduce a un mejor desempeño termoeconómico del horno de refinería.

De acuerdo a los resultados obtenidos con la implementación del modelo de predicción de indicadores exergéticos, se estableció que a costos bajos de los gases residuales el ITE del horno se incrementa considerablemente con respecto al uso de gas natural como combustible. En la medida que este costo incrementa, ya sea por procesos de almacenamiento y transporte o por competencia con otros procesos que demanden estos recursos, el ITE del horno comienza a verse afectado, hasta que el uso de gases residuales no supone una mejora en el desempeño del horno desde el punto de vista termoeconómico.

De igual manera, se evidenció que incluso como sustituto parcial del gas natural, los gases residuales constituyen una alternativa eficaz en la mejora del comportamiento termoeconómico de la combustión en un horno de refinería, lográndose un incremento hasta del 54,5% para mezclas 1:1 con respecto al gas natural.

6 PRODUCCIÓN INTELECTUAL

PUBLICACIONES

- Exergetic Analysis of combustion processes of variable mixtures of refinery residual gas: effect of propane. Chemical Engineering Transactions. Vol. 70, 2018. ISBN 978-88-95608-67-9; ISSN 2283-9216. DOI: 10.3303/CET1870198
- CFD Simulation of combustion in a furnace using mixture gases with variable calorific value. 10th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection (June 27th 30th, 2017, Bled, Slovenia), Modelling and Simulation. ISBN 978-961-286-058-5, pag. 89-98

EVENTOS CIENTÍFICOS

- Efecto del propano sobre el desempeño exergético de la combustión en un horno de refinería. VI Congreso Internacional de Eficiencia y Gestión Energética CIUREE, 7 al 9 de febrero de 2018, Barranquilla, Colombia
- Análisis exergético de procesos de combustión de mezclas de gases residuales de refinería. Conferencia Internacional de Energía Sostenible & Worshop Materiales para nuevas Tecnologías de Energía, Ponente, 17 al 20 de octubre de 2017, Bucaramanga, Colombia
- Simulación numérica tridimensional de la combustión en hornos con gases de composición variable usando CFD. VI Congreso Internacional de Eficiencia y Gestión Energética CIUREE, 7 al 9 de febrero de 2018, Barranquilla, Colombia

 Simulación numérica de la combustión en hornos usando mezclas de gases con poder calorífico variable. XI Congreso Colombiano de Métodos Numéricos, 16 al 18 de agosto de 2017, Bucaramanga, Colombia

BIBLIOGRAFÍA

- International Energy Agency. World Energy Outlook 2016 (Executive Summary). *lea Weo* (2016) doi:http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEB_WorldE nergyOutlook2015ExecutiveSummaryEnglishFinal.pdf.
- Elías, G.-H. *et al.* Consumo de energía y emisiones de bióxido de carbono del sector refinación de petróleo en México de 2015 a 2030. *Ing. Investig. y Tecnol.* 16, 503–513 (2015).
- 3. Zargarzadeh, M., Karimi, I. & Alfadala, H. Olexan: a tool for online exergy analysis. ... ESCAPE17, Bucharest, Rom. 1–6 (2007).
- 4. Campos Avella, J. C. *et al.* Ahorro de energía en la industria del refíno y petroquímica. (2007).
- Mehdizadeh Fard, M., Pourfayaz, F., Kasaeian, A. B. & Mehrpooya, M. A practical approach to heat exchanger network design in a complex natural gas refinery. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 40, 141–158 (2017).
- 6. Lunghi, P. & Burzacca, R. Energy recovery from industrial waste of a confectionery plant by means of BIGFC plant. *Energy* **29**, 2601–2617 (2004).
- Hey, R. B. Chapter 37 Fuel Oil Refineries. in *Performance Management for the Oil, Gas, and Process Industries* 583–592 (2017). doi:10.1016/B978-0-12-810446-0.00037-2.
- Cala, O. M., Kafarov, V. & Saavedra, J. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL GAS DE REFINERÍA SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN. *Rev. Ing. Univ. Medellín* 12, 101–111 (2013).
- 9. Natural Gas Council Plus. White Paper on Natural Gas Interchangeability and Non-Combustion End Use. (2005).
- 10. Wobbe, G. A new definition of the Quality of gas. *L'Industria Gas e degli Acquedotti* **30**, (1926).
- 11. American Gas Association Laboratories. Interchangeability of other fuel gases with natural gases Research bulletin 36. (1946).

