



TERMODINAMICA AVANZADA

Dra. Margarita J. Lapido Rodríguez
Dr. Mario A. Álvarez Guerra Plasencia
Dr. Juan A. Castellanos Álvarez
Dr. Pablo Roque Díaz
M.Sc. Juan C. Armas Valdés
Dr. Jesús E. Castellanos Estupiñán

Cienfuegos
2006

Termodinámica Avanzada

Dra. Margarita J. Lapido Rodríguez*, Dr. Mario A. Álvarez Guerra Plasencia*, Dr. Juan A. Castellanos Álvarez*, Dr. Pablo Roque Díaz**, M.Sc. Juan C. Armas Valdés*, Dr. Jesús E. Castellanos Estupiñán**.

* Universidad de Cienfuegos, Cuba.

** Universidad Central de Las Villas, Cuba.

ISBN 959-257-113-9

Editorial UNIVERSO SUR
Universidad de Cienfuegos
2006

Carretera a Rodas, km 4.
Cuatro Caminos. CP. 59430.
Cienfuegos
Cuba.

INDICE

		Página
CAPITULO I	PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA TERMODINÁMICA	
I.1	CONCEPTOS BÁSICOS	4
I.2	PRIMER Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. CONSECUENCIAS	9
I.3	REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD	12
I.4	CICLOS TERMODINAMICOS	15
CAPITULO II	EVALUACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	15
II.1	INTRODUCCIÓN	15
II.2	GASES Y FLUIDOS REALES	17
II.3	FLUIDOS CONDENSABLES	22
II.4	ENTALPIA	22
II.5	EXERGIA	23
II.6	DIAGRAMAS TERMODINAMICOS	27
II.7	TABLAS DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS	28
II.8	BASES DE DATOS DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS	28
CAPITULO III	METODOS DE ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE PROCESOS	29
III.1	METODO DE LOS RENDIMIENTOS	29
III.2	METODO ENTROPICO	31
III.3	METODO EXERGETICO	32
III.4	METODO TOPOLOGICO DE ANALISIS	34
CAPITULO IV	METODOS TERMOECONOMICOS	36
IV.1	GENERALIDADES	36
IV.2	TEORIA DEL COSTO EXERGETICO	37
IV.3	COSTO EXERGOECONOMICO	42
IV.4	APLICACIONES DEL METODO TERMOECONOMICO	44
IV.5	OPTIMIZACION TERMOECONOMICA	48
	BIBLIOGRAFÍA	57

TEMA I: PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA TERMODINÁMICA

I.1 CONCEPTOS BÁSICOS

La Termodinámica es una herramienta analítica teórica y práctica que interpreta fenómenos naturales desde el punto de vista de las relaciones materia y energía. La palabra Termodinámica fue utilizada por primera vez en 1850 por W. Thomson (Lord Kelvin) como combinación de los vocablos griegos "termo" (calor) y "dinamos" (potencia o fuerza).

La Termodinámica estudia el intercambio de energía en sus diversas formas, su interacción con los equipos, las propiedades de la materia y el uso racional de la energía. Dado que no se puede concebir industria sin uso de energía, esta ciencia tiene una gran importancia práctica y se aplica en todas las ramas de la ingeniería.

Hay dos enfoques de la Termodinámica que proveen una comprensión integral de las relaciones de masa y energía. Uno es el macroscópico que estudia la materia sin preocuparse demasiado de la composición particular. Esto se conoce generalmente como Termodinámica Clásica, porque sus contenidos son los que principalmente se desarrollaron en las primeras etapas de esta ciencia. La mayor parte de los textos básicos de Termodinámica exponen esta Termodinámica Clásica.

El enfoque microscópico en cambio parte de la composición particular de la materia y, con la ayuda de la mecánica estadística y otras ciencias, elabora modelos de los agentes termodinámicos que se utilizan principalmente en la estimación de las propiedades de las sustancias puras.

Lo que hace atractiva a la Termodinámica Clásica es la capacidad de predecir el comportamiento de los sistemas materiales. Dijo Albert Einstein: “**Una teoría resulta más impresionante mientras más simples sean sus premisas, más diversos sean los objetos a los que se refiere y más extenso sea su campo de aplicación. De ahí la profunda impresión que la Termodinámica Clásica ha hecho en mí. Constituye la única teoría física de contenido universal que, dentro de los límites de aplicación de sus conceptos básicos, estoy convencido que nunca será desplazada**”.

La Termodinámica genera modelos idealizados en los que luego se introducen modificaciones para llevarlos a la realidad: así tenemos “gases ideales”, “fluidos normales”, etc. Esto constituye una ventaja pues esos modelos son simples y fáciles de manejar, lo que simplifica el cálculo que puede a veces ser suficientemente exacto o usarse como aproximación o control de otros mas elaborados. Su principal utilidad reside en la facilidad con que nos permite obtener una imagen de lo que estudiamos. El principal obstáculo es la formulación de conceptos en forma abstracta, proceso que requiere grandes dosis de esfuerzo y persistencia.

A las magnitudes macroscópicas que se relacionan con el estado interno de un sistema se les llaman coordenadas termodinámicas; éstas nos van a ayudar a determinar la energía interna del sistema. En resumen, el fin último de la termodinámica es encontrar entre las coordenadas termodinámicas relaciones generales coherentes con los principios básicos de la física

La Termodinámica basa sus análisis en algunas leyes: La Ley Cero, referente al concepto de temperatura, la Primera Ley de la Termodinámica que nos habla del principio de conservación de la energía y la Segunda Ley de la Termodinámica, que nos define a la entropía.

Energía: Es todo aquello capaz de producir directa o indirectamente trabajo mecánico. Capacidad de un sistema para producir acciones externas (Max Plank). El hombre en su entorno vital necesita energía para satisfacer sus necesidades, tales como energía térmica, energía mecánica, energía luminosa, etc. El hombre puede utilizar la energía directamente, como es el caso de la térmica, o como resultado de una conversión como es el caso de la energía eléctrica.

Formas de Energía

1. Energía eléctrica.
 - a) Sistema con cargas fijas
 - b) Sistema con cargas móviles a través de un conductor.
2. Energía electromagnética.
3. Energía mecánica. Es la que produce directamente trabajo mecánico
 - a) Potencial Gravitatoria,
 - b) Elástica
 - c) Mecánica.
 - d) Cinética
4. Energía nuclear: Es la que resulta cuando la masa se convierte en energía
5. Energía química: Es la derivada de las reacciones químicas y puede ser exotérmica o endotérmica.
6. Energía térmica: Es la denominada calor, se trata energía en transito entre dos focos o fuentes a diferentes temperatura. Los tipos representativos de esta forma de energía son la energía interna y la entalpía.

Sistema: Conjunto determinado de materia acotado por límites o paredes reales o imaginarias cuyo comportamiento se desea estudiar.

Dependiendo del intercambio permitido por las paredes los sistemas pueden ser:

- Adiabáticos: Si no intercambian calor con el medio.
- Diatérmicos: Si intercambian calor con el medio.

También los sistemas pueden clasificarse en:

- Abiertos: Si intercambian masa y energía con el medio.
- Cerrados: Si intercambian energía con el medio.
- Aislados: No intercambia ni masa ni energía.

Propiedades termodinámicas: Caracterizan el estado termodinámico de un sistema, son una característica medible. Pueden ser:

- Intensivas: No dependen de la masa, dependen de la intensidad de algún efecto interior del sistema ejemplo la presión y la temperatura.

- Extensivas: Dependen de la masa del sistema y tienen las características de ser aditivas, por ejemplo la masa y el volumen.

Algunas propiedades extensivas como la energía interna y la entalpía pueden ser referidas a la unidad de masa y ser consideradas como una propiedad intensiva.

Estado termodinámico: Es un sistema totalmente descrito por sus propiedades.

Estado termodinámico de equilibrio: Es el estado del propio sistema aislado que no tiende a un cambio de estado termodinámico.

Proceso termodinámico: Tiene lugar cuando el estado termodinámico del sistema cambia.

Tipos de procesos:

1. Cíclicos: Cuando el sistema realiza ciertos cambios y recupera el estado de equilibrio.
2. Reversibles: Cuando el sistema evoluciona de modo que puede recuperar las condiciones iniciales sin dejar un efecto residual.
3. Cuasiestáticos: Cuando el sistema evoluciona de modo tal que pasa por infinitos estados de equilibrio descritos por la presión y la temperatura.

Máquina Térmica: Son aquellas que trabajan cíclicamente intercambiando energía térmica y mecánica con otros sistemas.

Almacén o reservorio de energía térmica: Cuerpo de volumen constante en estado de equilibrio con una capacidad calor muy grande capaz de actuar como fuente o sumidero de calor sin cambiar su temperatura. En la práctica esto se logra con un sistema isotérmico con la única función de dar o recibir energía térmica de forma cuasi estática. Ejemplo: estufa, cámara frigorífica.

Almacén o reservorio de energía mecánica: Sistema capaz de dar o recibir energía mecánica en forma de energía cinética o potencial de forma totalmente reversible.

Medio Ambiente o Entorno: Contiene todo lo que está fuera del sistema.

Calor (q): Hasta el siglo XIX una teoría consideraba al calor como una sustancia indestructible y sin peso, llamado *calórico*; la temperatura indicaba una cierta mezcla de calórico con la materia. Otra teoría consideraba al calor como *algo* relacionado con el movimiento, bien de partículas o de un fluido difundido por toda la materia.

Actualmente se considera, desde un punto de vista cinético, que el calor viene ligado, por una parte a la vibración mecánica de la materia, y por otra a un transporte de partículas dotadas de energía (moléculas, electrones, etc.). Se transmite en sólidos por conducción, en líquidos por conducción y convección, en gases por conducción, convección y radiación y en el vacío por radiación en forma de ondas electromagnéticas.

Se sabe por la experiencia, que cuando un cuerpo caliente se pone en contacto con uno frío, el primero se enfriá y el segundo se calienta, hasta que ambos igualen sus temperaturas. Se ha producido, pues, una transferencia de energía del cuerpo caliente al

frío; esta energía así transferida se llama calor; el cuerpo caliente ha disminuido su energía interna, y el cuerpo frío la ha aumentado. En esta definición viene implícito el hecho de que un cuerpo no contiene calor, sino que denominamos con este término la energía, en tanto cruza los límites, es decir, el calor es un fenómeno transitorio y, por lo tanto, **el calor no es una función de estado**. Si tenemos un cuerpo caliente como sistema A y un cuerpo frío como sistema B, ni A ni B contienen calor, pero al ponerlos en contacto térmico el calor se transfiere desde A hasta B, (régimen transitorio), hasta lograr el equilibrio de temperaturas, (régimen estacionario); al final del proceso ninguno de los sistemas contiene calor.

Se define el **calor sensible** como aquel que va asociado a cambios de temperatura, mientras que el **calor latente** se considera asociado a efectos caloríficos propios de reacciones químicas, cambios de fase, etc., en los que la temperatura permanece constante.

Trabajo: El trabajo se define, en general, como la energía que se transfiere entre un sistema y el medio que le rodea, cuando entre ambos se ejerce una fuerza F .

El **trabajo mecánico elemental** es:

$$dW = \bar{F} d\bar{l} = \bar{F} d\bar{l} \cos\theta = (p_\theta ds) d\bar{l} \cos\theta = p_\theta dv \quad (\text{I.1.1})$$

que integrando queda en la forma:

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p_\theta dv = \int_{v_1}^{v_2} (p \pm dp) dv = \int_{v_1}^{v_2} (p dv \pm dv dp) \quad (\text{I.1.2})$$

siendo v_1 y v_2 los volúmenes inicial y final y p la presión interior.

Cuando la transformación es reversible, la presión exterior está en todo momento en equilibrio con la presión interior p ; por otro lado, $dp dv$, es un infinitésimo que tiende a cero.

El trabajo es externo, cuando el sistema como conjunto ejerce una fuerza sobre el medio exterior, dando lugar a un desplazamiento. El trabajo es interno, cuando se realiza entre partes distintas de un sistema, como las interacciones entre las moléculas de un gas (rozamiento).

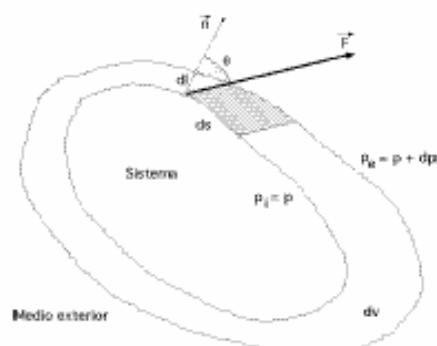


Figura I.1.1- Trabajo de expansión de un gas

El trabajo no es una función de estado, por ser una forma de energía en tránsito, y no una magnitud propia del sistema. El trabajo realizado en una transformación se determina en el diagrama (p,v) como el área comprendida entre la transformación y las ordenadas extremas.

Energía Interna (u): Durante los años 1840-1878, J. P. Joule llevó a cabo una serie de cuidadosos experimentos sobre la naturaleza del calor y el trabajo, para ello colocó cantidades medidas de agua en un contenedor aislado y la agitó mediante un agitador rotativo; la cantidad de trabajo transmitida al agua por el agitador se midió con toda precisión y se anotaron cuidadosamente los cambios de temperatura experimentados por el agua, descubriendo que se requería una cantidad fija de trabajo por unidad de masa de agua, por cada grado que aumentaba su temperatura a causa de la agitación, y que la temperatura original del agua se podía restaurar por transferencia de calor mediante el simple contacto con un objeto más frío, demostrando la existencia de una relación cuantitativa entre el trabajo y el calor y, por lo tanto, que el calor era una forma de energía. En experimentos semejantes se aplicó energía al agua en forma de trabajo, pero se extrajo de ésta en forma de calor; la energía una vez aplicada al agua como trabajo y antes de extraerla como calor, quedó almacenada en el agua en otra forma, ni calor ni trabajo, a la que se definió como energía interna.

La energía interna de una sustancia no incluye las energías potencial y cinética asociadas a una sustancia como resultado de las interacciones entre sus campos de fuerza y su posición espacial (energía potencial) o de su movimiento macroscópico (energía cinética), que son formas externas de energía; la energía interna se refiere a la energía de las moléculas constitutivas de la sustancia, que se encuentran en movimiento continuo y poseen **energía cinética de traslación** y (a excepción de las moléculas monoatómicas) **energía cinética de rotación y vibración interna**.

La aplicación de **calor** a una sustancia incrementa esta actividad molecular por lo que origina un aumento en su **energía interna**; el **trabajo** realizado sobre una sustancia puede tener el mismo efecto, como demostró Joule.

Entalpía (h): La **entalpía** es una función de estado y técnicamente se puede considerar como la función termodinámica más importante, por su amplísima utilización en equipos, máquinas y motores térmicos.

Se define como:

$$h = u + pv \Rightarrow dh = du + pdv + vdp = (dQ - pdv) + pdv + vdp = dQ - vdp \quad (\text{I.1.3})$$

Esta es una expresión que tiene gran interés en el cálculo del trabajo de muchas máquinas térmicas.

Ley Cero: La Ley Cero de la Termodinámica nos dice que si tenemos dos cuerpos llamados A y B, con diferente temperatura uno de otro, y los ponemos en contacto, en un tiempo determinado t, estos alcanzarán la misma temperatura, es decir, tendrán ambos la misma temperatura. Si luego un tercer cuerpo, que llamaremos C se pone en contacto con A y B, también alcanzará la misma temperatura y, por lo tanto, A, B y C tendrán la misma temperatura mientras estén en contacto.

De este principio podemos inducir el concepto de temperatura, la cual es una condición que cada cuerpo tiene y que el hombre ha aprendido a medir mediante sistemas arbitrarios y escalas de referencia (escalas termométricas).

I.2 PRIMER Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. CONSECUENCIAS

Primera Ley de la Termodinámica: La Primera Ley o Principio de la Termodinámica no puede demostrarse teóricamente, pero sí experimentalmente; el axioma fundamental que sirve para establecerle, dice: ***LA ENERGÍA INTERNA ES UNA PROPIEDAD TERMOSÍSTICA DE LA MATERIA***, por lo que siempre que un sistema incremente su energía, aparece en otro sistema la correspondiente disminución de la misma, es decir, se establece una ***conservación de la energía*** que constituye la esencia del postulado del Primer Principio de la Termodinámica. ***LA ENERGÍA NI SE CREA NI SE DESTRUYE, SOLO SE TRANSFORMA***, que también se puede expresar como, ***la cantidad de energía en el Universo sólo puede modificarse por un cambio equivalente en la cantidad de materia***, según la expresión:

$$E = m c^2 \quad (\text{I.2.1})$$

donde c es la velocidad de la luz.

Este Principio establece la imposibilidad de la existencia del móvil perpetuo de primera especie, es decir, *ninguna máquina puede producir un trabajo sin el correspondiente consumo de energía*. Para que se cumpla este Principio en todas las transformaciones: reales o ideales, perfectas o imperfectas, tiene que existir un balance de energía entre el sistema y el medio exterior:

$$\Delta E_{\text{medio exterior}} + \Delta E_{\text{sistema}} = 0 \quad (\text{I.2.2})$$

El Primer Principio no proporciona ninguna idea sobre si una transformación se ha realizado o no completamente; la variación de la energía $\Delta E_{\text{sistema}}$ puede ser debida a cambios en su energía interna, en sus energías cinética y potencial globales o en partes finitas de dicho sistema. El intercambio de energía con los alrededores $\Delta E_{\text{medio exterior}}$ puede ser debido al aumento o disminución de varias formas de energía, cuyas *variaciones* pueden estar motivadas por tres causas: *transferencia de masa, transferencia de calor o transferencia de trabajo*.

Cuando la energía se transmite en forma de calor o de trabajo, generalmente no se suele medir, debido a dificultades inherentes a los aparatos de medida. Desde el punto de vista del balance de energía en el sistema cerrado, se presenta el inconveniente de que sólo se pueden evaluar satisfactoriamente aquellos procesos que se efectúan muy lentamente, por lo que el estudio del sistema cerrado se reduce muy a menudo al de un sistema en equilibrio; por el contrario, la definición de sistema abierto amplía el campo termodinámico, de forma que pueden medirse perfectamente aquellas transformaciones en las que existen flujos de materia.

Expresiones del Primer Principio de la Termodinámica.

- **Sistemas cerrados y en reposo:** Para un cambio de estado de un sistema en reposo se cumple:

$$\Delta U = Q - W \quad (\text{I.2.3})$$

- **Sistemas en movimiento:** Incorporan a la variación de la energía interna la variación de energía potencial y cinética.

$$\Delta U + \Delta E_{\text{cinética}} + \Delta E_{\text{potencial}} = \Delta E \quad (\text{I.2.4})$$

donde ΔE es el cambio total de energía.

La forma mas general es:

$$\Delta E = Q - W \quad (\text{I.2.5})$$

En forma diferencial:

$$\delta Q - \delta W = dE \quad (\text{I.2.6})$$

Para el calor y el trabajo se utilizan derivadas parciales pues no son funciones de estado, dependen del recorrido, no pueden ser evaluadas sin conocer la trayectoria del proceso.

- **Sistema aislado:** Si se considera el sistema a estudiar en interacción con el medio ambiente, en un sistema aislado el primer principio se expresa como:

$$\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{medio ambiente}} = 0 \quad (\text{I.2.7})$$

- **Sistemas abiertos:** Los procesos de mayor interés en la ingeniería se asocian a flujo de masa de una planta a otra planta. Estos sistemas se estudian con la misma metodología de sistemas cerrados.

Consideración: El sistema se mueve a través de la región de control.

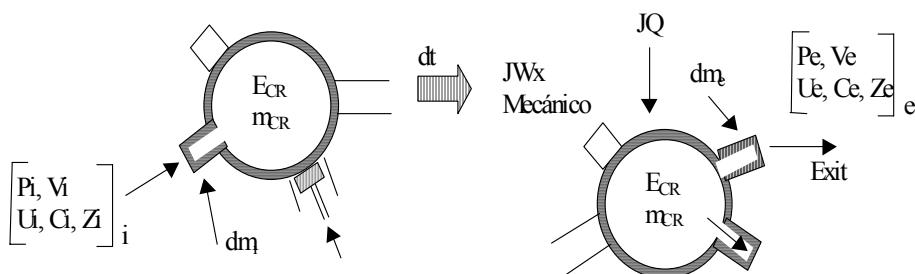


Figura 1.2.1- Sistemas Termodinámicos.

Ecuación del balance de masa:

$$E_{\text{entra}} = E_{\text{sale}} + E_{\text{acumulada}} \quad (\text{I.2.8})$$

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{dm_e}{dt} + \frac{dm_c}{dt} \quad (\text{I.2.9})$$

Considerando el tiempo en que transcurre el proceso

$$m_i = m_e + \frac{dm_c}{dt} \quad (\text{I.2.10})$$

es decir:

$$m_i - m_e = \frac{dm_c}{dt} \quad (\text{I.2.11})$$

Ecuación de balance de energía.

$$dE = dE_{cr} + \left(U_e + \frac{C_e^2}{2} + gZ_e \right) dm_e - \left(U_i + \frac{C_i^2}{2} + gZ_i \right) dm_i \quad (\text{I.2.12})$$

donde dE es el aumento total de la energía del sistema.

Los parámetros con subíndice e representan la salida del sistema, es decir, el estado final y el subíndice i las condiciones iniciales.

$$dE = \delta Q - \delta W = \delta Q - [\delta Wx + (Pe \cdot v_c \cdot dme - Pi \cdot v_i \cdot dmi) + \delta Wcs] \quad (\text{I.2.13})$$

donde:

δWcs : trabajo realizado por cambio de volumen en la superficie límite.

δWx : trabajo mecánico.

Unificando las expresiones anteriores, derivando con respecto al tiempo y reordenando nos queda:

$$Q - Wx - Wcs = \left(he + \frac{C_e^2}{2} + gZe \right) me - \left(hi + \frac{C_i^2}{2} + gZi \right) mi + \frac{dEc}{dt} \quad (\text{I.2.14})$$

En general si el sistema interacciona con varias fuentes e intercambia con varios flujos de masa:

$$\sum Q_r - W_x - W_{cs} = \sum_{\text{salidas}} \left(he + \frac{C_e^2}{2} + gZe \right) me - \sum_{\text{entradas}} \left(hi + \frac{C_i^2}{2} + gZi \right) mi + \frac{dEcr}{dt} \quad (\text{I.2.15})$$

La expresión anterior representa la ecuación general del balance de energía.

Limitaciones del Primer Principio de la Termodinámica.

- No permite considerar la diferencia cualitativa de las energías térmica y mecánica.
- No establece la dirección espontánea de los procesos termodinámicos.

Segunda Ley de la Termodinámica: El Primer Principio define a la energía interna U como una función de estado y niega la posibilidad de que se verifiquen procesos en los que no se cumpla el Principio de Conservación de la Energía. Las diferencias entre las dos formas de energía, calor y trabajo, proporcionan cierta luz sobre el Segundo Principio.

En un balance de energía, tanto el trabajo como el calor participan como simples términos aditivos, midiéndose con el mismo tipo de unidades, y aunque esto es válido para el balance de energía, la experiencia muestra que hay una diferencia de calidad entre el calor y el trabajo, que se puede observar mediante el siguiente ejemplo: **Nadie ha visto que una piedra que reposa en el suelo de una habitación se enfrie espontáneamente y salte hasta una cierta altura, convirtiendo así la energía calorífica en energía potencial;** este proceso no viene prohibido por las leyes del Primer Principio de la Termodinámica de Conservación de la Energía; el proceso en sí no es imposible, sólo, que la probabilidad de que se produzca es nula.

El trabajo se transforma rápidamente en otras formas de energía, como energía potencial (elevación de un peso), energía cinética (aceleración de una masa), energía eléctrica (generador eléctrico), rozamiento (proceso disipativo que transforma el trabajo en calor), etc., que se pueden realizar con un rendimiento de conversión cercano al 100%; de hecho, el trabajo se transforma por completo en calor, como lo demostraron los experimentos de Joule, pero el calor no se transforma íntegramente en trabajo.

Todos los esfuerzos para diseñar un proceso de conversión continua y completa de calor en trabajo o en energía mecánica o eléctrica, han fallado pese a las mejoras que se han hecho en los aparatos empleados, por lo que el rendimiento de conversión no suele superar el 40%; estos valores tan bajos conducen a la conclusión de que el calor es una forma de energía intrínsecamente menos útil y menos valiosa que una cantidad equivalente de trabajo o de energía mecánica o eléctrica.

Una definición del Segundo Principio sería la siguiente: **Es imposible, mediante un proceso cíclico transformar completamente en trabajo, el calor absorbido por un sistema.** Se sabe que el flujo de calor entre dos cuerpos siempre tiene lugar del cuerpo más caliente al más frío y nunca al contrario; este hecho tiene tal importancia que su concepto puede servir como una manifestación aceptable del Segundo Principio de la Termodinámica, como resultado de la restricción impuesta a la dirección de los procesos reales, por lo que es posible establecer enunciados generales que describan tal restricción y que, por consiguiente, sirvan para expresar el Segundo Principio.

Otra definición del Segundo Principio: **Ningún proceso puede consistir únicamente en la transferencia de calor de un nivel de temperatura dado a otro superior.** Nada se

opone, desde el punto de vista del Primer Principio, a que el cuerpo frío ceda energía al caliente, ya que lo único que el Primer Principio exige es que la energía absorbida por el cuerpo caliente sea igual a la cedida por el cuerpo frío; para subsanar esta anomalía, el Segundo Principio define un sentido a la transformación, siendo ésta sólo posible en el sentido de máxima probabilidad, definiendo una función termodinámica de estado con el nombre de **entropía** que nos va a proporcionar una idea cuantitativa de estas irreversibilidades.

Una tercera definición del Segundo Principio: **Ninguna máquina puede operar en forma tal que su único efecto (en el sistema y en los alrededores) sea la conversión completa del calor absorbido por el sistema en trabajo.** El Segundo Principio de la Termodinámica no prohíbe la generación de trabajo a partir del calor, pero limita la fracción de calor que puede convertirse en trabajo en un proceso cíclico. La conversión parcial de calor en trabajo es la base de la generación comercial de energía. El siguiente paso en el tratamiento del Segundo Principio consiste en desarrollar una expresión cuantitativa del rendimiento para esta conversión.

Entropía (s): El concepto de entropía fue introducido por primera vez por R. J. Clausius a mediados del siglo XIX. Esta propiedad es una medición de la cantidad de restricciones que existen para que un proceso se lleve a cabo y nos determina también la dirección de dicho proceso.

Es importante señalar que la entropía no está definida como una cantidad absoluta S (símbolo de la entropía), sino lo que se puede medir es la diferencia entre la entropía inicial de un sistema S_i y la entropía final del mismo S_f . No tiene sentido hablar de entropía sino en términos de un cambio en las condiciones de un sistema.

La Segunda Ley de la Termodinámica da una definición precisa de la entropía. Esta puede considerarse como una medida de lo próximo o no que se halla un sistema al equilibrio; también puede considerarse como una medida del desorden (espacial y térmico) del sistema.

La Segunda Ley afirma que la entropía, o sea, el desorden, de un sistema aislado nunca puede decrecer. Por tanto, cuando un sistema aislado alcanza una configuración de máxima entropía, ya no puede experimentar cambios: ha alcanzado el equilibrio. La naturaleza parece pues “preferir” el desorden y el caos. Puede demostrarse que el Segundo Principio implica que, si no se realiza trabajo, es imposible transferir calor desde una región de temperatura más baja a una región de temperatura más alta.

La entropía es una propiedad intrínseca del sistema termodinámico relacionada fundamentalmente con parámetros mensurables que la caracterizan.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (I.2.16)$$

donde:

dS : entropía del sistema termodinámico.

δQ : intercambio de energía térmica entre el medio y el sistema.

T: temperatura a la que se registra el intercambio de energía térmica entre el medio y el sistema

La variación entrópica en cualquier sistema y su ambiente considerado conjuntamente es positiva, tendiendo a cero en los procesos reversibles.

$$\text{Proceso irreversible: } \Delta S > 0 \quad (\text{I.2.16})$$

$$\text{Proceso reversible: } \Delta S = 0 \quad (\text{I.2.17})$$

Utilidad para el ingeniero de la Segunda Ley de la Termodinámica.

- Proporciona los medios para medir la calidad de la energía.
- Establece los criterios para determinar el funcionamiento ideal de los equipos de ingeniería.
- Permite determinar la dirección de los procesos.
- Establece los estados de equilibrio final para los procesos espontáneos.

I.3 REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD

¿Qué nos dice la Termodinámica Clásica sobre las transformaciones irreversibles? Sabemos que el Segundo Principio de Termodinámica trata de establecer la relación entre las dos formas de transmitir energía (calor y trabajo), y que el paso de transformar calor en trabajo precisa de compensación pero el inverso no. Tan sólo con el concepto de compensación podemos dividir la totalidad de los procesos en:

- Procesos irreversibles. Una transformación de un sistema pasando de un estado inicial a un estado final es irreversible si el paso del estado final al inicial es imposible sin efectuar ningún cambio a los cuerpos del entorno; esto es, el retorno precisa compensación.
- Procesos reversibles. Análogamente, la transformación anterior será reversible si el paso inverso no implica compensación. Es evidente que toda transformación cuasi-estática es reversible, ya que si en todo momento el sistema se encuentra en estados de equilibrio tanto en el camino de ida como en el de vuelta, y no se modificará el entorno.

¿Por qué estudiar termodinámica irreversible? La respuesta no podría ser más sencilla y concluyente: la mayor parte de los procesos fisicoquímicos habituales son procesos irreversibles, es decir, cualquier proceso espontáneo es irreversible y, como demuestra la experiencia, cualquier proceso espontáneo (y por tanto irreversible) que tenga lugar en un sistema continuará hasta que en el sistema se establezca el equilibrio.

Un sistema en equilibrio termodinámico ha de estar en:

1. Equilibrio mecánico, si no existen fuerzas desequilibradas actuando sobre parte o todo el sistema;
2. Equilibrio térmico, cuando no hay diferencias de temperatura entre partes del sistema o entre el sistema y su entorno; y el entorno.
3. Equilibrio químico, si no tiene lugar ninguna reacción química dentro del sistema ni existe movimiento de componente alguno de una parte del sistema a otra.

Si modificamos alguna variable tal que alejamos el sistema del equilibrio, éste evolucionará hasta alcanzar de nuevo una situación de equilibrio. Este estado de equilibrio puede conseguirse efectuando en él tanto procesos reversibles como irreversibles.

Tipos de irreversibilidad:

- Irreversibilidad mecánica externa isotérmica

Ejemplos de estos procesos son:

1. Agitación irregular de un líquido viscoso en contacto con una fuente.
2. Detención de la rotación o vibración de un líquido en contacto con una fuente.
3. Deformación inelástica de un sólido en contacto con una fuente.
4. Paso de corriente eléctrica por una resistencia en contacto con una fuente.

- Irreversibilidad mecánica externa adiabática

Ejemplos de estos procesos son:

1. Agitación irregular de un líquido viscoso aislado térmicamente.
2. Detención de la rotación o vibración de un líquido aislado térmicamente.
3. Deformación inelástica de un sólido aislado térmicamente.
4. Paso de corriente eléctrica por una resistencia aislada térmicamente.
5. Histéresis magnética de un material aislado térmicamente.

- Irreversibilidad mecánica interna

Ejemplos de esto son:

1. Expansión libre (contra el vacío) de un gas ideal.
2. Gas atravesando un tabique poroso.
 - Chasquido de un alambre tenso después de cortarlo.
 - Desvanecimiento de una película de jabón después de pincharla.

- Irreversibilidad térmica interna y externa

Se trata de procesos en los que se produce una transferencia de calor entre:

1. Un sistema y una fuente,
2. Una fuente caliente y otra más fría a través de un sistema que permanece invariable.
3. Dos partes de un sistema que están a distinta temperatura.

Los dos primeros presentan irreversibilidad externa y el último interna.

- Irreversibilidad química

Como ejemplos podemos citar:

1. Todas las reacciones químicas.
2. Cambios de fase rápidos (como la solidificación de un líquido subenfriado).
3. Difusión de dos gases o de dos líquidos

A pesar de que los procesos reversibles son prácticamente irrealizables, la introducción del concepto de transformaciones reversibles resulta muy útil. La cuestión está en que, en

primer lugar, en una serie de casos los procesos reales pueden ser muy próximos a los reversibles, y, en segundo lugar, el grado de irreversibilidad de un proceso real conviene considerarlo en relación con el proceso reversible hipotético.

Exergía (b): El Primer Principio de la Termodinámica dice que la energía se conserva en cualquier proceso y que no se puede crear ni destruir; la energía que acompaña a un combustible, o a los flujos de materia, etc., se puede localizar y determinar en los productos resultantes, pero el Principio de Conservación de la Energía no aclara otros aspectos relativos a la utilización de los recursos energéticos.

Si se supone que un combustible se quema, el estado final viene determinado por una mezcla de gases procedentes de la combustión, cenizas, aire residual y calor; la energía asociada al sistema permanece constante, pero la mezcla inicial de combustible y aire es mucho más útil y tiene más calidad que la mezcla final de gases calientes, es decir, el combustible siempre se podría utilizar en cualquier dispositivo para generar un trabajo, mientras que los posibles usos de los productos de la combustión serían más restringidos, por lo que la energía útil del sistema al principio del proceso es mucho mayor que la energía útil que tienen los gases al final de la combustión, que se destruye a causa de la naturaleza irreversible del proceso, por lo que la energía útil así definida no se conserva, al contrario que la energía.

Los fundamentos del concepto de exergía aparecen con el Segundo Principio de la Termodinámica y las Leyes del Equilibrio de las transformaciones reales, al existir la posibilidad de poder generar un trabajo cuando dos sistemas en distintos estados térmicos, se ponen en contacto.

Si uno de ellos es un sistema ideal (medio ambiente) y el otro es un sistema cerrado, la exergía es el trabajo teórico máximo que se puede obtener de su mutua interacción hasta alcanzar el estado de equilibrio, dependiendo el valor numérico de la misma de los estados del sistema cerrado considerado y del medio ambiente.

La exergía se puede destruir a causa de las irreversibilidades y también se puede transferir hacia o desde un sistema; el uso eficiente de los recursos energéticos va asociado a la destrucción y pérdida de exergía en los sistemas, siendo el objetivo del análisis exergético el localizar, cuantificar e identificar éstas causas. La exergía es, por lo tanto, el trabajo teórico máximo que se puede obtener cuando el sistema cerrado evoluciona desde un estado inicial dado hasta su estado muerto, interaccionando sólo con el medio ambiente. También se puede definir la exergía como el trabajo teórico mínimo necesario a aportar para conseguir que el sistema cerrado pase desde su estado muerto hasta otro estado prefijado, no pudiendo ser negativa. ***La exergía es, por lo tanto, una medida de la diferencia entre el estado de un sistema cerrado y el estado del medio ambiente.***

En los libros clásicos de Termodinámica se utiliza generalmente la denominación de e para la exergía específica y E la exergía total. Sin embargo, como los textos y artículos sobre Termoeconomía denominan, en su gran mayoría, a la exergía específica como b y a la exergía total como B , utilizaremos esta nomenclatura en el presente texto.

Concepto de Medio Ambiente: Todo sistema evoluciona cuando interactúa con su entorno, por lo que es importante distinguir entre los conceptos de medio ambiente y de entorno. Se define el **entorno** como todo aquello que no estando incluido en el sistema

está en contacto térmico con su superficie de intercambio (medio exterior cercano), mientras que el concepto de **medio ambiente** es mucho más amplio y se aplica a aquella región (medio exterior lejano) en la que sus propiedades intensivas son uniformes y no cambian significativamente como resultado del proceso que se efectúe, pudiéndose considerar a efectos térmicos como un cuerpo negro.

Las irreversibilidades se pueden considerar localizadas en el interior del sistema (irreversibilidades internas) o en su entorno inmediato (irreversibilidades externas). El **medio ambiente** se supone libre de irreversibilidades, y se define como un sistema simple, compresible, de grandes dimensiones, que se mantiene siempre a una presión P_0 y temperatura T_0 uniformes, valores que pueden coincidir, o no, con las condiciones ambientales del entorno. Sus propiedades intensivas no se modifican, pero las extensivas como la energía interna U_a , entropía S_a y volumen V_a , pueden variar como resultado de la interacción con otros sistemas, estando relacionadas por la ecuación:

$$dU_a = T_0 dS_a - P_0 dV_a \quad (\text{I.3.1})$$

Las energías cinética y potencial se evalúan con relación al medio ambiente, pudiéndose considerar que éste siempre se encuentra en reposo con respecto a cualquier otro sistema de referencia, por lo que cualquier modificación en su energía sólo puede ser debida a una variación de su energía interna.

Concepto de Estado Muerto: Si el estado de la materia que constituye el sistema cerrado, es diferente al del medio ambiente, existe la posibilidad de generar un trabajo. Sin embargo, a medida que el sistema va evolucionando hacia el equilibrio con el medio ambiente, dicha posibilidad disminuye, desapareciendo por completo cuando se alcanza el equilibrio termodinámico; a este estado particular del sistema se le denomina **estado muerto**, y en esta situación el sistema cerrado se encuentra en reposo con relación al medio ambiente a la temperatura T_0 y presión P_0 . En el estado muerto, tanto el sistema cerrado como el medio ambiente poseen una cierta energía, pero el valor de su exergía es cero, ya que no es posible que se produzca un cambio espontáneo en el sistema cerrado o en el ambiente por cuanto no pueden existir interacciones entre ellos.

La exergía de un sistema cerrado en un estado dado viene dada por la expresión:

$$\text{Exergia} = (E - U_0) + P_0 (V - V_0) - T_0 (S - S_0) \quad (\text{I.3.2})$$

donde:

$E = U + E_{\text{cinética}} + E_{\text{potencial}}$, es la energía del sistema cerrado

V y S : son el volumen y la entropía del sistema cerrado

U_0, V_0 y S_0 : son los valores de estas propiedades para el sistema cerrado cuando éste se encuentre en su estado muerto

La exergía es el máximo trabajo teórico que se puede realizar cuando el sistema cerrado evoluciona hasta alcanzar el equilibrio con el ambiente, (estado muerto). Como hay que calcular el trabajo máximo que puede desarrollar el conjunto sistema cerrado y medio ambiente, su frontera se localiza de forma que las únicas transferencias de energía que ocurran a través de ella sean en forma de trabajo, lo que asegura que el trabajo desarrollado no queda afectado por una transferencia externa de calor; aunque los volúmenes del sistema cerrado y del medio ambiente pueden cambiar, la frontera del

conjunto (sistema cerrado y medio ambiente) se determina de modo que su volumen permanece constante.

En el tema III analizaremos con mas detalles las importantes consecuencias de este concepto para el análisis de ciclos y transformaciones termodinámicas.

I.4 CICLOS TERMODINAMICOS

Sea un sistema que evoluciona intercambia calor con dos focos térmicos, a las temperaturas, T_1 y T_2 , $T_1 > T_2$, respectivamente. Si llamamos Q_1 y Q_2 a las cantidades de calor absorbidas respectivamente de los focos 1 y 2, según el Primer Principio se cumple que:

$$W = Q_1 + Q_2 \quad (\text{I.4.1})$$

y, por lo tanto, nada se opone a que los dos focos cedan calor al sistema, o que el foco frío ceda calor y el caliente lo reciba.

Los casos posibles tienen que ser siempre compatibles con la producción de un trabajo positivo, $W > 0$, y, por lo tanto, $Q_1 + Q_2 > 0$, en que la máquina funciona como motor.

- a) Si, $Q_1 > 0$, $Q_2 > 0$, ambos focos ceden calor al sistema y, por lo tanto, existe un tercer foco a temperatura superior a la de ambos que, por simple contacto, les cedería las cantidades de calor Q_1 y Q_2 , reduciéndolo así a un sistema monotermo y dado que el trabajo en un ciclo monotermo no puede ser positivo, según el Teorema de Carnot, esta forma de aplicar energía al sistema para producir trabajo positivo, es imposible; esto equivaldría a considerar que el tercer foco térmico está a una temperatura, $T > T_1 > T_2$, cediendo al sistema $Q_1 + Q_2$ calorías (Fig I.4.1).
- b) Si, $Q_1 < 0$, $Q_2 < 0$, siendo: $|Q_2| > |Q_1|$ y $T_1 > T_2$, se llega a la misma conclusión (Fig I.4.2) pues utilizando un foco auxiliar a la temperatura T comprendida entre T_1 y T_2 ; $T_1 > T > T_2$ este foco tomaría, por contacto, la cantidad de calor Q_1 a T_1 y cedería Q_2 a T_2 con lo que la diferencia $(Q_2 - Q_1)$ se convertiría íntegramente en trabajo y volveríamos al ciclo monotermo.
- d) Si, $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$, siendo: $|Q_2| < |Q_1|$; $T_1 > T_2$ (Fig I.4.3) es el único caso posible y es el que siguen las máquinas térmicas directas, pues en ellas se cumple que la diferencia entre el calor absorbido por el sistema Q_1 y el cedido por el sistema al foco frío Q_2 se transforma en trabajo. En este caso no se puede reducir el sistema a otro monotermo ya que si consideramos una temperatura T de la forma, $T_1 > T > T_2$, al ser, $T_1 > T$, no se pueden ceder Q_1 calorías de un tercer foco a $T < T_1$ al foco que está a T_1 por cuanto está más frío que él. Por la misma razón no se pueden ceder Q_2 calorías del foco frío al tercer foco al ser $T > T_2$.