- 12. Delbourg, P. & Schneck, H. Interchangeability of Gases. 47th Congress of I' Industrie du Gaz (1957).
- Dutton, B. C. & Institution of Gas Engineers. A New Dimension to Gas Interchangeability. (Institution of Gas Engineers, 1984).
- Cala, O. M. Determinación de un índice de eficiencia energética para los procesos de combustión de los gases de refinería. (Universidad Industrial de Santander, 2014).
- Meriño Stand, L. I. Diseño de una metodología para lograr una combustión eco-eficiente y segura de mezclas de gases. (Universidad Industrial de Santander, 2015).
- Gómez Olachica, M. del P. Diseño de la logística para el aprovechamiento óptimo de los gases de refinería teniendo en cuenta aspectos energéticos, ambientales y de seguridad. (Universidad Industrial De Santander, 2015).
- Alviz, A., Kafarov, V. & Meriño, L. Methodology for evaluation of corrosion damage during combustion process in refinery and petrochemical industry. Case study: AISI 304 and ASTM A335 P5 steels. *Chem. Eng. Trans.* 61, 1315–1320 (2017).
- Orozco, J. C., Kafarov, V., Peña, D. Y. & Alviz, A. Effects of oxidationnitridation in the presence of water vapor on ASTM A335 P92 steel using SEM-EDS and XPS characterization techniques. *J. Phys. Conf. Ser.* **935**, (2017).
- Morales, S. A., Barragan-Noriega, D. R. & Kafarov, V. 3D CFD simulation of combustion in furnaces using mixture gases with variable composition. *Chem. Eng. Trans.* **70**, 121–126 (2018).
- 20. Wauquier, J.-P. *El Refino del Petroleo.pdf*. (Instituto superior de la energía, 2004).
- Cala, O. M., Meriño Stand, L. I., Kafarov, V. & Saavedra, J. Evaluation of combustion models for determination of refinery furnaces efficiency. *Evaluación Model. Combust. para la Determ. la Efic. en hornos refinería.* 23, 429–438 (2015).
- 22. Van Krevelen, D. W. & Chermin, H. A. G. Generalized flame stability diagram

for the prediction of interchangeability of gases. *Symp. Combust.* **7**, 358–368 (1958).

- Lee, C. E., Hwang, C. H. & Lee, H. Y. A study on the interchangeability of LFG-LPG mixed fuels with LFG quality in domestic combustion appliances. *Fuel* 87, 297–303 (2008).
- Kafarov, V., Saavedra, J. & Zuorro, A. Influence of Fuel Mixtures and Biomass on Efficiency and Safety in Combustion Process. *Chem. Eng. Trans.* 38, 73– 78 (2014).
- 25. Whitesides, G. M. Whitesides' Group: Writing a Paper. *Adv. Mater.* **16**, 1375–1377 (2004).
- Comisión de Regulación de Energía y Gas (CREG). Especificaciones de calidad del gas natural en el punto de entrada del sistema nacional de transporte de gas. Documento Creg-062. (2008).
- 27. Dincer, I. & Rosen, M. A. *Exergy, energy, environment and sustainable development.* (Elsevier, 2007).
- 28. Moran, M. J., Shapiro, H. N., Boettner, D. D. & Bailey, M. B. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. (John Wiley & Sons, Inc., 2011).
- 29. Silva Larrotta, J. R. La termoeconomía como alternativa para mejorar la competitividad industrial. (Universidad Nacional de Colombia, 2014).
- Querol, E., Gonzalez-Regueral, B. & Perez-Benedito, J. L. Practical Approach to Exergy and Thermoeconomic Analyses of Industrial Processes. (Springer London, 2013). doi:10.1007/978-1-4471-4622-3.
- 31. Kwak, H. Y., Kim, D. J. & Jeon, J. S. Exergetic and thermoeconomic analyses of power plants. *Energy* **28**, 343–360 (2003).
- Silveira, J. L. & Tuna, C. E. Thermoeconomic analysis method for optimization of combined heat and power systems. Part I. *Prog. Energy Combust. Sci.* 29, 479–485 (2003).
- 33. Temir, G. & Bilge, D. Thermoeconomic analysis of a trigeneration system. *Appl. Therm. Eng.* **24**, 2689–2699 (2004).
- 34. Modesto, M. & Nebra, S. A. Exergoeconomic analysis of the power generation

system using blast furnace and coke oven gas in a Brazilian steel mill. *Appl. Therm. Eng.* **29**, 2127–2136 (2009).