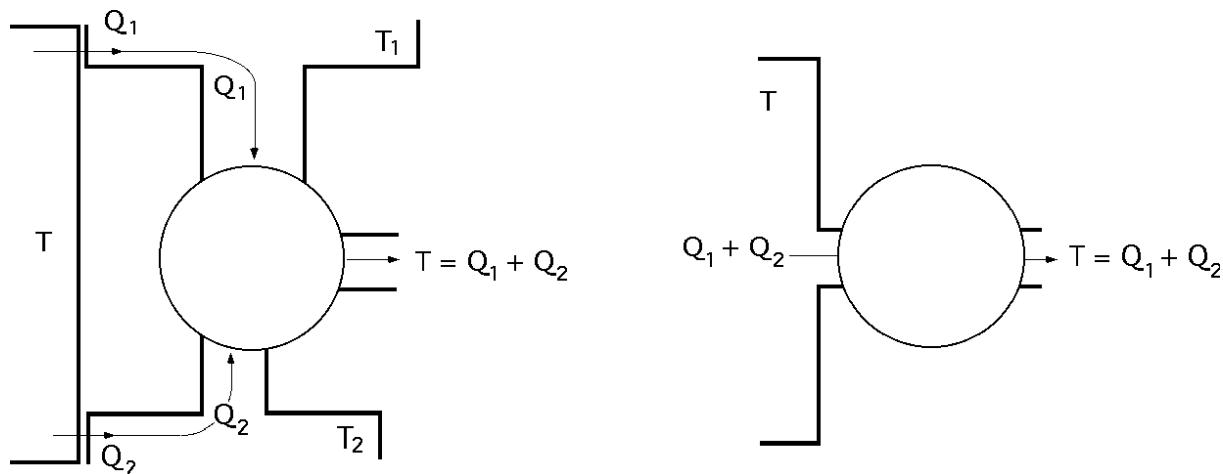


Figura I.4.1- Transformación con dos fuentes térmicas que se reduce a una monoterma

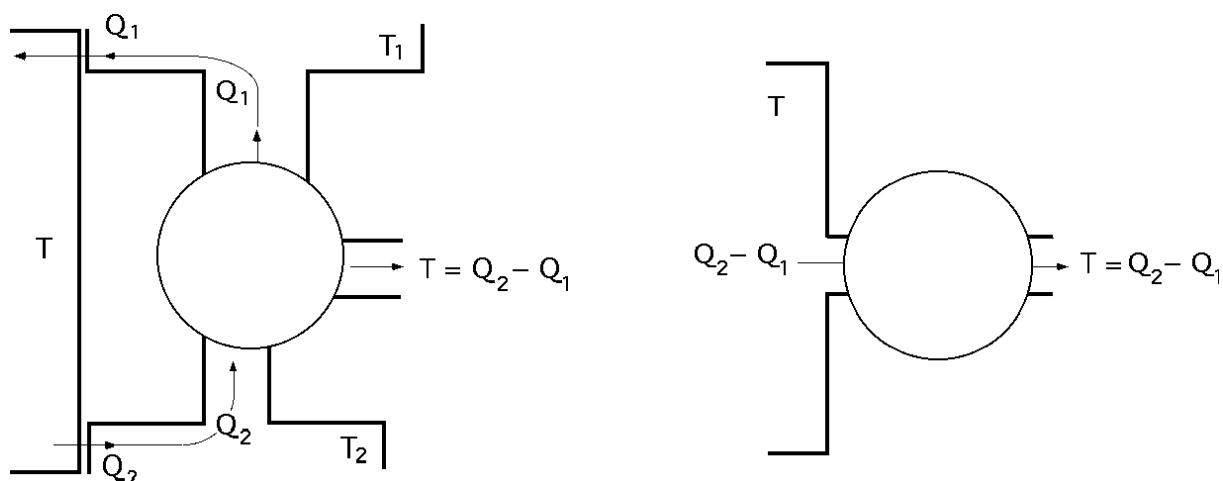


Figura I.4.2- Transformación con dos fuentes térmicas que se reduce a una monoterma

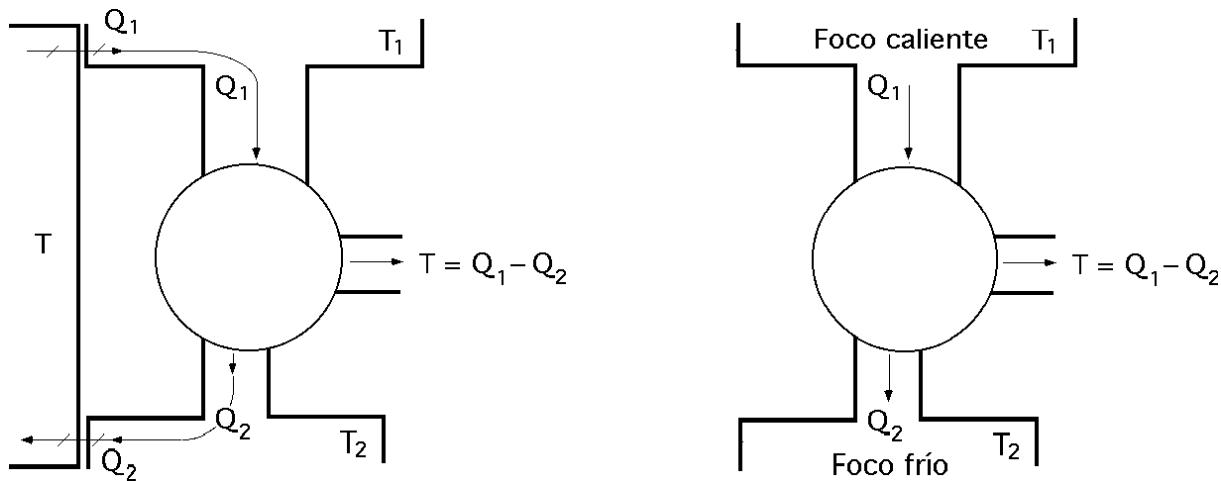


Figura I.4.3- Esquema de máquina térmica

Ciclo de Carnot: En el ciclo de Carnot, el sistema que evoluciona realiza intercambios de calor con dos focos a temperaturas T_1 y T_2 según el ciclo que se indica en la Figura I.4.4, compuesto por dos isotermas y dos adiabáticas.

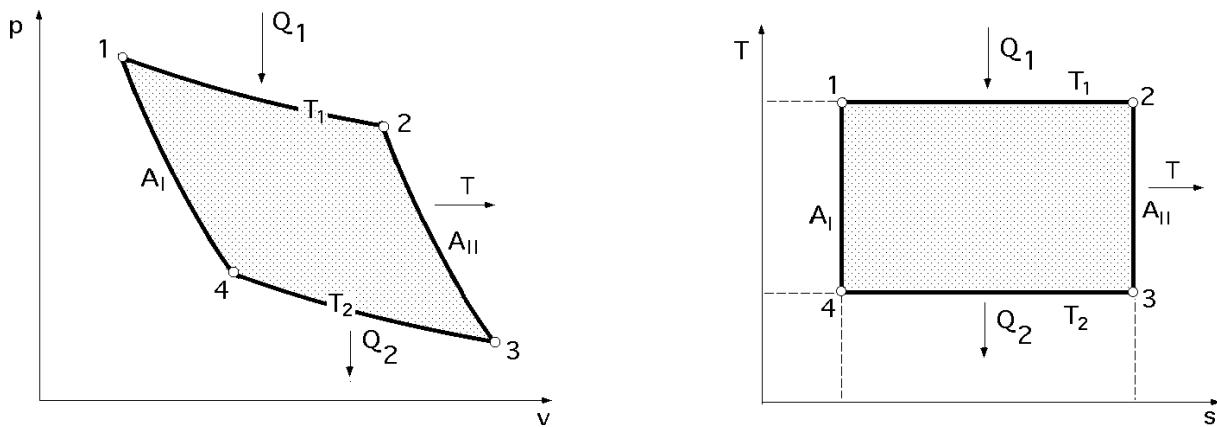


Figura I.4.4- Ciclo de Carnot en los diagramas (p,v) y (T,s)

El trabajo neto W viene dado por el área (12341)

El balance de calor viene dado por $Q_1 - Q_2$

Como los estados inicial y final del ciclo son los mismos, la variación de energía interna es nula y aplicando el Primer Principio se tiene:

$$\Delta U = Q - W = 0 \rightarrow Q = W ; W = Q_1 - Q_2 \quad (\text{I.4.2})$$

El rendimiento térmico del ciclo viene dado por:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (\text{I.4.3})$$

Aplicando las transformaciones correspondientes y sustituyendo en la expresión del rendimiento se encuentra:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{I.4.4})$$

que depende exclusivamente de la temperatura absoluta de los dos focos.

Ninguna máquina operando entre dos temperaturas determinadas posee un rendimiento superior al de una máquina de Carnot que funcione entre las mismas temperaturas.

TEMA II: EVALUACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

II.1 INTRODUCCIÓN

Para poder concretar cualquier proyecto de ingeniería es imprescindible conocer las propiedades de los materiales involucrados en el mismo. Así como no se puede pensar en construir un edificio si se desconocen las propiedades del acero y del hormigón, un médico no puede trabajar desconociendo anatomía o un agrónomo desconociendo las propiedades del suelo, para el ingeniero es necesario conocer las propiedades de las sustancias con las que trabaja.

Un problema típico entre aquellos que se tratan en Termodinámica consiste en calcular un conjunto de propiedades de un sistema a partir de otro conjunto de propiedades. La Termodinámica se ocupa de estudiar procesos y propiedades macroscópicas de la materia y no contiene ninguna teoría de la materia, lo cual concierne más directamente a los fenómenos de transporte. Por lo tanto no nos dice nada acerca de la estructura de la materia.

Como las variables con las cuales se trabaja son siempre macroscópicas, no es posible obtener de la Termodinámica la información de escala microscópica acerca del sistema, ya sea en lo referente a su estructura como a sus procesos internos. Si bien ésta es una limitación, en compensación significa que la Termodinámica tiene gran generalidad. El hecho de evitar deliberadamente toda referencia a la estructura de la materia confiere a la Termodinámica Clásica una austereza que a primera vista puede parecer poco agradable. Pero este enfoque tiene la virtud de poner en evidencia precisamente aquellas partes de una teoría física que no dependen de teorías particulares de la materia. Por esto la Termodinámica tiene un aspecto muy práctico, puesto que se la puede aplicar con toda confianza a sistemas que son demasiado complicados para ser analizados mediante otras teorías. La Termodinámica Estadística relaciona las propiedades a escala microscópica del sistema con propiedades macroscópicas que estudia la Termodinámica Clásica.

Las propiedades termodinámicas de cualquier sustancia dependen de la naturaleza de las moléculas de la misma o de los enlaces entre sus átomos. Por lo tanto la generalización de las propiedades de los fluidos en un cuerpo teórico que permita explicarlas totalmente requiere una comprensión total del comportamiento de las moléculas. Por desgracia, esta comprensión todavía no está a nuestro alcance. Las herramientas teóricas que están disponibles para la estimación de propiedades son de tipo racional (basadas en leyes termodinámicas y en la teoría cinética del comportamiento de las moléculas) y de tipo empírico (basadas en la correlación de datos experimentales por medios matemáticos), o de tipo mixto, es decir que combinan ambas clases.

Las correlaciones completamente empíricas son a menudo muy útiles, pero se debe tratar de evitar su empleo fuera del rango de variables empleado para su deducción. En general, cuanto más sólida sea la base teórica de una correlación, más confiable resulta, particularmente cuando ha sido extensamente probada comparando sus resultados con la realidad. No obstante, en los casos en que la base teórica no es sólida, siempre que sea posible es preferible basarse en datos experimentales, cuidando de no extender la aplicación de la técnica más allá del campo para el cual es válida.

En la actualidad existen numerosas bases de datos y herramientas computacionales que permiten estimar las propiedades termodinámicas de innumerables sustancias empleadas en los sistemas energéticos. Como el objetivo fundamental de este curso está enfocado hacia la aplicación de los métodos de análisis termoeconómicos prestaremos especial atención al caso de la propiedad exergía.

II.2 GASES Y FLUIDOS REALES

En el tema anterior estudiamos las consecuencias de la Primera y Segunda Ley y los métodos analíticos para aplicar la Termodinámica a sistemas físicos. Ahora usaremos esos métodos para estudiar aplicaciones que comprenden el cálculo de un conjunto de propiedades en función de otro conjunto. Estudiaremos la ecuación de estado de un gas real y mostraremos como usarla para predecir un conjunto de propiedades de una sustancia a partir de otras propiedades conocidas. De esta forma ilustraremos un aspecto de la Termodinámica: el empleo de las relaciones entre las variables de estado que resultan de consecuencia de la Primera y la Segunda Ley para calcular un conjunto de propiedades del sistema a partir de otras propiedades que se han medido.

II.2.1 La ecuación de estado de un gas real

La Fig. II.2.1 representa en forma cualitativa la ecuación de estado empírica de un gas real, por medio de curvas isotermas de presión vs. volumen. En ella se aprecian varias características comunes a todos los gases.

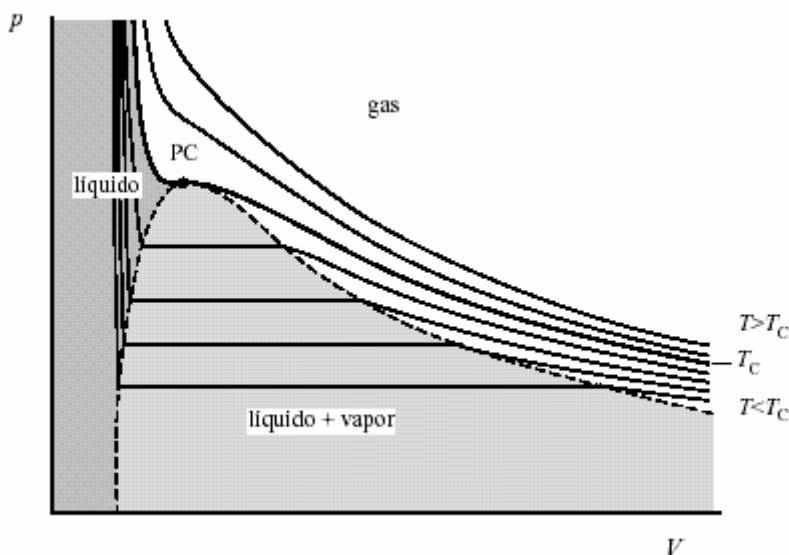


Fig. II.2.1 Representación esquemática de la ecuación de estado de un gas real.

1. Para volúmenes molares grandes el comportamiento del gas se aproxima al de un gas ideal y las isotermas se aproximan a las hipérbolas equiláteras $pV = nRT = \text{cte}$.
2. Hay una temperatura T_c , llamada *temperatura crítica*, por encima de la cual el gas no se puede licuar (aunque se puede solidificar a presiones muy grandes). Por debajo de T_c el gas se puede licuar si la presión es suficientemente grande.

Cuando un gas se encuentra a una temperatura inferior a T_c es frecuente hablar de *vapor*.

3. En la región marcada líquido + vapor, ambas fases están presentes y el volumen del sistema puede variar sin que cambie la presión. Esa presión, que en la región de coexistencia depende sólo de la temperatura, se denomina *presión de vapor*. La línea de trazos indica los límites de la región de coexistencia. Los puntos de la parte izquierda de esa línea dan los volúmenes del líquido saturado, los de la parte derecha los volúmenes del vapor saturado. Cuando el volumen decrece más allá del que corresponde al líquido saturado, la presión sube muy rápidamente, puesto que los líquidos son mucho menos compresibles que los vapores.
4. La isoterma crítica toca la región de coexistencia líquido-vapor en un punto llamado *punto crítico* (PC en la Fig. II.2.1). En el punto crítico los volúmenes del líquido saturado y del vapor saturado coinciden y las dos fases son indistinguibles. El volumen y la presión correspondientes al punto crítico se denominan *volumen crítico* V_c y *presión crítica* p_c , respectivamente.

En general, la ecuación de estado de una sustancia real no se puede expresar en términos de funciones conocidas. Tampoco existen funciones sencillas que representen con suficiente precisión las propiedades de un fluido en *todo* su intervalo de existencia. Sin embargo, hay muchas ecuaciones que representan bien el comportamiento cuantitativo en ciertas regiones limitadas de presión y temperatura, o que representan *cualitativamente* el comportamiento en regiones grandes. Mencionaremos dos de entre las más importantes de esas ecuaciones.

Es bueno aclarar que estas cuestiones no son relevantes en lo que hace a la Termodinámica en sí. Todo lo que necesitamos es un conjunto correcto de valores de p , V y T . El hecho de tener una expresión analítica solamente facilita los cálculos.

II.2.2 La ecuación de Van der Waals

Esta ecuación de estado fue propuesta en 1873 por Johannes D. van der Waals en su Tesis Doctoral para describir los estados líquido y gaseoso de la materia. Su forma es la siguiente:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (\text{II.2.1})$$

En esta expresión a y b son constantes para cada gas. Su significado físico es que b representa una corrección al volumen del gas debida al volumen finito de las moléculas, y a es una corrección a la presión debida a las fuerzas atractivas entre las moléculas. En realidad esto es cierto, pero sólo en forma aproximada. La ecuación de Van der Waals es importante porque reproduce muy bien el comportamiento cualitativo de los gases reales, y que se sepa, no predice comportamientos físicamente absurdos. Sin embargo no es muy exacta cuantitativamente, y para una elección dada de a y b se puede usar sólo sobre una región muy limitada del diagrama p - V .

En la Fig. II.2.2 vemos algunas isotermas de la ecuación II.2.1 y se observa que la ecuación de Van der Waals imita bastante bien el comportamiento de un gas real excepto por las oscilaciones en la región de coexistencia. Pero esta característica tiene su remedio y cierta correlación con el comportamiento de los gases reales. También es fácil ver por inspección de la expresión II.2.1 que la ecuación de Van der Waals se aproxima a la ecuación de los gases ideales a volúmenes grandes, como debe ser.

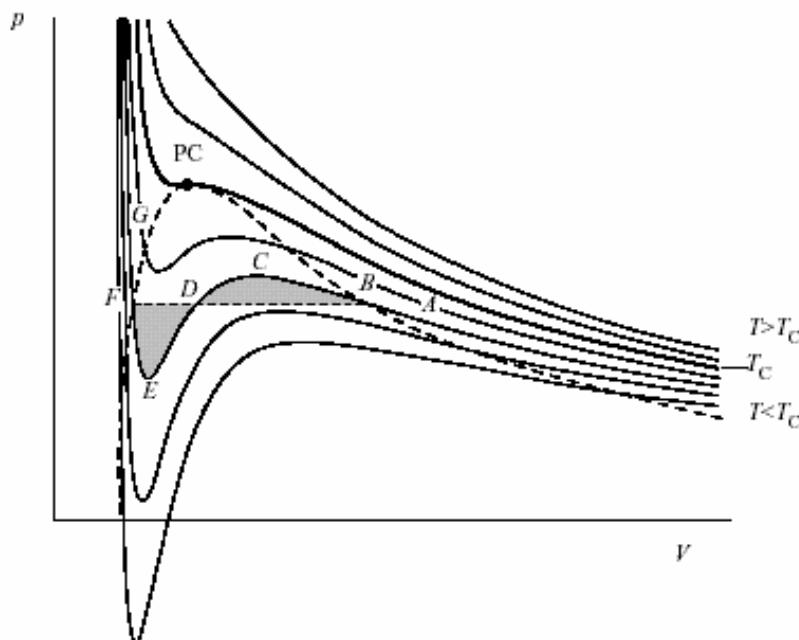


Fig. II.2.2 Representación esquemática de la ecuación de estado de van der Waals y de la construcción de Maxwell.

Las oscilaciones de las isotermas de Van der Waals son una característica interesante. Para que esta parte concuerde con el comportamiento que se observa en la Fig. II.2.1 se la debe reemplazar por una línea horizontal, pero la cuestión es por dónde trazar esa línea. Al respecto, Maxwell sugirió que la línea se debe trazar de manera que el área del lazo $BCDB$ debe ser igual a la del lazo $DEFD$. Si así no fuera, argumentó, se podría construir un motor que operara a lo largo del ciclo $BCDEFB$, y ese motor violaría la Segunda Ley, pues produciría trabajo neto extrayendo calor de una única fuente térmica a la temperatura de la isoterna. El argumento es cuestionable, pero de todos modos la ecuación de van der Waals complementada con la construcción de Maxwell reproduce todas las características cualitativas del equilibrio de los fluidos reales.

Además, los tramos BC y FE de las isotermas de Van der Waals también corresponden a condiciones que se pueden observar experimentalmente.

A medida que consideramos temperaturas más elevadas, la parte oscillatoria de la isoterna se hace más angosta y la amplitud de la oscilación decrece, de manera que los puntos correspondientes a C , D , E se aproximan entre sí. Finalmente se llega a una temperatura para la cual la pendiente de la isoterna no se hace nunca positiva, pero se anula en un punto, que es un punto de inflexión horizontal de la curva. Ese punto es el *punto crítico*.

II.2.3 La ecuación de estado virial

Esta es una ecuación muy importante, que se escribe en la forma de una serie infinita:

$$p \tilde{V} = RT \left(1 + \frac{B}{\tilde{V}} + \frac{C}{\tilde{V}^2} + \dots \right) \quad (\text{II.2.2})$$

(donde con \sim indicamos cantidades molares).

Los coeficientes B, C, \dots se denominan *coeficientes viriales* y dependen sólo de T . Otra forma de la ecuación virial, de uso frecuente es:

$$p \tilde{V} = RT + B' p + C' p^2 + \dots \quad (\text{II.2.3})$$

donde los coeficientes B', C', \dots también dependen sólo de la temperatura. Siempre que tratemos las expresiones II.2.2 y II.2.3 como series infinitas (y no polinomios) se puede demostrar que hay una relación bien definida entre sus coeficientes:

$$B = B' , \quad C = B'^2 + RT C' , \quad etc \quad (\text{II.2.4})$$

Aunque a primera vista parecería que la ecuación virial no es más que un ejemplo del método usual de representar funciones complicadas mediante series infinitas, es mucho más que eso, pues tiene una firme base teórica y cada coeficiente virial tiene una interpretación física bien definida en términos de las interacciones entre las moléculas del gas.

En la práctica, no se puede usar la serie completa porque solamente se conocen un número finito de valores experimentales, y porque es muy difícil calcular teóricamente los coeficientes viriales más elevados. Por ese motivo se usan sólo pocos términos de la serie, y ésta se emplea únicamente para presiones y densidades moderadas, donde converge rápidamente. Insistimos sin embargo que todo esto es irrelevante a los fines de la Termodinámica.

Además de las ecuaciones de estado mencionadas, se han propuesto muchas otras, algunas de las cuales pueden ser más útiles en determinadas circunstancias para representar datos empíricos. Pero las que hemos considerado tienen cierta importancia fuera del ámbito termodinámico: la ecuación virial porque se funda en la teoría molecular de la materia, y la ecuación de van der Waals porque pese a su sencillez describe correctamente el comportamiento cualitativo de los fluidos.

II.2.4 Capacidades caloríficas de un gas real

Experimentalmente se puede comprobar que el calor específico correspondiente a las diversas transformaciones que puede experimentar un sistema varía desde el valor 0 que corresponde a una transformación adiabática, hasta el valor ∞ que corresponde a una transformación isotermia.

Los calores específicos a presión y volumen constante se definen como:

$$\text{A presión constante, } C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \quad (\text{II.2.5})$$

$$\text{A volumen constante, } C_v = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v \quad (\text{II.2.6})$$

Las propiedades C_p y C_v se conocen como calores específicos ya que bajo ciertas condiciones especiales relacionan el cambio de temperatura en un sistema con la cantidad de energía añadida por transferencia de calor. La diferencia entre los valores de C_p y C_v para un mismo gas, en el supuesto de que se desee incrementar su temperatura en dT , estriba en que para C_p , una parte del calor puesto en juego se transforma en trabajo de dilatación, mientras que para C_v se aprovecha íntegramente en aumentar su temperatura.

Para el análisis de estas propiedades en un gas real usaremos la ecuación de Van der Waals. Recordemos que para un gas ideal tanto C_p como C_v dependen sólo de la temperatura. Estudiaremos primero el caso de C_v . Partiendo de la definición en derivadas parciales y sustituyendo convenientemente la ecuación de Van der Waals se obtiene que C_v es función sólo de la temperatura, igual que para un gas ideal.

Sin embargo, la situación es muy diferente para C_p . Utilizando similar procedimiento se obtiene una expresión complicada que evidencia como para un gas de Van der Waals, C_p depende del volumen (o la presión), además de depender de la temperatura.

II.2.5 Coeficiente de Joule-Thomson

La expansión no restringida de un gas se conoce con el nombre de expansión libre. En estas condiciones no se realiza ningún trabajo y, bajo condiciones adiabáticas, no se intercambia calor. La expansión libre en un proceso abierto o sea, en una corriente fluida, se denomina estrangulamiento y el fenómeno de variación de la temperatura de los gases y líquidos en la estrangulación adiabática recibe el nombre de efecto Joule-Thomson. Este proceso se utiliza industrialmente en el enfriamiento y licuefacción de los gases.

El coeficiente de Joule Thomson se define como:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (\text{II.2.7})$$

Para el análisis del caso del gas real utilizaremos la ecuación de estado virial y la expresión siguiente obtenida de las relaciones de Maxwell:

$$\mu \tilde{c}_p = T \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p - \tilde{v} \quad (\text{II.2.8})$$

y sustituyendo convenientemente se obtiene:

$$\mu \tilde{c}_p = - \left(B' - T \frac{dB}{dT} \right) - p \left(C' - T \frac{dC}{dT} \right) + \dots \quad (\text{II.2.9})$$

El coeficiente de Joule-Thomson puede ser tanto positivo como negativo, según sean los valores de $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ y v .

Para un gas ideal es nulo, pero para todo gas real depende en general de la temperatura y la presión. Para una presión dada, el valor para el cual μ cambia de signo se denomina el *punto de inversión* de Joule-Thomson. El límite de presión nula del punto de inversión se denomina *temperatura de inversión de Joule-Thomson*.

Si representamos en un diagrama $T - p$ a los puntos de inversión se obtiene la *curva de inversión* (ver Fig. II.2.3). Por supuesto, la ecuación II.2.9 sólo describe la parte superior, de presiones bajas, de la curva de inversión. Si se quiere describir el comportamiento de los gases reales a presiones altas es necesario incluir más coeficientes viriales. La región donde $\mu > 0$ es aquella en la cual la temperatura del gas disminuye en una expansión de Joule-Thomson.

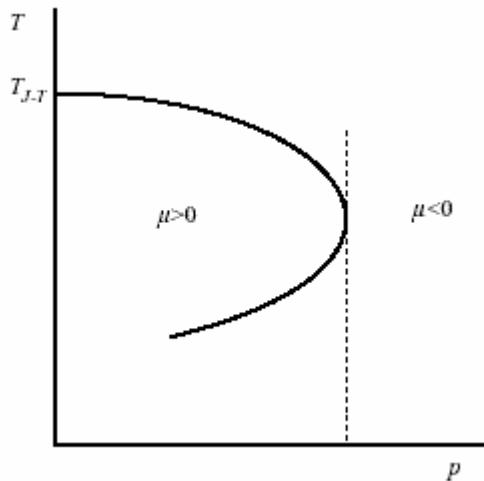


Fig. II.2.3 Curva de inversión de Joule-Thomson para un gas real.

Por encima de la temperatura de inversión T_{J-T} el gas no se puede enfriar mediante una expansión de esta clase (algunos valores de T_{J-T} son 621 K para nitrógeno y 202 K para hidrógeno). Observando la figura se ve también que hay una presión máxima por encima de la cual no puede haber enfriamiento de Joule-Thomson, sea cual fuere la temperatura. Esta presión se indica con una línea de puntos en la figura, y es de unas 380 atm para nitrógeno y 164 atm para hidrógeno. A medida que se reduce la presión de un gas real su comportamiento se approxima a la idealidad, o sea

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p v) = RT \quad (\text{II.2.10})$$

como se puede ver, por ejemplo, de la ecuación II.2.3. Si queremos información acerca del segundo coeficiente virial B a partir de medidas de $p - V - T$ debemos entonces

trabajar a presiones moderadamente altas para que la desviación desde la idealidad en la que estamos interesados sea suficientemente grande y la podamos medir con precisión. La situación es completamente diferente en cuanto al coeficiente de Joule-Thomson.

De la ecuación II.2.9 vemos que:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (\mu \tilde{c}_p) = - \left(B' - T \frac{dB'}{dT} \right) \quad (\text{II.2.11})$$

de manera que hay efecto Joule-Thomson aún en el límite de presiones muy bajas, donde el comportamiento del gas es de otras formas ideal. Además, el coeficiente de Joule-Thomson da información directa acerca del segundo coeficiente virial. En cambio, para conseguir dicha información por medio de mediciones de p - V - T hay que determinar pequeñas diferencias entre cantidades del mismo orden de magnitud como (pV) y (RT) , lo que hace difícil obtener resultados precisos.

Por este motivo el coeficiente de Joule-Thomson es muy importante para el estudio de los coeficientes viriales.

Los ejemplos precedentes muestran que las propiedades termodinámicas de un fluido simple se pueden determinar si se conoce la ecuación de estado y una de las capacidades caloríficas como función de la temperatura.

II.2.6 La energía libre o función de Helmholtz

La *energía libre* (también llamada *función de Helmholtz*) es una función de estado que se utiliza en problemas en que T y V son las variables naturales. Se define como:

$$F = U - TS \quad (\text{II.2.12})$$

y en términos diferenciales como:

$$dF = -S dT - p dV \quad (\text{II.2.13})$$

que muestra que las variables independientes explícitas de la función de Helmholtz son T y V . Esta función es especialmente útil para estudiar procesos a volumen constante o a temperatura constante. Para procesos isotérmicos $dF = -p dV$ de modo que la variación de la función de Helmholtz es igual al trabajo reversible. Por este motivo también se la llama *función trabajo* y en algunos textos se la designa con el símbolo A (del alemán “Arbeit”, que significa trabajo).

II.2.7 La función de Gibbs

La *función de Gibbs* es una función de estado que se utiliza en problemas en que T y p son las variables naturales. Se define como:

$$G = U + pV - TS = H - TS \quad (\text{II.2.14})$$

La ecuación diferencial para la función de Gibbs se deduce de manera análoga al caso de la función de Helmholtz y resulta:

$$dG = -S dT + V dp \quad (\text{II.2.15})$$

Puesto que las variables independientes que figuran en la ecuación anterior son T y p , la función de Gibbs es de utilidad para estudiar procesos isotérmicos y/o isobáricos.

II.2.8 Potencial químico de una sustancia pura

El potencial químico de una sustancia pura es igual a su función de Gibbs molar. Puesto que para una sustancia pura se cumple la ecuación II.2.15 se tiene:

$$d\mu = -\tilde{s} dT + \tilde{v} dp \quad (\text{II.2.16})$$

Si ahora mantenemos T constante e integramos, obtenemos:

$$\mu = \int \tilde{v} dp + \mu_0(T) \quad (\text{II.2.17})$$

donde $\mu_0(T)$ es una constante de integración que depende de la temperatura. Si conocemos la ecuación de estado, la integral en la ecuación anterior se puede calcular.

Por ejemplo, para un gas ideal $\tilde{v} = \frac{RT}{p}$ y por lo tanto:

$$\mu = RT \ln p + \mu_0(T) \quad (\text{II.2.18})$$

El valor de $\mu_0(T)$ depende de nuestras elecciones del estado de referencia y de las unidades de la presión, pero de cualquier manera es una función únicamente de la temperatura.

II.2.9 Fugacidad

Puesto que la forma de la ecuación anterior es muy útil, frecuentemente se la mantiene para gases reales. Con este fin se define una magnitud f , denominada *fugacidad*, mediante la ecuación:

$$\mu = RT \ln f + \mu_0(T) \quad (\text{II.2.19})$$

La fugacidad se mide en las mismas unidades que la presión, y la constante $\mu_0(T)$ se elige de modo que cuando $p \rightarrow 0$ (y el gas tiende a la idealidad), la fugacidad tiende a la presión, es decir:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (\text{II.2.20})$$

Si la sustancia es incompresible se puede también integrar la ecuación y se obtiene:

$$\mu = \tilde{v} p + \mu_0(T) \quad (\text{II.2.21})$$

II.3 FLUIDOS CONDENSABLES

La necesidad de los fluidos condensables en general y de los vapores en particular para su utilización industrial, tanto en procesos de calentamiento como de refrigeración, hacen aconsejable su estudio termodinámico.

Como hemos analizado en el epígrafe anterior para un gas ideal en el diagrama (p,v) las isotermas son hipérbolas equiláteras y obedecen a la ecuación, $pV = \text{Cte}$, mientras que para un vapor en el cambio de estado la línea que representa la transformación isotérmica dentro de la campana de Andrews es una recta, que coincide con la línea representativa de la presión dada por un tramo horizontal.

Si por ejemplo se trata del paso de líquido a vapor, la parte de isoterma correspondiente al estado líquido es prácticamente vertical, mientras que la isoterma que se corresponde con el estado de vapor, tiende a ser una hipérbola equilátera, sobre todo, en la región correspondiente a grandes volúmenes y bajas presiones.

Para temperaturas crecientes, el tramo de la fase líquido-vapor se va estrechando cada vez más, hasta llegar a un punto C, punto crítico, en el que el paso de líquido a vapor se hace sin zona de transición.

Dado que existen Tablas y Diagramas de los diferentes fluidos condensables, lo normal es recurrir a ellos para la toma de datos y representación de las distintas transformaciones.

II.4 ENTALPIA

Un elemento fundamental al desarrollar balances de energía es la evaluación de las formas de energía acumulable, principalmente la entalpía, y para lograr esto debe tenerse información de las propiedades del sistema relacionadas con su contenido energético. Es muy cómodo para estos estudios dividir los procesos de acuerdo a la ocurrencia o no de reacciones químicas.

Procesos sin reacción: Haciendo un análisis de los procesos donde no ocurren reacciones químicas, estos se pueden simplificar en dos grandes grupos: los de calentamiento o enfriamiento y aquellos en los que ocurren cambios de fase.

- Calentamiento o enfriamiento:

$$\Delta h = \int C_p dt \quad (\text{II.4.1})$$

en el rango de temperaturas del proceso. Para evaluar esta expresión debe conocerse por alguna vía el valor de la capacidad calorífica y tener presente los siguientes elementos:

- C_p es una función de la temperatura, pero para rangos de temperatura no muy amplios, puede utilizarse un valor constante, lo que simplifica el cálculo.
- Para mezclas se puede utilizar la expresión:

$$(C_p)_{MEZCLA} \sum_{i=1}^n y_i (C_p)_i \quad (\text{II.4.2})$$

En ocasiones el valor del C_p aparece de forma relativa al de un compuesto más conocido como el agua y se denomina calor específico (C_e)

$$(C_e)_i = \frac{(C_p)_i}{(C_p)_{agua}} \quad (\text{II.4.3})$$

- Cambios de fase: Se evalúa en función del calor latente, o sea, el necesario para que ocurra el cambio:

$$\Delta H = m \lambda \quad (\text{II.4.4})$$

Procesos con reacción: La evaluación de la entalpía se hace, apoyándose en las Leyes de la Termoquímica y a partir de los calores reportados para reacciones de formación (ΔH_f) y combustión (ΔH_c) de un mol de compuesto en condiciones de referencia, es decir, presión atmosférica y temperatura de 25 °C.

El procedimiento se basa en seguir un camino termodinámico desde las condiciones de entrada al reactor hasta las condiciones de salida, pasando por las condiciones de referencia, justificado en carácter de función de estado de la entalpía. Para el caso de la combustión es común trabajar con la potencia calorífica del combustible, que no es más que el inverso de su calor de combustión.

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{REACCIONANTES} + \sum \Delta H (25^\circ C) + \sum \Delta H_{PRODUCTOS} \quad (\text{II.4.5})$$

Observe que los términos correspondientes a reaccionantes y productos, son puramente físicos y se resuelven en función de las capacidades caloríficas y calores latentes. Una evaluación completa de estos términos debe estar precedida de un balance de masa en el sistema reaccionante.

II.5 EXERGIA

A partir de las definiciones generales de esta propiedad discutidas en el Tema I profundizaremos a continuación en algunos aspectos relacionados con esta propiedad necesarios para la determinación de esta propiedad.

Medio ambiente: Se caracteriza fundamentalmente porque sus parámetros no dependen de los parámetros del sistema y todos sus componentes deben encontrarse en relativo equilibrio termodinámico. Ejemplos de medio ambiente son: la atmósfera, la litosfera, el agua de mar, espacio cósmico. Generalmente al medio lo caracterizan tres parámetros: temperatura, presión y composición química.

El medio ambiente interacciona con un sistema de las tres formas siguientes:

- **Calorífica:** Su enorme capacidad calorífica le posibilita intercambiar calor sin variar la temperatura. Por tener un calor específico muy alto su interacción con el medio no implica cambios de temperatura. Intercambia energía térmica en calidad de fuente o sumidero.
- **Mecánica.** Como reservorio de energía mecánica de trabajo no utilizable representa un almacén de trabajo no utilizable. El trabajo realizado por una variación de volumen en un sistema inmerso en el medio ambiente a $p = p_o$ será igual a $p_o \cdot \Delta V$ al expandirse cuasiestáticamente. Los sistemas termodinámicos inmersos en atmósfera medio ambiental dan un trabajo al expandirse cuasiestáticamente en ella y recuperan este trabajo al volver cuasiestáticamente al volumen inicial. Este trabajo no es técnicamente útil.
- **Química.** Como reservorio de materia de una sustancia con bajo potencial químico. Esta interacción tiene lugar siempre que un sistema abierto libera masa al medio ambiente o toma masa del medio ambiente.

Equilibrio: Se consideran dos tipos de equilibrio:

1. El Estado Ambiental

- Es un estado de equilibrio restringido, la sustancia es restringida a una barrera para impedir el intercambio de masa.
- Implica que entre el sistema y el medio ambiente existen condiciones de equilibrio mecánico y térmico.
- Las sustancias del sistema están contenidas por una barrera física que impide el intercambio de materia entre el sistema y el medio ambiente, no existe equilibrio químico entre sistema y medio ambiente.

2. El Estado Muerto.

- Es un estado de equilibrio total.
- Implica que entre el sistema y el medio ambiente existen condiciones de equilibrio mecánico, térmico y químico.
- El sistema no puede sufrir ningún cambio de estado al interactuar con el medio ambiente.

II.5.1 Tipos y componentes de la exergía

Exergía Física: Es el trabajo máximo que puede obtenerse al pasar el flujo estacionario en un sistema abierto del estado inicial al estado medio ambiental sólo con procesos físicos que involucran interacciones térmicas entre el flujo estacionario y el medio ambiente.

$$b_{física} = (h_1 - T_o s_1) - (h_o - T_o s_o) \quad (\text{II.5.1})$$

donde el primer término representa el estado inicial y el segundo término el estado

ambiental.

Si definimos:

$$\beta = (h - T_o s) \quad (\text{II.5.2})$$

La exergía física es la diferencia entre el coeficiente β en el estado dado y el estado ambiental.

La exergía física se puede dividir en dos componentes:

Primer componente: Un proceso reversible a presión constante donde el sistema pasa del estado inicial P_1, T_1 al estado i dado por P_i, T_o . En este proceso se libera energía en el proceso de enfriamiento de T_1 a T_o . Esta componente se designa como $b^{\Delta T}$ y se denomina *componente térmica* de la exergía física y se calcula:

$$b^{\Delta T} = (h_i - T_o s_i) - (h_i - T_o s_i) \quad (\text{II.5.3})$$

Este término no se puede confundir con la exergía térmica ya que está asociada con la transferencia de calor para la superficie de control.

Segunda componente: Un proceso reversible a T_o constante desde el estado i dado por P_1, T_o hasta el estado ambiental dado por P_o, T_o . Se libera energía de presión en la expansión de P_1 a P_o . Esta componente se llama *componente de presión* de la exergía física y tiene una magnitud:

$$b^{\Delta p} = (h_i - T_o s_i) - (h_o - T_o s_o) \quad (\text{II.5.4})$$

La exergía física puede expresarse como la suma de sus componentes térmica y de presión.

Exergía Química: La exergía química se define como el trabajo máximo que puede obtenerse al pasar el flujo estacionario de un sistema abierto del estado ambiental al estado muerto solo con transformaciones químicas entre el flujo estacionario y el medio ambiente.

La exergía química coincide con la disminución de la función de Gibbs en el valor y como estado coincide con el cambio del estado ambiental al estado muerto, de ahí resulta finalmente que:

$$b_o = (h_r^o - T_o s_r^o) - (h_p^o - T_o s_p^o) \quad (\text{II.5.5})$$

El primer término de la expresión anterior representa el estado ambiental y el segundo término el estado muerto.

Exergía en sistemas cerrados: La exergía física de un sistema cerrado se expresa como:

$$b_{sc} = (u + p_o v - T_o s) - (u_o + p_o v_o - T_o s_o) \quad (\text{II.5.6})$$

Exergía de la sustancia en volumen (b_v): Se refiere a una sustancia idealmente no penetrable pero libremente deformable. Se determina como el máximo trabajo que puede ser obtenido de la interacción de esta sustancia con el medio hasta el establecimiento del equilibrio térmico y de presión.

Esta expresión caracteriza la exergía de una sustancia o una mezcla de diferentes componentes que se encuentran en un volumen cerrado y en desequilibrio térmico y mecánico (de presión) con el medio.

$$b_v = (u - T_o s) + (p_o v) - c \quad (\text{II.5.7})$$

donde:

$$c = (u_0 - T_o s_0) + p_o v_o$$

u , u₀ - energía interna de la sustancia y el medio.

T₀ - temperatura del medio.

s , s₀ - Entropía de la sustancia y el medio.

v , v₀ - volumen específico de la sustancia y el medio.

p , p₀ - presión de la sustancia y el medio.

c - constante.

Exergía de la sustancia en flujo (b): Se determina como el máximo trabajo que puede ser obtenido de la interacción de un flujo de sustancia con el medio hasta el establecimiento del equilibrio térmico, de presión y químico. Regularmente se nombra exergía del flujo. Esta expresión caracteriza la exergía de un flujo estacionario de sustancia de trabajo que se encuentra en desequilibrio térmico y mecánico con el medio.

$$b = (h - h_o) - T_o (s - s_o) \quad (\text{II.5.8})$$

donde:

h , h₀ - entalpía del flujo de sustancia y del medio.

Exergía de la concentración (b_x): Parte de la exergía del flujo determinada por el trabajo máximo realizable al igualar la concentración de la sustancia y del medio ambiente. Este componente de la exergía química es necesario calcularlo cuando dentro del propio objeto de análisis o en interacción con el medio ambiente se producen procesos de separación de mezclas o uniones de diversas sustancias (por ejemplo, en instalaciones productivas de O₂ por descomposición del aire).

$$b_k = \sum_{i=1}^n \left(h_i'' \varepsilon_{ji}'' - y_i h_i' \varepsilon_{ji}' \right) - T_0 \sum_{i=1}^n \left(S_i'' \varepsilon_{ji}'' - y_i S_i' \varepsilon_{ji}' \right) \quad (\text{II.5.9})$$

donde:

- el primer término significa la diferencia de la entalpía molar de la sustancia (i) antes y después de producido el cambio de su concentración.
- el segundo término corresponde al cambio de entropía de la sustancia (i) antes y después del cambio de concentración.
- ε_j concentración molar de cada componente después y antes del cambio de concentración respectivamente.
- y_i fracción molar del producto en relación con la mezcla inicial.

Exergía del flujo de calor (b_q): La exergía del flujo de calor se determina mediante la expresión:

$$b_q = q \left(\frac{T - T_0}{T} \right) \quad (\text{II.5.10})$$

donde:

q - flujo de calor.

T, T_0 - temperaturas medias de la fuente caliente y fría.

$(T - T_0) / T$ - rendimiento térmico del ciclo de Carnot.

Exergía termomecánica (b_{tp}): Parte de la exergía del flujo de la sustancia determinada por el máximo trabajo que puede ser obtenido al equilibrar presión y temperatura de la sustancia con la del medio ambiente.

Exergía de reacción (b_r): Parte de la exergía del flujo que determina el trabajo máximo de la reacción química de paso de la composición de una sustancia a los parámetros de presión y temperatura dados a la composición correspondiente a la presión y temperatura del medio.

Exergía química (b_x): Tipo de exergía del flujo determinada por la suma de los componentes exergía de reacción y exergía de la concentración.

La componente química de la exergía es relativamente difícil de evaluar, dependiendo de la composición de la sustancia que conforma el sistema y por tanto de sus posibilidades de reaccionar hasta una composición de equilibrio con el medio.

De particular interés son las sustancias combustibles cuya exergía química depende de las reacciones de combustión hasta productos químicamente inertes con respecto al medio (p. ej. CO_2 , H_2O , etc.). La exergía química de los combustibles depende, entre otros factores de su composición química y de su estructura física.

En función de la composición elemental de la masa orgánica, puede determinarse, para diferentes combustibles sólidos:

$$b = K(809.1 + 67.4\omega + 1875v + 3784\sigma - 177.8\zeta)$$

donde :

$$K = 7.817c \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad v = \frac{3n}{7c} \quad \sigma = 1 + \frac{3\left(h - \frac{o-s}{8}\right)}{c} \quad \omega = \frac{6h}{c} \quad \zeta = \frac{3s}{8c}$$

y la composición elemental está en fracciones de la unidad :

$$c + h + o + n + s = 1$$

De manera aproximada para valores medios de v y ζ :

$$b = K(823 + 67.4\omega + 3784\sigma)$$

Para petróleo crudo y sus derivados :

$$b = K(1066 + 67.4\omega + 1875v + 3784\sigma - 177.8\zeta)$$

De manera aproximada para líquidos, también para valores medios de v y ζ :

$$b = K(1065 + 67.4\omega + 3784\sigma)$$

Para carbones (hulla, lignito, coque, turba)

$$b = Q_i \left(1.0437 + 0.1896 \frac{h}{c} + 0.0617 \frac{o}{c} + 0.0428 \frac{n}{c} \right) + 9.710 \times 10^6 s \quad \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

Para madera y otros materiales celulósicos :

$$b = Q_i \frac{1.0412 + 0.2160 \frac{h}{c} - 0.2499 \frac{o}{c} \left(1 + 0.7884 \frac{h}{c} \right) + 0.0450 \frac{n}{c}}{1 - 0.3035 \frac{o}{c}} + 9.710 \times 10^6 s \quad \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

Para diferentes sustancias líquidas orgánicas :

$$b = Q_i \left[1.0401 + 0.1728 \frac{h}{c} + 0.0432 \frac{o}{c} + 0.2169 \frac{s}{c} \left(1 - 2.0628 \frac{h}{c} \right) \right]$$

Para combustibles gaseosos :

$$\text{Gas de coque : } b = Q_i$$

$$\text{Gas de refinería : } b = 0.98Q_i$$

$$\text{Gas de generador : } b = 0.97Q_i$$

$$\text{Gas natural : } b = 1.04Q_i$$

Exergía transiente (b_{tr}): Parte del flujo exergético que transita a través del sistema técnico o alguna de sus partes y no participa de los procesos principales de transformación. Se determina por el menor valor de los componentes del flujo exergético a la entrada y a la salida del sistema o parte de éste.