- Gassner, M. & Maréchal, F. Methodology for the optimal thermo-economic, multi-objective design of thermochemical fuel production from biomass. *Comput. Chem. Eng.* 33, 769–781 (2009).
- Sahraie, H., Mirani, M. R., Ahmadi, M. H. & Ashouri, M. Thermo-economic and thermodynamic analysis and optimization of a two-stage irreversible heat pump. *Energy Convers. Manag.* **99**, 81–91 (2015).
- Rivarolo, M., Bellotti, D., Magistri, L. & Massardo, A. F. Feasibility study of methanol production from different renewable sources and thermo-economic analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 2105–2116 (2016).
- Nadir, M., Ghenaiet, A. & Carcasci, C. Thermo-economic optimization of heat recovery steam generator for a range of gas turbine exhaust temperatures. *Appl. Therm. Eng.* **106**, 811–826 (2016).
- 39. Suleiman, B. *et al.* Thermo-economic analysis of natural gas treatment process using triethanolamine (TEA) and diethanolamine (DEA) as gas sweeteners. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **36**, 184–201 (2016).
- 40. Perry, R. H. Perry Manual del Ingeniero Químico. (McGraw-Hill, 1992).
- 41. Carlson, E. C. Don 't Gamble With Physical Properties For Simulations. *Chem. Eng. Process.* 35–46 (1996).
- 42. Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition. (CRC Press LLC, 2004).
- 43. De Oliveira Jr, S. *Exergy Production, Cost and Renewability*. (Springer, London, 2013). doi:10.1007/978-1-4471-4165-5.
ANEXOS

ANEXO A. UNIDADES CALCULATOR UTILIZADAS EN LA SIMULACIÓN

Debido a la constante necesidad de calcular la composición y el flujo del aire de acuerdo a su humedad y el porcentaje de exceso respectivamente, se incorporaron dos unidades *Calculator*. Estas unidades de cálculo hacen posible modificar variables del proceso en tiempo de ejecución mediante la implementación de algoritmos en lenguaje FORTRAN en su versión modificada por Aspen Plus.

HUM-REL

En esta unidad se establece la composición del aire empleado como comburente de acuerdo al porcentaje de humedad relativa especificado para el proceso de combustión.

El primer paso es definir en la pestaña "*Define*" vista en la Figura A.1 las variables del proceso a modificar como "*Export variable*". De esta manera se definieron las fracciones molares de O₂, N₂ y agua en la corriente de aire "*AIR*". Por limitaciones en las especificaciones disponibles en el simulador, se trabajó con los flujos molares parciales de estos componentes, para un flujo total de 1 kmol/hr, con lo cual el flujo molar parcial y la fracción molar tienen el mismo valor.

Figura A.1. Pestaña Define

0	Define	🕜 Calculate	Sequence	Tears	Stream Flash	Information					
v ,	Active										
٢	Sample	d variables (drag	g and drop varial	bles from	form to the gri	id below)					
		Variable	Informat	ion flow	Definition						
	AIRO		Export varia	ble	Mole-Flow	/ Stream=AIR Su	bstream=MI>	ED Compon	ent=O2 Unit	s=kmol/hr	
	AIRN		Export varia	ble	Mole-Flow	/ Stream=AIR Su	bstream=MI>	ED Compon	ent=N2 Unit	s=kmol/hr	
	AIRH20)	Export varia	ble	Mole-Flow	/ Stream=AIR Su	bstream=MI)	ED Compon	ent=WATER	Units=kmo	l/hr

Los cálculos son realizados en la pestaña "Calculate", de acuerdo a la Figura A.2.

🕜 Define	🕜 Calculate	Sequence	Tears	Stream Flash	Information]
- Calculation	method					
0.5						
Fortran	🔘 Excel		F	ortran Declaratio	ons	
Enter exec	utable Fortran st	atements				
C Defir	nir el valor	de humedad :	relativ	a HR en porc	entaje	
HE	l = 50					
LA	RH20 = 0.045	55152*(HR/10)	D)			
II	(HR .EQ. 10) THEN				
A	.RH20 = 0.004	174594				
EA	ID IF					
11	(HR .EQ. 20	J) IHEN				
A.	.RH20 = 0.003	944703				
T		N THEN				
	RH20 = 0 014	11039				
EN	ID IF	1000				
II	(HR .EO. 40) THEN				
A	RH20 = 0.018	37172				
El	ID IF					
II	(HR .EQ. 50) THEN				
A	RH20 = 0.023	32875				
El	ID IF					
II	7 (HR .EQ. 60) THEN				
A	RH20 = 0.027	78155				
El	ID IF					
II	(HR .EQ. 70) THEN				
A	RH20 = 0.032	23017				
EI	ID IF	A THEN				
11	(HR .EQ. 80	J) IHEN 57467				
A.	.Rn20 = 0.030	5/40/				
T	T (HR FO 90) THEN				
11	RH20 = 0 041	1151				
EN	ID TF					
A	IRO = 0.21 * (1)	L-AIRH2O)				
AI	IRN = 0.79*(1)	L-AIRH2O)				
						-
Davin 20	C-1 20					
ROW: 32	COI: 29					

Figura A.2. Pestaña Calculate

Finalmente, en la pestaña "*Sequence*" (Figura A.3) se establece el orden de ejecución como *First*, esto con el fin de fijar la composición del aire antes de cualquier otro cálculo, como el del porcentaje de exceso de aire.

Figura A.3. Pestaña Sequence

⊘Define	🥝 Calculate	Sequen	ce Tears	Stream Flash	Information		
Calculator bl	lock execution	sequence –					
Execute			BI	lock type	Block r	name	
First			-		-		
List variables Import varial	as import or obles	export —					

Una vez configurada la unidad, solo es necesario modificar el valor de "HR" en la pestaña *"Calculate"* cuando se desee cambiar el valor de humedad relativa del aire.

AIR-EXC

Esta unidad es la encargada de analizar la composición del gas combustible y, en función de esta, establecer el flujo de aire de acuerdo al porcentaje de exceso requerido.

Al igual que para la unidad anterior, el primer paso es definir en la pestaña "*Define*" vista en la Figura A.4 las variables del proceso a modificar como "*Export variable*", en este caso el flujo molar del aire (corriente AIR). Como variables "*Import Variable*", se definieron la fracción molar de cada componente presente en el gas combustible, la fracción molar de O₂ en el aire y el flujo total de combustible alimentado al horno.

0	Define	🥝 Calculate	Sequence	Tears	Stream Flash	Information					
	Active										
٢	Sampled variables (drag and drop variables from form to the grid below)										
		Variable	Informat	ion flow	Definition						
	AIRT		Export varia	ble	Stream-Var	Stream=FURNA	CE.AIR Substrean	n=MIXED Variable=M	OLE-FLOW Units=kmol/hr		
	FRMET	ANO	Import vari	able	Mole-Frac	Stream=FURNA	E.F-GAS Substre	am=MIXED Compon	ent=METANO		
	FRETA	10	Import vari	able	Mole-Frac	Stream=FURNA	E.F-GAS Substre	am=MIXED Compon	ent=ETANO		
	FRETIL	5N	Import vari	able	Mole-Frac	Mole-Frac Stream=FURNACE.F-GAS Substream=MIXED Component=ETILENO					
	FRPRO	PAN	Import vari	able	Mole-Frac	Mole-Frac Stream=FURNACE.F-GAS Substream=MIXED Component=PROPANO					
	FRPRO	PIL	Import vari	able	Mole-Frac	Mole-Frac Stream=FURNACE.F-GAS Substream=MIXED Component=PROPILEN					
	FRIBUT	AN	Import vari	able	Mole-Frac	Mole-Frac Stream=FURNACE.F-GAS Substream=MIXED Component=I-BUTANO					
	FRNBU	TAN	Import vari	able	Mole-Frac	Stream=FURNA@	E.F-GAS Substre	am=MIXED Compon	ent=N-BUTANO		
	FRH2		Import vari	able	Mole-Frac	Stream=FURNA	E.F-GAS Substre	am=MIXED Compon	ent=H2		
	OXYAII	2	Import vari	able	Mole-Frac	Mole-Frac Stream=AIR Substream=MIXED Component=02					
	FUELFL	ow	Import vari	able	Stream-Var Stream=FURNACE.F-GAS Substream=MIXED Variable=MOLE-FLOW Units=kmol/h						
	New Delete Copy Paste Move Up Move Down View Variables										