Exergía de la radiación (b_i):

$$b_i = \epsilon C_0 [3(3T^4 + T_0^4 - 4T_0 T^3)] \quad (\text{II.5.11})$$

donde:

- ϵ = coeficiente de radiación térmica superficial.
 C_0 = Constante de Stefan – Boltzman.

Anergía (a): Es la energía que para las condiciones dadas no puede ser transformada en trabajo. Ej. la energía de equilibrio con el medio. Se determina análogamente a la energía del flujo de calor:

$$a = h - b = T_0 (s - s_0) + h_0 \quad (\text{II.5.12})$$

donde:

- s_0 - entropía de la sustancia a los parámetros del medio.
 h_0 - entalpía de la sustancia a los parámetros del medio.

Anergía del calor (a_q): Parte del flujo térmico que no puede ser transformada en trabajo en interacción reversible con el medio ambiente. Tiene sentido su definición y cálculo sólo cuando la temperatura del flujo $T > T_0$. Se determina como la diferencia entre la energía (q) y la exergía (b_q). Su valor no coincide con las pérdidas exergéticas.

$$a_q = T_0 (\Delta s_0) \quad (\text{II.5.13})$$

donde Δs_0 es la variación de la entropía de la sustancia de trabajo que se calienta durante la absorción de calor.

II.5.2 Datos de exergía útiles al análisis de diversos procesos

No siempre la exergía de un sistema es cero en el estado de referencia, o sea, en las condiciones del medio. Es importante, además, conocer que la exergía de un flujo de masa puede cambiar cuando fluye de un sistema técnico a otro; por ejemplo es significativo en un central azucarero el cambio apreciable que sufre la exergía del flujo de bagazo al pasar del área de molienda, donde es una corriente residual, al sistema de generación de vapor, donde adquiere la categoría de combustible.

A continuación se presentan algunos datos de exergía útiles a la hora de analizar diferentes procesos. Los mismos se ofertan en su forma original o con transformaciones tales como convertir datos de gráficos a tablas o datos tabulados convertidos en ecuaciones. Dado el grado de aproximación de los mismos, son útiles al menos, para un análisis preliminar [].

Algunas consideraciones respecto a los datos muestran que:

- La exergía de un combustible coincide con su Valor Calórico Superior.
- La misma fuente de datos para el aire puede ser utilizada para gases de combustión en función del contenido de humedad.

Exergía del vapor de agua (kJ/kg):

$$b_v = -1154,3 + 4,58 (T_{(K)}) \quad (\text{II.5.14})$$

Exergía del agua líquida (kJ/kg):

$$b_L = -258,7 + 0,88 (T_{(K)}) \quad (\text{II.5.15})$$

Tabla II.5.1 Exergía o Valor Calórico Superior de combustibles comunes.

Combustible	Exergía (kJ/kg)
Carbón de cocina	31 506
Carbón de grasa	29 722
Carbón de llama de gas	30 618
Lignito	19 766
Petróleo S (3,5 % de Azufre)	42 287
Petróleo EL (1 % de Azufre)	45 427
Gas natural	41 868
Bagazo de caña (50 % de agua)	9 500

Tabla II.5.2 Exergía de soluciones azucaradas de 94,3 % de pureza (kJ/kg)
(La concentración (C) se expresa en % de sólidos solubles y la temperatura (T) en $^{\circ}\text{C}$)

C\T	20	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
0	27	31	34	39	44	51	58	67	75	85	95	-
10	19	22	25	29	34	41	48	56	65	74	85	-
20	14	16	19	23	28	34	40	48	57	66	76	88
30	9	12	14	18	23	28	34	42	50	59	68	79
40	5	7	10	13	18	23	29	36	42	52	61	71
50	2	4	6	9	14	18	24	31	38	47	55	64
60	1	2,5	4	8	11	16	21	27	34	41	49	58
70	0	1,5	3,5	6	9,5	14	19	24	31	39	47	53
80	-	1	3	5	9	13	18	23	28	34	42	49
90	-	1	2	4	8	10	14	18	24	31	39	45
100	-	0,5	1,5	3	5	7,5	10	13	18	22	27	37

Tabla II.5.3 Exergía del aire y gases de combustión (kcal/kg).
(X (humedad) = kg de agua/kg de aire seco y T en $^{\circ}\text{C}$)

X\T	70	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
0	1	3	6,5	10	15	21	27	34	41,5	49	57	65,5
0,05	1	3	6	11	16	22	28,5	36	43	51	60	69
0,1	3,5	5	9	13,5	18	25	32	39	47	55,5	64,5	73,5
0,2	9	11	14,5	19	25	31,5	39	46	55	64	73,5	83
0,3	15	16	20	25	31	38	-	-	-	-	-	-
0,4	20,5	22	26	31	38	-	-	-	-	-	-	-
0,5	25,5	27	31	37	-	-	-	-	-	-	-	-
0,6	30	31,5	35	41	-	-	-	-	-	-	-	-

II.6 DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

Un diagrama de cualquier tipo es una representación gráfica de uno o mas conjuntos numéricos organizados en forma de tabla. En Termodinámica se hace uso casi permanente de diagramas y gráficos que incluso se usan para cálculos computacionales. Hay programas de computadora que representan en pantalla imágenes de gráficos termodinámicos porque no se conoce una forma mejor de sintetizar tanta información en tan poco espacio como un grafico.

Existen muchísimos diagramas de propiedades termodinámicas. Los mas comunes se basan en propiedades PVT, o sea propiedades de estado. Otros usan mezclas de propiedades de estado con otras propiedades como la entalpía, la energía interna o la entropía.

Existen dos tipos de diagramas termodinámicos: tridimensionales y planos. Siendo rigurosos, dado que no se puede definir el estado de un sistema si no se fijan valores de los tres parámetros de estado, en realidad sólo existe un tipo de diagrama: el diagrama de

tres ejes o tridimensional; los diagramas planos se obtienen tomando planos paralelos a uno de los planos diedros y trazando curvas paramétricas para valores definidos del tercer eje.

II.6.1 Diagramas de composición variable

La variación de composición se encuentra en una gran variedad de procesos de la realidad. En cualquier proceso que involucre una mezcla la única forma de representar las transformaciones que experimenta el sistema es tomando en cuenta la composición, porque todas esas transformaciones inevitablemente producen cambios en la composición.

Se pueden distinguir tres tipos de diagramas en fusión de la composición. Una clase son los llamados diagrama de fase, en los que se representan los cambios de fase que se producen como consecuencia de los cambios de composición que tienen lugar al variar alguna propiedad de estado. Otra clase es la que representan los valores de una propiedad importante, como la entalpía o la energía interna, en función de la composición. Por último tenemos los diagramas de reacción, en los que se representa alguna propiedad termodinámica en función del grado de reacción, el porcentaje de conversión u otra coordenada que varía a medida que progresá una reacción química.

II.7 TABLAS DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Los diagramas de propiedades termodinámicas se basan en tablas de valores que se usan para construir gráficas bidimensionales y tridimensionales. Los diagramas tienen una exactitud limitada por la exactitud de la reproducción gráfica y el tamaño, de modo que cuando se requiere una exactitud mayor se recurre directamente a las tablas. Existen numerosas tablas en la bibliografía (véase Manual del Ingeniero Químico de Perry []).

La confección de tablas de propiedades termodinámicas requiere de una enorme cantidad de esfuerzo, tiempo y dinero. En la actualidad se cuenta con datos generalmente considerados como fidedignos de una cantidad considerable de sustancias. Al menos podemos encontrar tablas de propiedades de las sustancias más comunes: aire, vapor, amoniaco, dióxido de carbono, algunas sustancias orgánicas, refrigerantes comunes y los hidrocarburos más simples.

La mayoría de las tablas son de fluidos puros pero también pueden encontrarse algunas que proporcionan información sobre mezclas. La más conocida de ellas es la del aire que habitualmente se considera una mezcla de composición constante. Algunas otras tablas listan valores de soluciones y mezclas comunes: NaOH-Agua, etanol-agua, metanol-agua, y otras por el estilo. La tabla de propiedades del aire húmedo es un caso típico.

II.8 BASES DE DATOS DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Las bases de datos son una moderna de presentar la información contenida en tablas. Existen numerosas bases de datos de propiedades termodinámicas que se pueden acceder por Internet en forma gratuita. La extensión de estas bases de datos es algo limitada, pero suficiente para la mayoría de las necesidades comunes en ingeniería.

Existen ciertas bases de datos de acceso limitado a los afiliados a sistemas cerrados que tienen una extensión mucho mayor, pero el costo de afiliación es bastante elevado.

Las bases de datos se pueden encontrar en Internet de varias maneras. Una forma bastante rápida de encontrar es accediendo a una página de recursos como www.cheresources.com. En esta página se puede acceder al apartado “Physical Properties on the Internet” que nos proporciona accesos (links) a mas de una docena de sitios en los que se pueden encontrar bases de datos de diversa índole.

Otra opción importante puede encontrarla en las bases de datos de la Universidad de Purdue, en el sitio www.cindasdata.com.

Las tablas, gráficos y bases de datos generalmente parten de un valor cero asignado arbitrariamente a las propiedades que se representan en algún estado estándar o de referencia. Este estado también es arbitrario pero por lo general se suele tomar como estado de referencia a las condiciones normales. El problema es que no existe un acuerdo generalizado sobre el significado de la expresión “condiciones normales”. En ciertas fuentes se toman como presión = 1 atm y temperatura = 25 °C, pero otras la toman como 14.7 psia y 60 °F, lo que si bien es parecido no es exactamente igual.

TEMA III: MÉTODOS DE ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE PROCESOS

La atención a los retos que plantea el nuevo enfoque de la explotación de procesos térmicos sólo es posible mediante la introducción de los métodos modernos de análisis termodinámico (exergéticos, entrópicos y termoeconómicos). No aplicarlos traerá consigo el problema de desconocer el potencial total de incremento de la eficiencia energética de la instalación y realizar valoraciones técnicas y económicas incorrectas por desconocimiento del valor de las corrientes de trabajo. Esto convertirá poco a poco la explotación de cualquier instalación en un ejercicio de mantener la disponibilidad de la planta y no de operarla a su máxima eficiencia.

III.1 Método de los rendimientos

Para valorar la eficacia de una instalación térmica hay que dar respuesta a dos cuestiones fundamentales:

- ¿Qué rendimiento tiene el ciclo reversible de la instalación térmica?, ¿De qué factores depende? y ¿Qué debe hacerse para aumentarlo?
- ¿Cuáles son las pérdidas irreversibles del ciclo real de la instalación?, ¿Cómo se distribuyen entre los diferentes elementos del ciclo y por lo tanto a qué parte del ciclo hay que prestarle mayor atención para disminuir su irreversibilidad y aumentar su rendimiento?

De acuerdo con esto es necesario realizar el análisis de los ciclos de las instalaciones térmicas en dos etapas: primero, el análisis del ciclo reversible, y después, el del ciclo real teniendo en cuenta las fuentes de irreversibilidades.

Para ello definamos algunos conceptos:

Rendimiento térmico: Este concepto es muy utilizado y podríamos definirlo como la relación entre el beneficio obtenido y lo que se ha puesto en juego para obtenerlo. El término rendimiento térmico (η_t) se empleará para designar el rendimiento del ciclo reversible.

Por tanto:

$$\eta_t = \frac{l_c^{rev}}{q_1} \quad (\text{III.1.1})$$

donde:

- l_c^{rev} trabajo del ciclo reversible
 q_1 calor añadido al ciclo

Rendimiento intrínseco: El término rendimiento intrínseco (η_i^c) se empleará para designar el rendimiento del ciclo irreversible real. El término *intrínseco* indica que se trata del rendimiento del propio ciclo, este caracteriza el grado de perfección termodinámica de los procesos que realiza el agente de transformación, pero no refleja el grado de

perfección de un determinado grupo de la instalación (esto se caracteriza por los rendimientos efectivos, concepto que será definido mas adelante).

$$\eta_i = \frac{l_c^{real}}{q_1} \quad (III.1.2)$$

El grado de perfección de los ciclos reversibles se caracteriza completamente por su rendimiento térmico comparado con el del ciclo de Carnot que se realiza en igual intervalo de temperatura.

Rendimiento relativo intrínseco del ciclo: La eficiencia de los ciclos reales puede valorarse por el rendimiento intrínseco determinado por la relación anterior, no obstante esta magnitud no dice aún cual es el grado de irreversibilidad del ciclo. Es por eso que al analizar los ciclos irreversibles reales se utiliza frecuentemente el concepto de rendimiento relativo del ciclo.

$$\eta_{ri}^c = \frac{l_c^{real}}{l_c^{rev}} \quad (III.1.3)$$

Teniendo en cuenta el concepto de rendimiento térmico:

$$\eta_i^c = \eta_{ri}^c \eta_t \quad (III.1.4)$$

La magnitud (η_{ri}^c) rendimiento relativo intrínseco del ciclo indica en que medida el ciclo real es menos perfecto que el ciclo reversible. Este término tiene en cuenta las pérdidas irreversibles que tienen lugar en los procesos efectuados por el propio agente de transformación en el ciclo.

Rendimiento efectivo de la instalación: Además de las pérdidas anteriores existen otras pérdidas asociadas a los procesos mecánicos, eléctricos y térmicos que influyen en el rendimiento de la instalación y por ello la eficacia de una instalación térmica de fuerza se caracteriza por el rendimiento efectivo de la instalación (η_e^{inst}).

Las pérdidas en cada uno de los elementos de la instalación (por ejemplo en un grupo generador de potencia comprende las perdidas mecánicas en la turbina, eléctricas y mecánicas en el generador eléctrico, térmicas en la cámara de combustión y en las tuberías conductoras, etc.) se caracterizan por el rendimiento efectivo del elemento (η_e).

Rendimiento absoluto efectivo de la instalación: Multiplicando entre si todos estos rendimientos efectivos de los elementos de la instalación y el rendimiento absoluto intrínseco del ciclo se obtiene el rendimiento absoluto efectivo de la instalación es el término que permite evaluar la eficiencia de la instalación

$$\eta_e^{inst} = \eta_t \eta_{ri}^c \prod_{i=1}^n \eta_e(i) \quad (III.1.5)$$

Este rendimiento muestra la fracción del calor introducido a la instalación que, transformada en trabajo, se cede al consumidor externo:

$$l_{util} = \eta_e^{inst} q_1 \quad (\text{III.1.6})$$

Este trabajo cedido al consumidor exterior tiene un sentido diferente en cada caso concreto; así para una instalación térmica de energía, este trabajo será la energía eléctrica que pasa a la red de distribución.

$$\Delta q = (1 - \eta_e^{inst}) q_1 \quad (\text{III.1.7})$$

La magnitud Δq es la fracción de calor que no se convierte en trabajo e incluye tanto el calor cedido a la fuente fría como las pérdidas de calor debidas a las irreversibilidades de los procesos que tienen lugar en los diferentes elementos de la instalación, el valor de estas pérdidas se determina por la siguiente expresión:

$$\Delta q = (\eta_t - \eta_e^{inst}) q_1 \quad (\text{III.1.8})$$

Resumiendo:

- Desde el punto de vista de la perfección termodinámica hay que tender por todos los medios a elevar el rendimiento efectivo absoluto de la instalación.
- Desde el punto de vista de la economía la elevación del rendimiento está condicionada por la tendencia a ahorrar combustible (como fuente de calor que se suministra al ciclo).
- Las medidas para incrementar el rendimiento generalmente implican grandes complicaciones en los procesos y, por lo tanto, el encarecimiento de la instalación, por lo que resulta evidente que la decisión de construir una instalación con mayor rendimiento (y por tanto con mayor gasto de inversión) debe ser resultado de un análisis técnico económico para lo que en la actualidad se emplean métodos modernos que estudiaremos detalladamente en el tema IV.

III.2 Método entrópico

El concepto de entropía fue introducido por primera vez por R. J. Clausius a mediados del siglo XIX. Clausius, ingeniero francés, también formuló un principio para la Segunda ley: “*No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea la transferencia de calor desde un cuerpo frío a otro más caliente*”.

En base a este principio Clausius introdujo el concepto de entropía, la cual es una medición de la cantidad de restricciones que existen para que un proceso se lleve a cabo y nos determina también la dirección de dicho proceso.

Otro importante concepto es el de pérdida de capacidad de trabajo de un sistema debido a las irreversibilidades de los procesos que ocurren en dicho sistema (ΔL) Esta se define como la diferencia entre el trabajo máximo posible que podría realizar el sistema si los

procesos que se desarrollan en el fueran reversibles (l_{util}^{max}) y el trabajo que produce el mismo sistema cuando los procesos que transcurren en el son irreversibles (l_{util})

$$\Delta L = l_{util}^{max} - l_{util} \quad (\text{III.2.1})$$

Esto se determina por la ecuación de Guy Stodola:

$$\Delta L = T_o \cdot \Delta S_{sist} \quad (\text{III.2.2})$$

donde T_o es la temperatura del medio circundante y ΔS_{sist} el incremento de entropía como resultado de los procesos irreversibles que ocurren en el sistema.

Utilizando las expresiones de rendimiento térmico del ciclo de Carnot (η_t^{crc}) y las estudiadas en el epígrafe anterior se obtiene una nueva expresión para el cálculo de esta pérdida de capacidad de trabajo en función de los rendimientos

$$\Delta L = q_1 \left(\eta_t^{crc} - \eta_e^{inst} \right) \quad (\text{III.2.3})$$

La determinación de la pérdida de capacidad de trabajo por este método no es conveniente ya que perdemos la posibilidad de valorar la eficiencia de funcionamiento de los diversos elementos de la instalación, por lo que resulta mas conveniente calcular la variación de entropía de cada una de las partes del sistema, calcular la pérdida de cada elemento y determinar la pérdida total del sistema como la suma de las pérdida en cada uno de los componentes.

$$\Delta L_{sist} = \sum_{j=1}^n \Delta L_j \quad (\text{III.2.4})$$

Calculada la pérdida de capacidad de trabajo en cada uno de los elementos de la instalación obtenemos un importante material para el análisis del funcionamiento de la instalación, estos valores (ΔL_j) nos muestran en que elementos de la instalación los procesos irreversibles contribuyen en mayor medida a la pérdida total de la instalación; por consiguiente, los procesos que tienen lugar en estos elementos serán los primeros que requieren ser perfeccionados en un proceso de mejora de la instalación.

Del estudio del método de los rendimientos y del método entrópico se deduce que el primero toma en consideración las pérdidas condicionadas únicamente por la irreversibilidad interna del ciclo, pero no tiene en cuenta de ningún modo las pérdidas debidas a la diferencia finita de temperatura de la fuente de calor y el agente de transformación.

No obstante el método de los rendimientos se utiliza mucho en la práctica porque la irreversibilidad externa no influye en los resultados cuantitativos del análisis (si bien la irreversibilidad interna ocasiona que parte del calor cedido al agente de transformación salga del ciclo en forma de pérdidas de calor, la irreversibilidad externa no origina pérdidas de calor y por ello la cantidad de calor cedida al agente de transformación será la misma independientemente de cual sea la diferencia de temperatura entre ellos).

Es necesario destacar que la irreversibilidad externa ocasiona pérdida de capacidad de trabajo, es decir, el desaprovechamiento del potencial de temperatura del calor que permitiría obtener mas trabajo.

Por tanto, como ya se indicó, el método entrópico permite, a diferencia del método de los rendimientos, hallar las fuentes de las irreversibilidades en los elementos de una instalación térmica de fuerza

III.3 METODO EXERGÉTICO

El análisis termodinámico persigue dos objetivos: el cálculo del grado de perfección termodinámica de los procesos de trabajo de las instalaciones energéticas y la indicación de las vías para incrementar el ahorro de combustible o energía eléctrica suministrada a las instalaciones.

El análisis termodinámico de los modernos y complejos esquemas de las instalaciones energéticas, hasta hace pocas décadas, se ha desarrollado a partir de sistemas de coeficientes energéticos que, aunque han jugado un rol muy importante en la disminución y utilización de la energía, no lo han hecho así en el perfeccionamiento termodinámico de los procesos, puesto que estos no son capaces de valorar totalmente el grado de perfección termodinámica de los mismos.

La limitación principal de los métodos energéticos de análisis radica en que los mismos no establecen diferencia entre la calidad de la energía que se distribuye. Esta calidad está relacionada con la capacidad para realizar trabajo útil y la imposibilidad de realizar un análisis de los cambios de calidad de la energía a través de la instalación, lo que nos deja una vía de perfeccionamiento no explotada para el ahorro de combustible o energía eléctrica.

III.3.1 Principio de la degradación de la calidad de la energía, no equivalencia de las irreversibilidades o no equivalencia del valor de la energía

Resulta muy conocido el principio de la equivalencia de la cantidad de la energía, ya que por el Primer Principio, esta no se degrada, sólo es transformable en sus diferentes tipos. Sin embargo uno de sus componentes se destruye en los procesos reales. De los métodos analizados en los epígrafes III.1 y III.2 podemos concluir:

- Las irreversibilidades internas no son detectables ni cuantificables por los balances energéticos convencionales.
- A diferencia de la energía, la exergía no se conserva y siempre se destruye en los procesos reales.
- Los índices de evaluación del aprovechamiento de la energía a partir del Primer Principio de la Termodinámica no cuantifican un componente importante de la energía que es su calidad.
- La energía no puede valorarse por su cantidad, ya que esta no indica su utilidad, sería lógico preciarla por su calidad o valor de uso disponible.