Figura A.4. Pestaña Define de la unidad AIR-EXC

Los cálculos realizados en la pestaña "*Calculate*", se pueden observar en la Figura A.5.

El porcentaje de exceso de aire se ingresa mediante la variable EXC.

Figura A.5. Pestaña Calculate de la unidad AIR-EXC



La configuración de la unidad termina estableciendo en la pestaña "Sequence" (Figura A.6) el orden de ejecución como *After* y especificando como unidad de operación de referencia el mezclador M1, con lo cual se analiza la composición del gas que ingresa al horno luego de mezclarse y posteriormente se establece el flujo total de aire suministrado de acuerdo al exceso de aire definido.

Figura A.6. Pestaña Sequence de la unidad AIR-EXC

🕜 Define 🛛 🥝 Calc	ulate 🥝 Seque	nce Tears	Stream Flash	Informa	tion						
- Calculator block execution sequence											
Execute	Execute Block type Block name										
After		- Ui	nit operation	-	FURNACE.M1	-					
List variables as imp	ort or export										
Import variables	FRMETANC	FRETANO	FRETILEN	FRPROPA	N FRPROPIL	FRIBUTAN	FRNBUTAN	FRH2	OXYAIR	FUELFLOW	
Export variables	AIRT										

ANEXO B. EFECTOS SEPARADOS DE LOS GASES RESIDUALES

En este anexo se presentan los resultados obtenidos del análisis presentado en la sección 4.5.1, en este caso realizado para la combustión de los gases residuales etano, etileno, propano, propileno, butano e hidrógeno.

ETANO

Tabla B.1. Indicadores exergéticos de la combustión de etano en función del exceso de aire

EA [%]	T _{ad} [°C]	B _R [kJ/kmol]	B _l [kJ/kmol]	B _P [kJ/kmol]	lrr [kJ/kmol]	η _{Ex} [%]	η _{En} [%]
0	2066	1493651	92616	968651	432384	64,9	88,9
10	1925	1493784	93821	946751	453213	63,4	87,9
20	1804	1493912	96169	925715	472027	62,0	87,0
30	1697	1494040	98817	905462	489761	60,6	86,0
40	1603	1494168	101806	885921	506441	59,3	85,1
50	1519	1494306	104965	867032	522309	58,0	84,1
60	1444	1494424	108250	848742	537432	56,8	83,2
70	1377	1494562	111535	831005	552021	55,6	82,2
80	1316	1494690	115001	813782	565907	54,4	81,3
90	1260	1494818	118534	797034	579250	53,3	80,3
100	1209	1494946	122123	780732	592091	52,2	79,4
110	1162	1495074	125661	764845	604568	51,2	78,4
120	1119	1495202	129341	749348	616513	50,1	77,5
130	1079	1495340	133058	734217	628065	49,1	76,5
140	1042	1495458	136807	719432	639219	48,1	75,6
150	1008	1495596	140485	704973	650138	47,1	74,6
160	976	1495724	144289	690821	660613	46,2	73,7
170	946	1495852	148117	676962	670773	45,3	72,7
180	918	1495980	151966	663380	680634	44,3	71,8

Figura B.1. Temperatura de llama adiabática de la combustión de etano en función del porcentaje de exceso de aire







ETILENO

 Tabla B.2. Indicadores exergéticos de la combustión de etileno en función del exceso de aire