Para la explotación de plantas, el Principio de Degradación de la Exergía o de la no conservación de su valor de uso, introduce un nuevo enfoque por los siguientes elementos:

- No basta con conocer durante la explotación donde se pierde la mayor parte de la energía de un proceso, sino que tipo de energía es la que se pierde, la de alta disponibilidad o la de baja disponibilidad, ya que la gestión de la explotación debe estar dirigida a conservar la energía de alta disponibilidad en primer lugar.
- No es evidente la determinación de los focos de pérdidas internas en un sistema térmico, ya que éstas, a diferencia de las externas, no están asociadas a intercambios de calor con el medio, sino a incrementos de entropía de la sustancia de trabajo que no son censados por instrumentos de medición. Para detectarlas y cuantificarlas es necesario la introducción de instrumentos virtuales, cuyos sensores son las metodologías de análisis de generación de entropía y de degradación de la exergía que determinan el lugar y el valor de las pérdidas.

III.3.2 Metodología para la aplicación del análisis exergético

Este método de análisis termodinámico tiene tres etapas fundamentales. La primera etapa, denominada análisis energético, consiste en seleccionar el sistema técnico a analizar, esto es el modelo del objeto técnico de estudio real. Al conformar el sistema técnico se deben seleccionar sus partes componentes que van a funcionar como subsistemas interrelacionados entre sí para el análisis. A cada uno de los subsistemas y el sistema en general se le realiza el balance másico y energético, condiciones indispensables para efectuar posteriormente la segunda etapa donde se incluye el balance exergético y se determina el rendimiento exergético.

En la tercera etapa, denominada análisis entrópico, se determinan las pérdidas exergéticas para cada subsistema y el sistema en su conjunto, así como los coeficientes de pérdidas absolutas del sistema. Esta última magnitud nos informa el peso de la parte de capacidad de trabajo perdida en el subsistema respecto a la capacidad de trabajo que entra al sistema técnico. Por último se determinan los sobreconsumos de combustible que se producen en cada subsistema debidos a la irreversibilidad del proceso, seleccionando los elementos "críticos" que condicionan los gastos de combustible del sistema técnico y del objeto técnico real.

Primera etapa: Análisis energético

El objetivo de esta etapa es conocer la distribución de la energía en el sistema técnico, realizar el diagrama de los flujos de energía y conocer el coeficiente de uso de la energía en cada subsistema y en el sistema en general.

Sistema técnico de análisis: Es una abstracción lógica del objeto real que permite separar para el análisis cualquier parte del mismo, el conjunto de partes interrelacionadas o también representar el objeto real en su totalidad mediante su interconexión de todos los subsistemas técnicos que lo componen.

Las condiciones que debe cumplir el sistema son las siguientes: sus fronteras deben estar limitadas por una superficie de control imaginaria; deben conocerse todos los parámetros termodinámicos necesarios de los flujos o sustancias que entran y salen de él; deben cumplirse en el sistema las condiciones de conservación de la materia y de la energía, el sistema debe estar representado por un esquema térmico que indique la dirección de los flujos de energía y sustancia de trabajo y sus parámetros termodinámicos fundamentales.

En el análisis termodinámico perseguimos el objetivo de analizar el grado de perfección con que ocurren los procesos reales, no de los equipos del objeto técnico, por ello es aconsejable que cada subsistema responda a un proceso dado. Pueden existir equipos donde ocurran más de un proceso o que un mismo proceso ocurra en varias etapas, entonces es conveniente contar con tantos subsistemas como etapas de un proceso existan siempre que las condiciones lo permitan.

Segunda etapa: Análisis exergético

Los balances exergéticos para los estados estacionarios de los procesos son construidos de la misma forma que los balances de energía, con una sola excepción: mientras que la energía se conserva, la exergía al pasar por un sistema técnico puede ser destruida o degradada.

En los balances de exergía, las cantidades de exergía que entran al sistema o dispositivo deben convertirse en lo posible en exergía de las corrientes de salida que constituyen el fin para el cual dicho dispositivo está concebido. Las diferencias son debidas a las discrepancias de los procesos termodinámicos con los reversibles y constituyen las irreversibilidades. La disminución de exergía por causas internas recibe el nombre de **Destrucción de exergía**. La exergía de las corrientes de energía que salen del sistema y que no tiene una utilización para los fines concebidos para el sistema, recibe el nombre de **Pérdidas de exergía**.

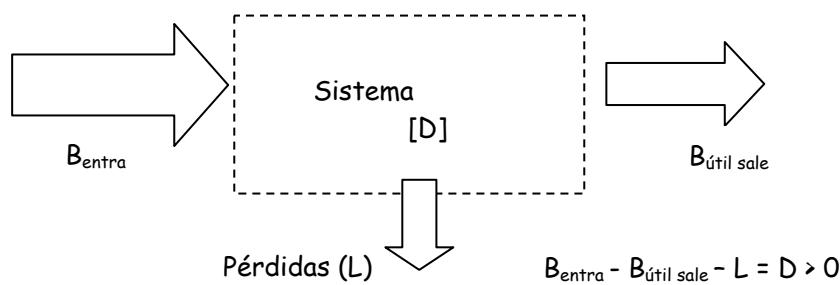


Fig. III.3.2.1 Balance de exergía.

Una forma gráfica de representar los balances exergéticos es mediante los llamados **Diagramas de Grassman**, que son diagramas de flujos de exergías en los que las cantidades de exergía son representadas por el ancho de las flechas.

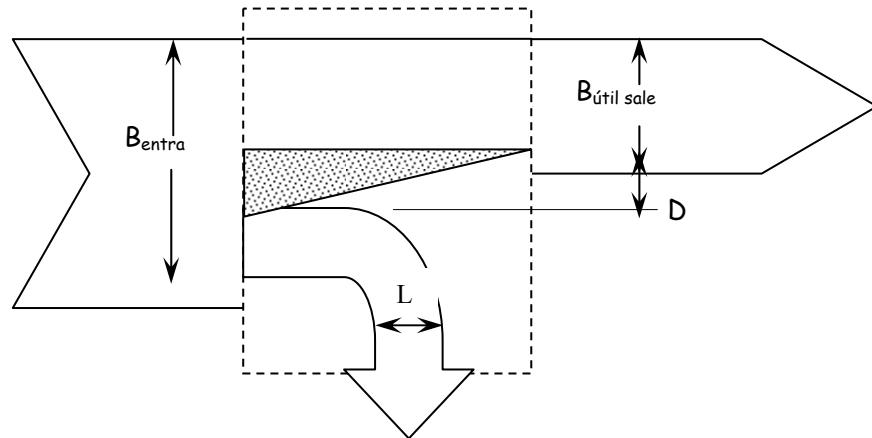


Fig. III.3.2.2 Diagrama de Grassman.

El balance exergético en todos los casos permite determinar la magnitud de las pérdidas por irreversibilidad del sistema y por lo tanto puede valorar el grado de su perfección termodinámica.

El Rendimiento Exergético (η_b) mide el grado de perfección termodinámica de un sistema y se define como la relación entre el beneficio y el gasto exergético:

Aparatos que producen trabajo útil:

$$\eta_b = \frac{W_{util}}{(B_{ent} - B_{sal})} \quad (\text{III.3.1})$$

Aparatos que no producen trabajo útil:

$$\eta_b = \frac{B_{sal}}{B_{ent}} \quad (\text{III.3.2})$$

En cualquier caso, si los procesos son reversibles: $\eta_b = 1$.

Tercera etapa: Análisis Entrópico:

El objetivo de esta etapa es conocer la distribución de las pérdidas exergéticas en el sistema y caracterizar cada subsistema de análisis por el peso de sus pérdidas con respecto a la exergía inicial invertida en el sistema, así como determinar la influencia de las irreversibilidades en el consumo específico de combustible o de energía eléctrica del objeto técnico de estudio.

Coeficiente absoluto de pérdidas exergéticas: (Ω_i)

$$\Omega_i = \frac{D_i}{B_{\text{entra}}} \quad (\text{III.3.3})$$

Teniendo en cuenta la propiedad aditiva de la entropía como función de estado, el coeficiente de pérdidas absolutas de cada subsistema se relaciona con el coeficiente de pérdidas totales del sistema por la siguiente expresión:

$$\Omega = \sum_{i=1}^n \Omega_i \quad (\text{III.3.4})$$

III.4 MÉTODO TOPOLOGICO DE ANÁLISIS

En los epígrafes anteriores hemos analizado la aplicación de los métodos termodinámicos de análisis a sistemas tecnológicos partiendo del conocimiento previo de las magnitudes de los flujos de masa, energía y exergía. Sin embargo existen sistemas tecnológicos en los que por su complejidad esta tarea no resulta tan sencilla.

Se define como **Sistema Tecnológico Complejo** aquel que tiene en su estructura tres o más operaciones básicas (separación, mezcla, intercambio y transformación química), que afectan directamente su relación con el Balance de Masa y alguna operación auxiliar (calentamiento o enfriamiento, compresión o descompresión y cambios de fase), que establece una relación directa con el Balance de Energía. En este tipo de sistemas aparecen con frecuencia corrientes de recirculación, desvíos y purgas, que hacen más complicada la estructura del mismo, dando origen a puntos de separación y mezcla que también constituyen operaciones básicas a tener presente en los análisis que se realizarán y que hacen necesario recurrir al llamado método topológico de análisis [].

Kafarov [] realiza un análisis pormenorizado de estas cuestiones llegando a una serie de conclusiones que es importante considerar a la hora de acometer un estudio del comportamiento de un Sistema Tecnológico Complejo. Según este autor en el desarrollo de las ecuaciones de balance se asume que el sistema está en **Estado Estacionario** y que tiene un **número finito de elementos**. Estos elementos interactúan unos con otros. Tanto estas interacciones, como las del sistema con los alrededores se llevan a cabo a través de un **número finito de flujos físicos**. Las propiedades de cualquier corriente (flujo) pueden ser descritas por una variable en función de sus variables de estado.

Sobre la base de las leyes de conservación de la masa y la energía, un sistema de ecuaciones de balance puede ser desarrollado para cada elemento (subsistema) el cual incluye las siguientes ecuaciones independientes:

- a) Balance total de masa
- b) Balances materiales de los componentes
- c) Balance energético

En el caso más general se genera un sistema de ecuaciones no lineales. No obstante haciendo ciertas consideraciones, el sistema puede ser linealizado:

- Si las masas totales de los flujos son especificadas, las ecuaciones son lineales en composiciones y términos energéticos.
- Si las composiciones y/o los términos energéticos son especificados, las ecuaciones de balance son lineales para las masas totales de los flujos.

Llamando \mathbf{W} al término del balance linealizado, se puede obtener a partir de los elementos, entrelazándolos de acuerdo a la topología del sistema, un juego de ecuaciones integradas representadas por:

$$[\mathbf{A}] \cdot [\mathbf{W}] = 0 \quad (\text{III.4.1})$$

donde:

$[\mathbf{A}] = [a_{ij}]$ es la matriz de las ecuaciones de balance de forma que:

$a_{ij} = +1$ si el flujo entra al elemento

$a_{ij} = -1$ si el flujo sale del elemento

$a_{ij} = 0$ si el flujo no tiene relación con el elemento

$[\mathbf{W}] = [W_{ji}]$ es la matriz columna de cada uno de los flujos

$i = 1, 2, 3, \dots, k$ es el número de elementos

$j = 1, 2, 3, \dots, e$ es el número de flujos

Como ya es conocido, \mathbf{W} puede ser de tres tipos:

W_1Masa total

W_2Masa de un componente

W_3Energía

En sistemas tecnológicos con menos de tres elementos no es difícil realizar el análisis intuitivamente, pero para sistemas de mayor complejidad ($k > 3$) se necesita un método que simplifique el desarrollo del modelo basado en las ecuaciones de balances, o sea, busque un método para conformar y resolver la matriz de balances.

Uno de los procedimientos no iterativos para resolver la matriz de balances para sistemas tecnológicos complejos se basa en un gráfico de flujo, el cual presenta isomorfismo con el sistema estudiado y da una verdadera representación de las corrientes del proceso y de los elementos del sistema.

El gráfico de flujo tiene un grupo de nodos que representan las unidades del sistema (todos los elementos, incluidos puntos de separación y mezcla) y un grupo de arcos que representan los flujos. El gráfico de flujo se construye tanto para balances de masa (totales o parciales) como el de energía, generando una matriz de la forma $[\mathbf{A}] \cdot [\mathbf{Q}] = 0$ donde \mathbf{Q} es la matriz columna con "e" elementos para el balance en cuestión y \mathbf{A} es la matriz de orden ($k \cdot e$) con elementos a_{ij} , como ya se ha explicado (valores 0, +1 o -1 según su relación con el elemento). Usando las propiedades topológicas del gráfico de flujo cíclico, se puede desarrollar un algoritmo no iterativo para resolver las matrices de balances (de masa o energía) en un sistema tecnológico complejo.

III.4.1 Metodología para la aplicación del análisis utilizando modelos topológicos

1. Construcción del Diagrama de Bloques del Proceso. Basado en los principios de generalización y síntesis se construye un diagrama de flujo del proceso donde deben

resaltarse las operaciones básicas y las auxiliares y las interrelaciones entre las mismas. Este diagrama debe modelar lo más acertadamente posible el proceso que representa.

2. Desarrollo de un Diagrama de Flujo a partir del Diagrama de Bloques. Debe realizarse un análisis específico de qué Principio de Conservación va a aplicarse y a partir de ahí construir un diagrama representativo del mismo. Si se realiza un análisis de Balance de Masa Total, cada operación básica constituye un **Nodo** del entramado y cada corriente un **Arco** que relaciona los nodos entre si, o con sus alrededores. Si el Balance de Masa es Parcial solo aparecerán como Nodos y Arcos los que tengan relación con el componente objeto de análisis. Si el análisis es energético, las operaciones auxiliares pasarán a un primer plano para conformar los Nodos. Los Arcos serán "flujos energéticos" y se considerarán entrando o saliendo en función de si la energía es ganada o cedida por el sistema.

3. Construcción del Diagrama de Flujo Cíclico. Se construye un Diagrama de Flujo Cíclico donde se hacen coincidir en un **nodo pivote** todas las corrientes de entrada o salida al proceso, basado en el Principio de Conservación de la Masa o la Energía. A este nodo pivote se le asigna la denominación de "0" y representa el punto de equilibrio para el Principio de Conservación en cuestión, puesto de manifiesto en la superposición de una cantidad de procesos cíclicos, que debido a su sentido anulan el efecto general.

4. Construcción del Árbol del Diagrama de Flujo Cíclico. Haciendo un análisis general se arriba a la conclusión de que cada arco representa una variable del sistema y cada nodo una incógnita del mismo. Cada nodo representa un problema al que hay que dar solución, por lo que coinciden la cantidad de **nodos** con las **Variables Básicas** (V_b) del problema y será por tanto coincidente con el número de ecuaciones que tendrá el **Modelo**. Del total de variables (r), sólo deben ser desconocidas las Variables Básicas, por los que debe existir información del resto de las variables, estas son conocidas como **Variables Informativas** (V_i) y se determinan por la diferencia entre el número de arcos y de variables básicas ($V_i = r - V_b$). La determinación de cual variable es básica y cual informativa obedece a diversos factores, donde el principal lo constituye la experiencia del analista. Para garantizar la ejecución del paso siguiente hay que tener presente que en cada nodo debe incidir, al menos, una variable básica. Es posible que realmente el valor de una variable informativa no se conozca, lo que conllevaría incrementar el modelo con las ecuaciones que salgan de un análisis posterior.

5. Obtención de los Ciclos Fundamentales. Cada Variable Informativa genera un **Ciclo** y determina su sentido. El ciclo sólo se puede cerrar a través de Variables Básicas. Para conformar el ciclo la variable básica se considera positiva (+) si va a favor de su sentido, negativo (-) si va en contra o "0" si no forma parte de él. La superposición de todos los ciclos conforman el Árbol y originan la Matriz Ciclomática.

6. Confección de la Matriz Ciclomática. La Matriz se conforma encabezando cada columna con una Variable Informativa y cada fila con una Variable Básica. De acuerdo a cada ciclo se van escribiendo los "+", "-" o "0", hasta que se ha completado la matriz.

7. Obtención de las Relaciones entre las Variables Básicas y las de información. Las relaciones que constituirán el Modelo se obtienen por filas, es decir, cada Variable Básica está relacionada con las Independientes según las regularidades de la Matriz. Una vez obtenidas las relaciones que conforman el modelo, deben ser chequeadas en el Diagrama de Flujo para comprobar que en realidad constituyen Balances de Masa o Energía. Si el

modelo no ha sido completado por alguna razón, ej. no se conoce el valor de una de las variables informativas, se comienza un nuevo análisis para buscar las relaciones que lo completen.

Este estudio puede aplicarse a la realización de los balances de masa totales o parciales y a los balances de energía, para lo que se hace necesario la aplicación de toda la metodología expuesta a cualquiera de estas técnicas individualmente.

TEMA IV: MÉTODOS TERMOECONÓMICOS

IV. 1 GENERALIDADES

Los balances de exergía proporcionan una poderosa herramienta para la detección de los puntos de un proceso en los cuales las pérdidas de energía y la destrucción de exergía dentro de las fronteras de los sistemas hacen a los procesos reales alejarse de la perfección termodinámica. Nada dicen, al menos de manera directa, acerca de las implicaciones económicas de dichas imperfecciones termodinámicas. Éstas están relacionadas también con los valores de las corrientes energéticas así como con los costos no energéticos implicados en la instalación de transformación y en su operación.

Uno de los aspectos fundamentales de la valoración económica es la definición de los fines de la instalación analizada, en particular qué se quiere obtener y a partir de qué se obtendrá. Esto permite traducir en valores tanto la(s) producción(es) de la instalación, como los gastos en que se incurre para obtener dicha(s) producción(es). A la correcta y objetiva valoración de los productos obtenidos y de los recursos invertidos, se dedica la teoría del costo exergético.

El objeto de la termoeconomía radica en el análisis económico de los sistemas productivos energointensivos (en que estén implicados principalmente los flujos de energía). Por ejemplo:

- Máquinas térmicas
- Refrigeradores y bombas de calor
- Intercambiadores de calor
- Reactores
- Industrias o equipamientos transformadores de energía
- Sistemas que utilizan la energía

Algunos de los aspectos más generales de la Termoeconomía son aplicables a procesos productivos de cualquier tipo pues se puede partir de la base de que todo objeto artificial (manufacturado) es en última instancia producto de transformaciones energéticas de los recursos naturales primarios.

La Termoeconomía dá o persigue dar respuesta a cuestiones de interés teórico y práctico tales como:

- ¿Cómo se pueden asignar costos de producción separados a productos múltiples de un único proceso productivo?
- ¿Cuál es el costo de un flujo interno en un proceso productivo?
- ¿En qué paso de un proceso se presentan las imperfecciones o pérdidas más costosas en recursos primarios?

IV.1.1 Termoeconomía y Ecología

La Termoeconomía estudia aspectos fundamentales relacionados con la Ecología, ya que a partir de sus procedimientos de análisis puede racionalizarse al máximo la explotación

de los recursos energéticos primarios, la utilización de la energía transformada en servicios energéticos y el vertimiento de desperdicios energéticos al entorno.

IV.1.2 Implicaciones económicas del Segundo Principio de la Termodinámica

La Termodinámica es la ciencia que estudia las leyes que rigen las transformaciones energéticas, que casi siempre se encuentran implicadas en toda actividad humana. Permite juzgar sobre la perfección técnica de los procesos productivos desde el punto de vista de las transformaciones de la energía tanto en lo que se refiere a las cantidades de energía implicadas (*conservación de la energía*), como a los aspectos relacionados con la calidad de las diferentes formas de la energía y con su inevitable empeoramiento (*degradación de la energía*). El Segundo Principio de la Termodinámica trata específicamente de la calidad de las diferentes formas de la energía y estudia las causas que provocan su inexorable degradación.

De hecho el ingeniero al evaluar las diferentes calidades de la energía con frecuencia tiene que juzgar sobre las alternativas más ventajosas para una u otra aplicación, juicio que siempre es, en última instancia, económico y al cual no puede responder la Termodinámica únicamente. Es cierto que intrínsecamente el mayor costo de las formas de la energía que presentan mayor calidad es una consecuencia conocida de esta línea de razonamiento, pero no lo es menos el hecho de que utilizando únicamente los principios de la Termodinámica se puede arribar a conclusiones económicamente desacertadas.

La Termoeconomía, combinando las herramientas termodinámicas y económicas, permite la evaluación objetiva de los aspectos económicos de las transformaciones energéticas y, por lo tanto, da posibilidades de juzgar sobre el grado de perfección de dichas transformaciones a la luz de los costos totales implicados, dentro de los cuales es necesario considerar no sólo los consumos de energía de diferentes calidades sino el valor que en recursos energéticos primarios representan los demás costos en que necesariamente hay que incurrir para efectuar dichas transformaciones.

IV.2 TEORÍA DEL COSTO EXERGÉTICO

Interpretación directa del concepto de exergía: Cantidad máxima de trabajo que puede obtenerse de un sistema en cierto estado o de cierta cantidad de energía si se llevase reversiblemente hasta el estado muerto.

Interpretación inversa del concepto de exergía: Cantidad mínima de trabajo que es necesario invertir a partir del estado muerto para llevar al sistema reversiblemente al estado considerado.

Costo Exergético: cantidad real de trabajo (mayor que la mínima) que debe invertirse para obtener cierto estado (y en general cierto recurso material) a partir del estado muerto.