EA [%]	T _{ad} [°C]	B _R [kJ/kmol]	B _l [kJ/kmol]	B _P [kJ/kmol]	lrr [kJ/kmol]	η _{Ex} [%]	η _{En} [%]
0	2245	1359584	80093	919609	359882	67,6	89,9
10	2089	1359695	81170	899858	378667	66,2	89,0
20	1955	1359806	83123	880895	395789	64,8	88,1
30	1838	1359920	85613	862643	411664	63,4	87,3
40	1734	1360031	88107	845038	426886	62,1	86,4
50	1643	1360142	90843	828023	441275	60,9	85,5
60	1561	1360253	93586	811552	455115	59,7	84,6
70	1487	1360364	96611	795581	468172	58,5	83,7
80	1420	1360475	99503	780074	480898	57,3	82,8
90	1359	1360586	102552	764998	493037	56,2	82,0
100	1304	1360697	105647	750323	504728	55,1	81,1
110	1253	1360808	108782	736023	516004	54,1	80,2
120	1206	1360920	111852	722074	526993	53,1	79,3
130	1163	1361031	115052	708457	537522	52,1	78,4
140	1123	1361142	118279	695150	547713	51,1	77,6
150	1086	1361243	121530	682137	557576	50,1	76,7
160	1051	1361354	124702	669401	567250	49,2	75,8
170	1018	1361465	128094	656929	576442	48,3	74,9
180	988	1361576	131303	644706	585567	47,3	74,0

Figura B.3. Temperatura de llama adiabática de la combustión de etileno en función del porcentaje de exceso de aire







PROPANO

 Tabla B.3. Indicadores exergéticos de la combustión de propano en función del exceso de aire

EA [%]	T _{ad} [°C]	B _R [kJ/kmol]	B _l [kJ/kmol]	B _P [kJ/kmol]	lrr [kJ/kmol]	η _{Ex} [%]	η _{En} [%]
0	2077	2151103	132592	1387438	631073	64,5	89,0
10	1935	2151292	134336	1356044	660912	63,0	88,0
20	1812	2151480	137712	1325896	687872	61,6	87,1
30	1704	2151659	141555	1296876	713228	60,3	86,1
40	1609	2151847	145842	1268881	737124	59,0	85,2
50	1525	2152026	150269	1241825	759932	57,7	84,2
60	1450	2152214	154976	1215631	781608	56,5	83,3
70	1382	2152403	159724	1190232	802447	55,3	82,3
80	1320	2152581	164686	1165570	822325	54,1	81,3
90	1264	2152770	169744	1141592	841434	53,0	80,4
100	1213	2152958	174881	1118253	859824	51,9	79,4
110	1166	2153137	179987	1095512	877638	50,9	78,5
120	1122	2153325	185253	1073330	894743	49,8	77,5
130	1082	2153514	190470	1051673	911371	48,8	76,6
140	1045	2153693	195833	1030512	927347	47,8	75,6
150	1011	2153881	201137	1009819	942925	46,9	74,7
160	978	2154060	206678	989567	957815	45,9	73,7
170	948	2154248	212052	969734	972462	45,0	72,8
180	920	2154437	217555	950299	986583	44,1	71,8

Figura B.5. Temperatura de llama adiabática de la combustión de propano en función del porcentaje de exceso de aire







PROPILENO

 Tabla B.4. Indicadores exergéticos de la combustión de propileno en función del exceso de aire

EA [%]	T _{ad} [°C]	B _R [kJ/kmol]	B _l [kJ/kmol]	B _P [kJ/kmol]	lrr [kJ/kmol]	η _{Εx} [%]	η _{En} [%]
0	2186	2040757	120140	1328354	592262	65,1	89,6
10	2034	2040928	121755	1299195	619978	63,7	88,7
20	1904	2041090	124734	1271202	645153	62,3	87,8
30	1789	2041262	128320	1244264	668679	61,0	86,9
40	1689	2041423	132211	1218283	690929	59,7	86,0
50	1600	2041595	136215	1193178	712202	58,4	85,1
60	1520	2041757	140478	1168877	732401	57,2	84,1
70	1448	2041918	144866	1145317	751735	56,1	83,2
80	1383	2042080	149355	1122443	770282	55,0	82,3
90	1324	2042252	153827	1100206	788218	53,9	81,4
100	1270	2042413	158370	1078563	805480	52,8	80,5
110	1220	2042585	163073	1057476	822037	51,8	79,6
120	1175	2042747	167828	1036908	838011	50,8	78,7
130	1133	2042918	172528	1016829	853561	49,8	77,8
140	1094	2043080	177369	997210	868502	48,8	76,9
150	1057	2043252	182245	978025	882982	47,9	76,0
160	1023	2043413	187154	959250	897010	46,9	75,1
170	992	2043585	191991	940864	910730	46,0	74,1
180	962	2043747	196954	922847	923946	45,2	73,2