El costo exergético es mayor que la exergía, siendo la diferencia precisamente la destrucción de exergía (D):

$$\text{Costo exergético} > \text{Exergía}$$

$$\text{Exergía} = \text{Costo exergético mínimo (reversible)}$$

IV.2.1 Eficiencia exergética y costo exergético unitario

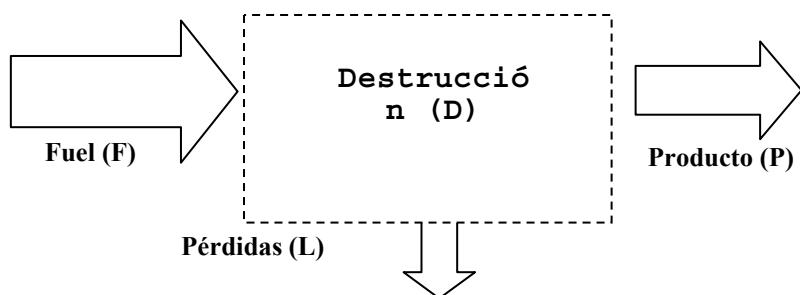
$$\eta_b = \frac{\text{Exergía}}{\text{Costo exergético}} \leq 1 \quad (\text{IV.1})$$

$$k = \frac{1}{\eta_b} = \frac{\text{Costo exergético}}{\text{Exergía}} \geq 1 \quad (\text{IV.2})$$

IV.2.2 Producto, Fuel, Pérdida y Destrucción

Al analizar las instalaciones desde el punto de vista termoeconómico convencionalmente se denomina **Producto** al conjunto de corrientes que constituyen o reflejan el fin u objetivo del proceso y **Fuel** al conjunto de corrientes que identifican los recursos externos invertidos para lograr dichos objetivos.

Dicha distinción permite discriminar las distintas corrientes según sea su fin dentro de la concepción del proceso analizado. Por supuesto que en una instalación en particular y al considerar los subsistemas o equipos individuales que la componen, cierta corriente puede de hecho ser considerada **Producto** para unos y **Fuel** para otros. Esquemáticamente:



$$\text{Producto (P)} = \text{Fuel (F)} - \text{Pérdidas (L)} - \text{Destrucción (D)}$$

Fig. IV.2.1 Balance de Exergía.

Esta convención permite definir de manera general la eficiencia exergética y el costo exergético unitario ahora en función de estos términos:

$$\eta_b = \frac{P}{F} = 1 - \frac{L+D}{F} \quad k_b = \frac{1}{\eta_b} = \frac{F}{P} = 1 + \frac{L+D}{P} \quad (\text{IV.3})$$

Ejemplo:

Si una planta termoeléctrica entrega 100 MW de energía eléctrica que constituye el Producto, mientras consume 28 t/h de combustible con una exergía específica de 42 MJ/kg, el flujo de Fuel será de $42 * 28 * 1000 / 3600 = 327$ MW. Las irreversibilidades totales ($L + D$) serán $327 - 100 = 227$ MW por lo que la eficiencia exergética será $\eta_b = 0.306$ (30.6%) y el costo exergético unitario será $k_b = 3.27$ interpretado como que se necesitan 3.27 unidades de exergía en el Fuel para producir una unidad en el Producto (o que éste es exergéticamente 3.27 veces más caro que aquél).

En instalaciones más complejas la relación funcional no es ya tan evidente y requiere de la aplicación de otras reglas para el análisis, en particular la división en subsistemas que permitan distinguir el aporte de cada uno de ellos al sistema en su conjunto.

IV.2.3 Costo exergético de los flujos internos

Con frecuencia resulta de interés conocer la cantidad de Fuel de un determinado paso o etapa del proceso analizado que ha sido necesario consumir para generar los flujos internos o intermedios. Así, por ejemplo, en la planta ejemplificada más arriba puede ser de interés conocer que sucede con las irreversibilidades del proceso de combustión y de transferencia de calor en el horno del generador de vapor para dar respuesta a la pregunta de cual es el costo en Fuel de los gases de combustión o del vapor generado considerados como productos pero portadores ellos mismos de cantidades de exergía que pueden ser utilizadas a su vez como Fuel en otras etapas del proceso. Así, el vapor generado (Producto del generador de vapor) servirá a su vez como Fuel de la turbina, cuyo Producto pasa entonces a ser la energía mecánica entregada al generador eléctrico.

Tal como se procede en la Termodinámica, es posible seleccionar a conveniencia los límites del sistema a analizar a fin de dar respuesta a las interrogantes de interés en cuanto a los flujos internos o intermedios. Es sin embargo necesario señalar, que los subsistemas seleccionados para determinado análisis habrán de tener necesariamente la adecuada lógica que permita definir con objetividad qué beneficio se persigue con ese componente (P) y a partir de qué (F) se ha de obtener.

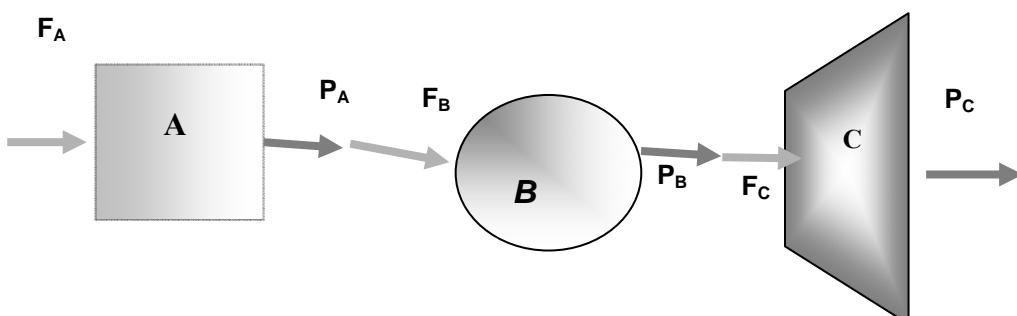


Figura IV.2.2

IV.2.4 Productos múltiples

En muchos casos en que se está analizando un sistema o subsistema con productos múltiples, tales como una industria o componente de una industria que produzca beneficios de diferentes tipos, es importante determinar la distribución de los costos exergéticos atribuibles a cada producto. Tal es el caso por ejemplo de una refinería de petróleo, en la cual a partir del petróleo crudo se obtienen diversos productos como gasolina, diesel, queroseno y otros. También puede servir como ejemplo el caso de una turbina de vapor con producción de trabajo mecánico además de sangrías o extracciones para calentamiento en procesos. Más adelante se establecerán los criterios de distribución y los procedimientos de cálculo para realizar tales estimaciones.

IV.2.5 Procedimiento matricial de balances de masa, energía y exergía

Esquema topológico

Un sistema más o menos complejo objeto de análisis, puede en general ser representado por un conjunto de subsistemas o componentes (máquinas, intercambiadores de calor, reactores, etc.) relacionados entre sí mediante una red de interacciones o corrientes (tuberías, conductores eléctricos, árboles de transmisión, transportadores, etc.).

Sea un sistema de n componentes con m corrientes. Su representación esquemática podría conformar una red de n nodos o vértices unidos por interacciones o aristas (esquema topológico):

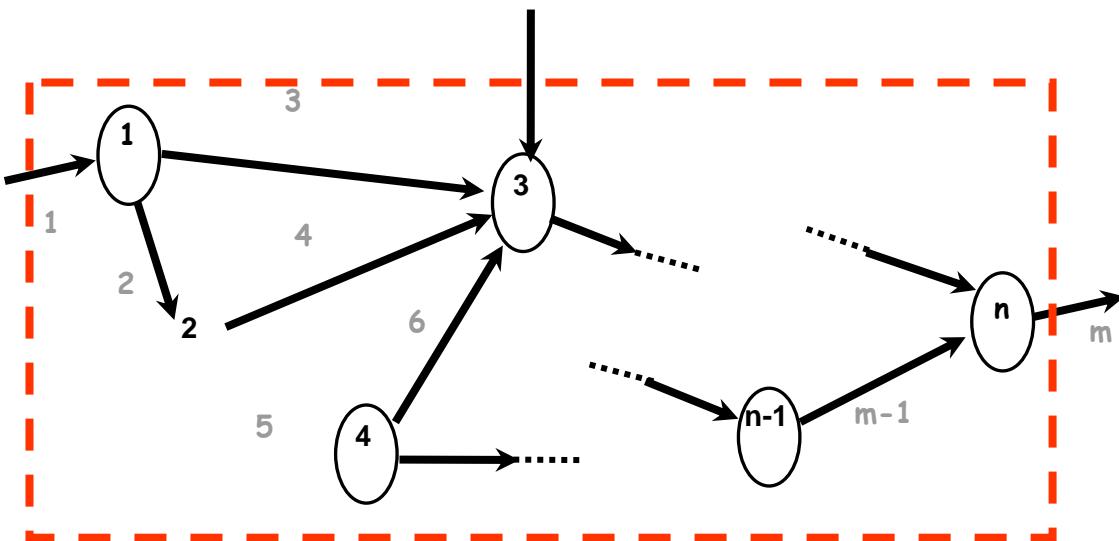


Figura IV.2.3 Esquema Topológico.

Representación Matricial

Así mismo puede tal sistema ser representado convencionalmente por una matriz rectangular de $n \times m$ (n filas correspondientes a subsistemas o elementos componentes y

m columnas correspondientes a corrientes o interacciones). En esta matriz, que recibe la denominación de *matriz de incidencia A*, cada elemento A_{ij} puede tomar valor **+1** si la corriente **j** entra al elemento **i**, valor **-1** si entra y valor **0** si no existe interacción física entre ellos:

	Corriente	1	2	3	...	j	...	m
A_{nm} =	\rightarrow							
	\downarrow	Elemento						
1		+1	-1	-1	0
2		0	+1	0	0
...	
i		a_{ij}
...	
n		0	0	0	-1

Vectores M, E y B

Si cada una de las corrientes puede caracterizarse mediante valores de flujo másico (m_j), flujo energía (E_j) y flujo de exergía (B_j) podrán definirse sendos vectores columna de orden m. En el vector M los elementos M_j representan los flujos másicos de las corrientes de fluido y son nulos para las corrientes de trabajo y calor. En el vector E, los elementos E_j representan los flujos de energía calculados generalmente como el producto de la entalpía específica por el flujo másico ($h_j M_j$) e iguales a W_j y Q_j para los flujos de trabajo y calor respectivamente. En el vector B los elementos B_j son los flujos de exergía ($M_j b_j$ para las corrientes de fluidos, W_j para las de trabajo y $Q_j(1-T_0/T)$ para las de calor). Estas definiciones hacen posible la realización de los balances y la obtención de 3 sistemas de ecuaciones:

	Corriente			
1		M_1	E_1	B_1
2		M_2	E_2	B_2
...	
J		M_j	E_j	B_j
...	
M		M_m	E_m	B_m

Ecuaciones Matriciales

Conservación de la masa:	$A \times M = 0$
Conservación de la energía:	$A \times E = 0$
Destrucción de la exergía:	$A \times B = D$

Cada sistema de ecuaciones representa un vector columna de orden **n** es decir, con ese número de ecuaciones independientes.

Nótese que el balance de exergía es diferente de cero y conduce a la obtención del vector D cuyos elementos D_i representan la destrucción de exergía correspondiente a cada equipo o subsistema a causa de las irreversibilidades internas.

Ecuaciones Adicionales

En general, pueden obtenerse ecuaciones adicionales a partir del conocimiento del sistema y de los subsistemas que lo componen. Por ejemplo, si el subsistema es una **turbina de vapor**, el consumo específico de vapor establece automáticamente una relación entre la potencia entregada y el flujo de vapor consumido, y si es un **generador de vapor** el índice de generación y el coeficiente de exceso de aire, podrán establecer relaciones directas entre el flujo de vapor entregado y los flujos de combustible y de aire para la combustión.

En general, la confección de la matriz de incidencia depende en primer lugar de la división del sistema en subsistemas componentes, división que puede efectuarse de diferentes maneras. Una división detallada del proceso en un gran número de subsistemas proporciona mayores posibilidades de determinar las posibles causas de ineficiencia de la instalación. Sin embargo en ese caso se requiere una mayor cantidad de datos (mediciones físicas y características de los componentes) y es mayor la complejidad del cálculo. La definición por lo tanto, ha de ser el resultado de un análisis previo que permita definir el grado de agregación óptimo para un objetivo determinado.

IV.2.6 Definición F - P - L

En los procedimientos de balances descritos no se hace distinción cualitativa entre las diferentes corrientes que, desde el punto de vista termoeconómico pueden constituir Productos (P), Fueles (F) o Pérdidas (L) y, evidentemente, esta distinción es básica para realizar los análisis según los fines de cada subsistema. A esta etapa se le denomina definición F-P-L.

De forma matricial, la definición F - P - L del conjunto de los subsistemas componentes del sistema deberá cumplir la condición:

$$F - P - L = D \quad (\text{IV.4})$$

donde pueden definirse las nuevas matrices A_F , A_P y A_L como subconjuntos de la matriz de incidencia A , tales que: $F = A_F \times B$, $P = A_P \times B$, $L = A_L \times B$ y $A = A_F + A_P + A_L$.

En cálculos computacionales se requieren además las restricciones siguientes:

$$\begin{aligned} F_j &\geq 0 & j &= 1, 2, \dots, n_f \\ P_j &\geq 0 & j &= 1, 2, \dots, n_p \\ L_j &\geq 0 & j &= 1, 2, \dots, n_l \end{aligned}$$

A fin de garantizar que:

$$F \geq 0; \quad P \geq 0; \quad L \geq 0; \quad F \geq P; \quad 0 \geq \eta_b \geq 1$$

IV.2.7 Singletes y Multiplets

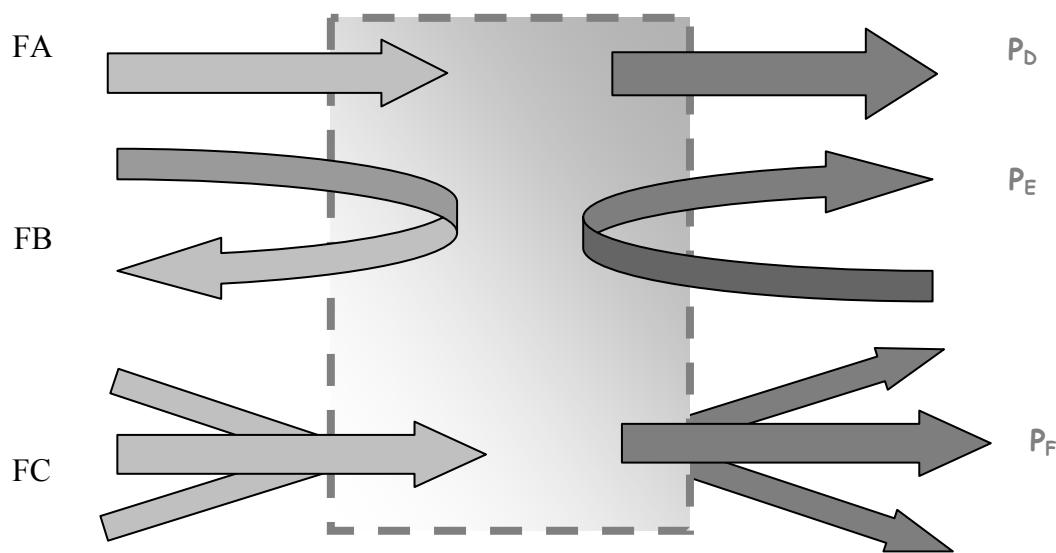


Fig. IV.2.4

Ejemplo 1: Calentador de aire con gases de combustión.

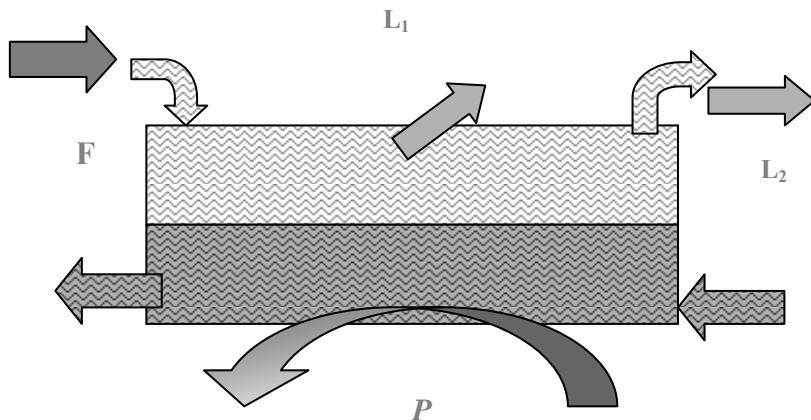


Fig. IV.2.5

- Producto:** Incremento de la exergía del aire (doblete).
Fuel: Exergía de los gases a la entrada (singlete).
Pérdidas: Exergía de los gases a la salida (si no tiene otro uso).
Exergía del calor transferido al ambiente.

Si los gases a la salida del calentador son utilizados o utilizables en otra parte del proceso:

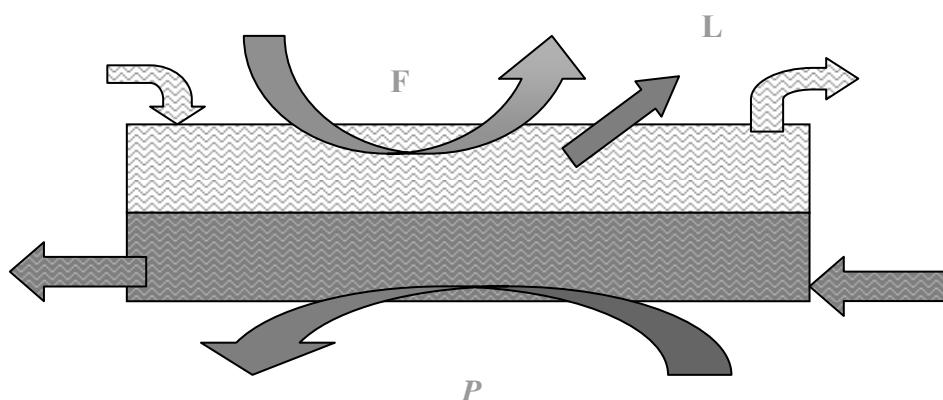


Fig. IV.2.6

Fuel: Disminución de exergía del gas al pasar por el calentador.

Ejemplo 2: Turbina de vapor de condensación – extracción

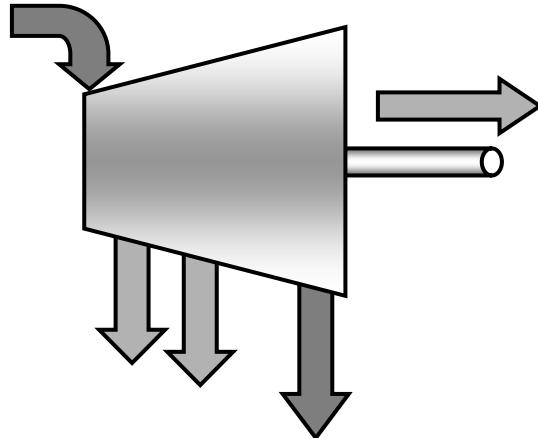


Fig. IV.2.7

Producto: Trabajo Mecánico y Exergías del vapor extraído (teniendo en cuenta que las extracciones generalmente son utilizadas como Fuel en algún otro componente del sistema, por ejemplo en un calentador de agua de alimentación, para calefacción centralizada o en un proceso tecnológico).

Fuel: Exergía del vapor vivo alimentado menos la del vapor de escape al condensador (doblete).

IV. 2.7 Asignación de costos exergéticos. Bases de partida

- El costo exergético de un flujo B^* , Fuel F^* o Producto P^* , es la cantidad real de exergía que ha sido necesario consumir para producirlo.
- Un análisis detallado de la naturaleza del proceso global y del papel que juegan cada uno de los subsistemas en la formación progresiva de los productos finales (definición F-P-L) es lo único que se requiere para resolver el problema de la asignación de costos.
- La idea clave es la siguiente: el costo exergético de los flujos de entrada a un equipo debe ser repartido entre los flujos útiles que abandonan el mismo.

Proposiciones:

1. El costo exergético es una propiedad conservativa.
2. Para las componentes multiplete del Fuel total de un subsistema el costo exergético unitario de los flujos de salida debe ser igual al de los flujos de entrada.
3. Si un subsistema tiene un Producto total formado por varias componentes entonces todas ellas tendrán el mismo costo exergético unitario. Si una componente del Producto tiene varios flujos de salida se les asignará a todos ellos el mismo costo exergético unitario.
4. En ausencia de valoración externa a los flujos de Pérdidas debe asignárseles un costo exergético nulo, ya que no tienen utilidad posterior.

5. En ausencia de valoración externa el costo exergético de los flujos de entrada al sistema es igual a su exergía.

La aplicación de las anteriores proposiciones permite el planteamiento de un sistema de ecuaciones que permite la solución del problema de la asignación de los costos exergéticos al conjunto de corrientes que conforman un sistema. La ecuación matricial básica de los costos exergéticos descrita por la proposición 1 es:

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B}^* = \mathbf{0} \quad (\text{sistema de } n \text{ ecuaciones})$$

Para n subsistemas y m corrientes ($m > n$) se requieren $m-n$ ecuaciones adicionales para resolver la asignación de costos exergéticos de todos los flujos. Por lo tanto se deben determinar los coeficientes de una matriz α ($m-n, m$) y un vector columna ω ($m-n$) que satisfaga:

$$\alpha \times \mathbf{B}^* = \omega$$

La estructura del sistema resultante será:

$$\left[\begin{array}{c} \mathbf{A} \\ \hline \alpha \end{array} \right] \times \mathbf{B}^* = \left[\begin{array}{c} \mathbf{0} \\ \hline \omega \end{array} \right]$$

Si se hacen las transformaciones:

$$\mathbf{A} = \left[\begin{array}{c} \mathbf{A} \\ \hline \alpha \end{array} \right] \quad \text{y} \quad \mathbf{Y}^* = \left[\begin{array}{c} -\mathbf{Y}^* \\ \hline \omega \end{array} \right] \quad \text{para } \mathbf{Y}^* = \mathbf{0} \quad \text{quedaría:}$$

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B}^* = \mathbf{Y}^*$$

Debe observarse que los coeficientes de la matriz \mathbf{A} sólo dependen de los valores que tomen las exergías de los m flujos, por lo cual si estos son conocidos sólo se requiere la evaluación del vector columna \mathbf{Y}^* .