Figura B.7. Temperatura de llama adiabática de la combustión de propileno en función del porcentaje de exceso de aire







BUTANO

 Tabla B.5. Indicadores exergéticos de la combustión de butano en función del exceso de aire

EA [%]	T _{ad} [°C]	B _R [kJ/kmol]	B _l [kJ/kmol]	B _P [kJ/kmol]	lrr [kJ/kmol]	η _{Εx} [%]	η _{En} [%]
0	2082	2802215	172701	1806021	823493	64,4	89,0
10	1939	2802464	174783	1765135	862546	63,0	88,0
20	1816	2802693	179185	1725877	897631	61,6	87,1
30	1708	2802942	184323	1688091	930528	60,2	86,1
40	1613	2803181	189908	1651644	961629	58,9	85,2
50	1528	2803420	195703	1616422	991295	57,7	84,2
60	1452	2803660	201732	1582325	1019603	56,4	83,3
70	1384	2803909	208043	1549265	1046601	55,3	82,3
80	1322	2804138	214402	1517166	1072570	54,1	81,4
90	1266	2804387	220984	1485960	1097443	53,0	80,4
100	1215	2804616	227669	1455586	1121361	51,9	79,5
110	1168	2804865	234343	1425991	1144531	50,8	78,5
120	1124	2805104	241093	1397125	1166886	49,8	77,6
130	1084	2805343	248011	1368944	1188388	48,8	76,6
140	1047	2805582	254988	1341409	1209185	47,8	75,7
150	1012	2805831	261918	1314483	1229431	46,8	74,7
160	980	2806060	268895	1288132	1249033	45,9	73,8
170	950	2806310	276015	1262327	1267967	45,0	72,8
180	921	2806539	283173	1237040	1286326	44,1	71,9

Figura B.9. Temperatura de llama adiabática de la combustión de butano en función del porcentaje de exceso de aire



Figura B.10. Exergía de recursos, exergía de productos e irreversibilidad de la combustión de butano en función del porcentaje de exceso de aire



HIDRÓGENO

 Tabla B.6. Indicadores exergéticos de la combustión de hidrógeno en función del exceso de aire

EA [%]	T _{ad} [°C]	B _R [kJ/kmol]	B _l [kJ/kmol]	B _P [kJ/kmol]	lrr [kJ/kmol]	η _{Εx} [%]	η _{En} [%]
0	2212	234437	14053	167565	52819	71,5	89,9
10	2076	234455	14177	164327	55952	70,1	89,1
20	1956	234474	14459	161199	58815	68,7	88,3
30	1850	234492	14812	158175	61506	67,5	87,5
40	1755	234511	15202	155245	64064	66,2	86,7
50	1670	234529	15610	152402	66518	65,0	85,9
60	1594	234548	16048	149640	68860	63,8	85,1
70	1524	234566	16493	146954	71120	62,6	84,2
80	1460	234585	16961	144338	73286	61,5	83,4
90	1402	234603	17431	141789	75384	60,4	82,6
100	1348	234622	17930	139302	77390	59,4	81,8
110	1299	234640	18418	136873	79350	58,3	81,0
120	1253	234659	18922	134499	81237	57,3	80,2
130	1210	234677	19424	132178	83075	56,3	79,4
140	1170	234696	19931	129906	84858	55,4	78,6
150	1133	234714	20453	127682	86579	54,4	77,8
160	1099	234733	20980	125501	88251	53,5	77,0
170	1066	234751	21512	123363	89876	52,6	76,2
180	1036	234770	22037	121266	91467	51,7	75,4

Figura B.11. Temperatura de llama adiabática de la combustión de hidrógeno en función del porcentaje de exceso de aire