IV.3 COSTO EXERGOECONÓMICO

¿De qué depende el costo monetario de los flujos? El cálculo del costo monetario de los flujos en las plantas energéticas y químicas constituye un problema de capital importancia por cuanto está ligado de manera directa con la repercusión de los costos de producción de las distintas partes, secciones o equipos que constituyen el proceso sobre el costo de los productos finales. Para las instalaciones en que la energía juega un papel preponderante la formación de los costos económicos de los flujos internos y productos finales está relacionada tanto con la eficiencia termodinámica del proceso como con los costos de amortización y mantenimiento de los equipos en que se desarrolla dicho proceso.

Teniendo en cuenta lo anterior se puede definir el **costo exergoeconómico de un flujo de exergía** como la suma del costo monetario de la exergía de entrada necesaria para

producir dicho flujo más el resto de los costos originados en el proceso productivo asociado a su obtención (capital, operación, mantenimiento, etc.)

$$[\text{Costo monetario}] = [\text{Costo exergético}] + [\text{Capital}] + [\text{O&M}] = [\text{Costo exergoeconómico}]$$

Tsatsaronis [], fue el primero en utilizar este procedimiento de evaluación de los costos monetarios de los flujos internos y productos de plantas complejas. Según él, se puede plantear el balance del costo exergoeconómico de cualquier equipo individual, designando por Π los costos monetarios (exergoeconómicos) de los flujos y consecuentemente Π_F y Π_P como los costos monetarios del Fuel y Producto respectivamente:

$$\Pi_P = \Pi_F + Z$$

Donde Z representa el conjunto de costos monetarios que se adicionan en el subsistema y que son debidos a factores no energéticos. Para todos los subsistemas del sistema:

$$A \times \Pi = -Z$$

Las incógnitas Π_j de la ecuación anterior representan los costos exergoeconómicos de los m flujos. Al igual que los costos exergéticos, en los exergoeconómicos se necesitan $m-n$ ecuaciones adicionales. Según las proposiciones 2 a 5 se puede plantear:

$$a \times \Pi = \omega_z$$

Donde ω_z es la valoración económica externa de los flujos de entrada a la planta o de los de salida que no forman parte del Producto total. Análogamente, por ser igual el tratamiento matemático:

$$\left[\frac{A}{\alpha} \right] \times \Pi = \left[\frac{-Z}{\omega_z} \right]$$

$$A \times \Pi = Z \quad (\text{Vector de valoraciones económicas externas})$$

Donde :

$$A = \left[\frac{A}{\alpha} \right] \quad y \quad Z = \left[\frac{-Z}{\omega_z} \right] \quad \text{representa el vector de valoraciones económicas externas.}$$

IV.3.1 Procedimiento de aplicación

1. Definición de la estructura lógica de la planta
 - Elaborar el diagrama de flujos y desagregarlo en subsistemas de equipos.
 - Confeccionar la matriz de incidencia.
 - Definición F-P-L y cálculo de la eficiencia exergética de cada equipo según el papel que desempeña en el proceso global.
2. Cálculo de las exergías de todos los flujos. Pueden ser estimadas si el trabajo es de diseño o medidas si es una auditoría termoeconómica.
3. Aplicación de las reglas de asignación de costos exergéticos. Se determinará la matriz A del sistema y el vector de valoraciones externas Y^* .

4. Cálculo de los costos exergéticos.

- Costos exergéticos de los flujos (B^*).
- Costos exergéticos de los Fueles (F^*) y Productos (P^*) de los equipos, así como los costos exergéticos unitarios (B/B^* , F/F^* y P/P^*)

$$B^* = A^{-1} \times Y^*$$

$$k_j^* = \frac{B_j^*}{B_j}$$

$$F^* = A_F \times B^*$$

$$k_{Fi}^* = \frac{B_{Fi}^*}{B_{Fi}}$$

$$P^* = A_p \times B^*$$

$$k_{Pi}^* = \frac{B_{Pi}^*}{B_{Pi}}$$

1. Cálculo de los costos exergoeconómicos. A partir de la información económica necesaria se determinará el vector Z de valoración económica externa y de ahí los costos exergoeconómicos totales y unitarios de los flujos, Fueles y Productos (Π , Π_F , Π_P , $c_F = \Pi_F/F$ y $c_P = \Pi_P/P$).

$$\Pi = A^{-1} \times Z$$

$$\Pi_F = A_F \times \Pi$$

$$c_{Fi} = \frac{\Pi_{Fi}}{F_i}$$

$$\Pi_P = A_p \times \Pi$$

$$c_{Pi} = \frac{\Pi_{Pi}}{P_i}$$

2. Análisis de los resultados

- ¿Qué flujos tienen los mayores costos exergéticos unitarios?
- ¿Cómo son los costos exergoeconómicos?

En general, la aplicación del procedimiento descrito dependerá del fin que pretende alcanzarse. Las aplicaciones más relevantes para la teoría expuesta conforman los campos principales de aplicación de la Termoeconomía:

- Estudios de factibilidad y optimización durante la fase preliminar de diseño de nuevos procesos.
- Estudios de modificación y optimización de procesos existentes.
- Asignación de costos a los distintos productos de una instalación.
- Contribución al desarrollo de nuevos procedimientos de operación y mantenimiento de plantas industriales.
- Análisis de la conveniencia de modificar la estructura productiva y/o reemplazar equipos en plantas existentes.

IV.3.2 Valoración externa

El vector Y^* de valoración económica externa puede presentar diversas formas alternativas según las condiciones concretas. Algunas de las variantes se discuten a continuación:

Costos amortización exergética

En el balance de costos exergéticos no se tuvo en cuenta el hecho de que los equipos que componen una instalación son ellos mismos productos funcionales de un proceso productivo y que tienen por ello sus propios costos exergéticos. Además, para mantenerlos en funcionamiento es probable que se requiera una cantidad de exergía adicional.

Una vez que se han determinado los costos exergéticos de los equipos, habrá que repartirlos en el total de su vida útil. De tal forma puede obtenerse por métodos convencionales un vector de dimensión n que corresponderá a la Amortización Exergética de los equipos y paralelamente otro vector de Mantenimiento Exergético. Definiendo el vector suma de ambos como:

$$\mathbf{y}^* = \mathbf{y}_A^* + \mathbf{y}_M^*$$

se pueden reformular los balances de costos exergéticos de la instalación (proposición 1, epígrafe IV.2.8) en forma más general:

$$A \times B^* = -\mathbf{y}^*$$

tras la cual subyace ahora el hecho de que al costo exergético del producto de un equipo se carga no solo el costo exergético del Fuel consumido por dicho equipo sino también el costo exergético de su propia amortización y mantenimiento.

Eliminación de residuos

Cuando se analizan las corrientes de pérdidas de exergía, en algunos casos sucede que se requiere un costo exergético adicional para deshacerse de ellas. Ejemplos de ello podrían ser los flujos de ceniza y de gases de combustión de una caldera, que pueden requerir de equipos depuradores consumidores de energía (ciclones, filtros, precipitadores electrostáticos, etc.). La forma de tener en cuenta el costo exergético adicional que provoca la existencia de esos flujos de residuos es no considerar nulo su costo exergético como establece la proposición 4. Así, si se le carga un costo exergético R^* a la operación de eliminar un residuo, entonces la ecuación resultante de aplicar la proposición 4 a ese flujo de pérdida se transformará en:

$$\mathbf{w} = -R^*$$

Transformación de recursos naturales primarios

Raramente los flujos de Fuel consumidos por una instalación industrial están formados únicamente por recursos naturales primarios no transformados (combustibles, metales, recursos geotérmicos, etc.), cuyo único valor provenga de su desequilibrio termodinámico con el ambiente, es decir de su exergía. Así, por ejemplo, el combustible de una caldera tiene un costo exergético en recursos primarios V^* mayor que su exergía, pues ha sufrido antes de utilizarse diferentes procesos: extracción, destilación, almacenamiento, transporte, etc. Si en el análisis se quiere incorporar la contribución de estos factores al

costo exergético de los flujos de la planta, bastará con replantear la ecuación resultante de aplicar la proposición 5 en la forma:

$$\omega = V *$$

Equipos disipativos

Algunos equipos se caracterizan por la ausencia de productos medibles en términos de exergía y su utilidad radica en la colaboración que establecen con otros equipos de la planta para la obtención entre todos de uno o varios Productos. De esa colaboración resulta a veces un mayor producto o eficiencia de los equipos productivos. Tal es el caso del condensador en un ciclo de potencia o de refrigeración. En otras ocasiones la presencia de equipos disipativos es imprescindible desde el punto de vista físico (la chimenea y el ventilador de tiro inducido de una caldera) o legal (precipitadores electrostáticos de partículas). La presencia de estos equipos en una instalación obliga a ampliar las reglas de asignación de costos enunciadas. No hay una regla fija o de aplicación general pues tienen funciones variadas. Una opción racional puede ser asociar los costos exergéticos provenientes de la irreversibilidad de funcionamiento en forma de Fuel cargado a los equipos productivos a los cuales apoya.

IV.4. APLICACIONES DEL MÉTODO TERMOECONÓMICO

Los principios de la teoría del costo exergoeconómico es aplicado principalmente a las etapas de diseño. Con frecuencia es necesario investigar el comportamiento de una planta existente en condiciones de explotación para lo cual normalmente ésta se somete a pruebas experimentales de rendimiento, cuya interpretación es necesario regularizar.

IV.4.1 Objetivos de las pruebas de rendimiento

El problema principal que debe resolverse en el análisis de una planta, tanto en el diseño como en el diagnóstico de su funcionamiento real, consiste en responder a la siguiente cuestión:

¿Dónde, cómo y qué parte de la energía consumida en el proceso puede ahorrarse manteniendo constantes la cantidad y especificaciones de los productos finales?

Una posible solución al problema enunciado consistiría en la creación de un simulador de la planta y en su utilización para resolver cuestiones del tipo ¿Qué pasa si...?. Este simulador debería satisfacer al menos dos requisitos fundamentales: su adecuación específica a la planta que se analiza y su capacidad para reproducir de manera fidedigna los resultados obtenidos durante las pruebas de rendimiento realizadas en ella. Aunque en la práctica bastaría tener en cuenta sólo los parámetros más relevantes si se intenta generalizar el procedimiento a todos los parámetros que determinan el comportamiento real de una instalación, el procedimiento puede ser sumamente complicado y costoso.

En este epígrafe se presenta un procedimiento de diagnóstico energético de procesos complejos más acorde con los métodos clásicos basados en la realización de pruebas de

rendimiento sobre la instalación analizada y en la resolución de los balances individuales. La novedad del procedimiento propuesto se basa en los dos hechos siguientes:

- La comparación de los resultados obtenidos con respecto a la referencia que vienen determinados por el Nivel de Decisión que limita el tipo de las acciones a emprender y cuantifica por tanto las pérdidas inevitables o intrínsecas al proceso productivo.
- La aplicación como herramienta de análisis de la Teoría del Costo Exergético y de las consecuencias que de ella se derivan.

Para la determinación de la prueba de rendimiento de una instalación real deben considerarse simultáneamente varios factores: estructura lógica (equipos, flujos, matriz de incidencia, etc.) que representará la instalación estudiada, los objetivos perseguidos o resultados de la prueba y, finalmente, los medios disponibles (instrumentos de medida, procedimientos de cálculo personal, etc.)

Los objetivos a alcanzar en las pruebas de rendimiento a diseñar, serán los siguientes:

- Evaluar los rendimientos energéticos y exergéticos de la planta global y de los equipos individuales que la componen.
- Separar las pérdidas de energía y las irreversibilidades (pérdidas y destrucciones de exergía) según los equipos en que tienen lugar.
- Determinar los costos exergéticos de todos los flujos así como de los Fueles y Productos de los equipos individuales.

En función de la estructura lógica y de los objetivos perseguidos se procederá a determinar el conjunto de medidas a realizar durante el funcionamiento de la instalación, la instrumentación requerida y el personal necesario.

El proceso de cálculo consta de las siguientes etapas:

- Resolución de los balances de masas y energía. Aunque convencional, se convierte en el factor decisivo al diseñar la prueba de rendimiento, pues condiciona tanto el número y localización de las mediciones como la definición de la estructura lógica. Para la determinación de los vectores M y E resulta necesario determinar simultáneamente la presión, temperatura y composición de los flujos. Por ello el cálculo del vector exergía B se efectúa posteriormente.
- Una vez calculados los flujos de exergía se determinan las pérdidas y destrucciones en los distintos equipos así como los rendimientos energético y exergético.
- Obtenida la matriz de costo A a partir de la teoría del costo exergético se procede a evaluar el costo exergético de los flujos, fueles y productos de los equipos individuales y también los costos exergéticos unitarios.

IV.4.2 Análisis exergético convencional

A continuación se analizan los métodos clásicos del balance exergético para mostrar su aplicación así como sus limitaciones.

Las pérdidas y destrucciones que tienen lugar en los equipos reales constituyen la única manera de cuantificar según una base termodinámica las ineficiencias de los distintos equipos que componen una instalación. Además el rendimiento exergético es el parámetro idóneo para comparar de manera racional el comportamiento de distintos

equipos, e incluso plantas completas aún cuando tengan características y utilidades diferentes. Los primeros criterios de ahorro de exergía provienen directamente de estos hechos.

Formulación de Kotas []

La irreversibilidad total que tiene lugar en una planta o instalación analizada viene dada por:

$$I_T = F_T - P_T = \sum_{i=1}^n I_i \quad (\text{IV.4.1})$$

y en consecuencia su rendimiento exergético podrá plantearse como:

$$\eta_{b,T} = \frac{P_T}{F_T} = 1 - \frac{I_T}{F_T} = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{F_T} \equiv \sum_{i=1}^n \delta_i \quad (\text{IV.4.2})$$

La diferencia $1 - \eta_{b,T}$ es claramente la fracción de la exergía del Fuel que no se transforma en el Producto deseado y que se pierde a causa de las irreversibilidades del proceso.

A partir de la ecuación anterior se ve que esta ineficiencia total puede descomponerse en una sumatoria de términos $\delta_i \equiv I_i / F_T$, tal que cada uno de ellos representa la contribución relativa a la pérdida global de rendimiento del equipo individual al que corresponde.

Otro parámetro que refleja la importancia relativa de las irreversibilidades de un equipo en el conjunto de la planta es $\Psi_i \equiv I_i / I_T$, que representa la fracción de la irreversibilidad total que se debe al equipo i.

Formulación de Steco y Manfrida []

En este caso se parte de cada equipo individual:

$$I_i = F_i - P_i = F_i (1 - \eta_{b,i})$$

De donde la expresión para el rendimiento exergético global de la planta podrá establecerse como:

$$\eta_{b,T} = \sum_{i=1}^n r_i (1 - \eta_{b,i}) \quad (\text{IV.4.3})$$

siendo por definición $r_i = F_i / F_T$ el factor exergético.

La ecuación anterior señala que los ahorros de exergía no solo deben buscarse en equipos con bajos rendimientos exergéticos sino también en aquellos que aún con rendimientos elevados procesan grandes cantidades de exergía.

Puesto que Ψ_i y r_i están relacionados con δ_i y los rendimientos exergéticos $\eta_{b,i}$ y $\eta_{b,T}$ a través de las ecuaciones:

$$\Psi_i = \frac{\delta_i}{1 - \eta_{b,T}} \quad \text{y} \quad r_i = \frac{\delta_i}{1 - \eta_{b,i}} \quad (\text{IV.4.IV})$$

resultará que el subconjunto de parámetros δ_i (o I_i) y $\eta_{b,i}$ será suficiente para formular los criterios de ordenamiento de las posibilidades teóricas de ahorro que puedan realizarse en una planta concreta. Esta información, aunque de gran utilidad, resulta insuficiente desde el punto de vista práctico, pues se requeriría la información inicial de cada equipo.

El balance de exergía simple sirve para detectar qué equipos y con qué magnitud, son responsables de la ineficiencia termodinámica de la planta pero no deja de ser un balance de la “impotencia” de los técnicos para aumentar el rendimiento en cantidades apreciables. Así, no resulta sorprendente la poca utilización que ha tenido el balance exergético en las pruebas de rendimiento reales. Tal vez la escasa utilización del concepto de exergía en el ámbito industrial pueda justificar este hecho, pero no deja de ser cierto, que la falta de un procedimiento preciso que resuelva dicha sensación de impotencia también ha jugado un papel importante.

IV.4.3 Ahorro técnico de exergía: nivel de decisión

No todo el ahorro de exergía termodinámicamente posible puede ser realizado en la práctica. El ahorro potencial de cada equipo está limitado por ciertas restricciones físicas, técnicas, económicas y otras. Así, para una instalación concreta el *ahorro técnico de exergía* puede expresarse como:

$$I_\tau = I - I_D \quad (\text{IV.4.5})$$

Donde I_D es lo que Kotas denomina irreversibilidad intrínseca, que es la que corresponde a las condiciones de diseño. De ahí que la fracción de ahorro termodinámico que es susceptible de materializarse en ahorro técnico venga definida por el nivel de decisión de las personas o entidades que abordan el problema. Al elevar éste, el conjunto de acciones disponibles se amplía al desaparecer restricciones con lo cual la irreversibilidad intrínseca disminuye, aumentando el potencial de ahorro de exergía o ahorro técnico. Así, por ejemplo, los diseñadores de una planta pueden realizar mejoras en el proceso productivo, seleccionar equipos más eficientes por lo cual su potencial de ahorro técnico es mayor que el del personal de operación y mantenimiento que podrá conseguir en el mejor de los casos逼近arse a los valores de diseño.

La cantidad de Fuel adicional consumida por una instalación podrá repartirse también entre los distintos equipos que la componen en la forma:

$$I_{\tau,T} = F_T - F_{T,D} = I - I_D = \sum (I_i - I_{i,D}) = \sum (I_{\tau,i}) \quad (\text{IV.4.6})$$

Donde $I_{\tau,i}$ es el incremento de la irreversibilidad local de un equipo sobre el correspondiente a la condiciones de diseño cuando la planta entrega igual cantidad de producto. No debe confundirse el incremento de la irreversibilidad local con el ahorro técnico de exergía que puede lograrse al llevar un equipo hasta las condiciones de diseño, lo cual constituye en muchos casos el principal objetivo del estudio a efectuar.

IV.4.4 El proceso de formación del costo exergético

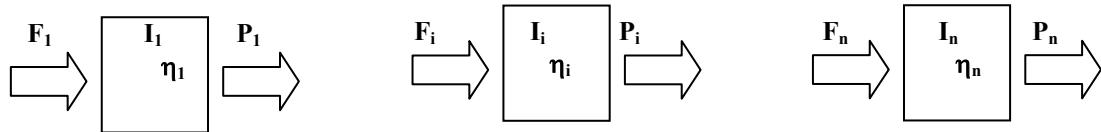


Fig. IV.4.1

Equipo individual

Sea el equipo genérico i de la figura IV.4.1. Para el mismo son válidas las siguientes ecuaciones:

- Balance de exergía

$$F_i = P_i + I_i \quad (\text{IV.4.7})$$

- Rendimiento exergético

$$\eta_{b,i} = \frac{P_i}{F_i} = \frac{1}{k_i} \quad (\text{IV.4.8})$$

- Costo exergético unitario del Fuel

$$k_{F,i}^* = \frac{F_i^*}{F_i} \quad (\text{IV.4.9})$$

- Costo exergético unitario del Producto

$$k_{P,i}^* = \frac{P_i^*}{P_i} \quad (\text{IV.4.10})$$

- Balance de costo energético

$$F_i^* = P_i^* \quad (\text{IV.4.11})$$

De las cuales se deduce que:

$$\begin{aligned} k_{P,i}^* &= k_{F,i}^* \frac{F_i}{P_i} = k_{F,i} k_i \\ \Delta k_i^* &\equiv k_{P,i}^* - k_{F,i}^* = k_{F,i}^* (k_i - 1) \end{aligned} \quad (\text{IV.4.12})$$

Estas expresiones indican que el incremento del costo exergético unitario en todo equipo de una instalación es siempre positivo o nulo. Solo en aquellos en que se desarrollan procesos reversibles el Producto tiene un costo exergético unitario igual al del Fuel. En caso contrario es mayor. Por otro lado, en equipos con un rendimiento similar, dicho

aumento es directamente proporcional al costo exergético unitario del Fuel. De este hecho se derivan importantes consecuencias.

Proceso secuencial

Considerando ahora el conjunto de n equipos que completan el proceso secuencial mostrado en la figura IV.4.1 en el cual el Producto de un equipo es usado como Fuel en el siguiente, si se aplica el balance de costo exergético de cada equipo a la secuencia se llega al siguiente conjunto de igualdades:

$$F_1^* = P_1^* = \dots = F_{i-1}^* = P_{i-1}^* = F_i^* = P_i^* = F_{i+1}^* = P_{i+1}^* = \dots = F_n^* = P_n^*$$

Tomando como valoración externa que el costo exergético del Fuel que alimenta la instalación es igual a su exergía:

$$F_1^* = F_1$$

puede demostrarse que:

$$\begin{aligned} k_{P,i}^* &= \frac{P_i^*}{P} = \prod_{l=1}^i k_l \\ P_i^* &= F_1 = P_i + \sum_{l=1}^i I_l \end{aligned} \quad (\text{IV.4.13})$$

Estas expresiones muestran que el costo exergético unitario del Producto de un equipo individual es igual a la inversa del rendimiento exergético del conjunto de equipos utilizados para obtenerlo y que al costo exergético se cargan tanto la exergía del Producto como todas las irreversibilidades de la parte del proceso global de la planta implicada en su obtención.

IV.4.5 Principio de la no-equivalencia de las irreversibilidades locales

Para el proceso global que se desarrolla en la planta de la figura IV.4.1 el balance de exergía vendría dado por:

$$F_T = P_T + I_T \quad (\text{IV.4.14})$$

Si se mantiene fija la cantidad de Producto, cualquier modificación en el funcionamiento de la planta provocará un incremento o disminución en el consumo de Fuel igual a la variación en la irreversibilidad total:

$$\Delta F_T = \Delta I_T$$

Supóngase que se varía el rendimiento exergético de uno de los equipos, manteniéndose invariable el de los demás. Sea éste el equipo i , por ejemplo. Entonces se cumplirá que:

$$\Delta F_T = \Delta I_T$$

$$(k_{F,i})_{const} = \frac{F_1}{F_i} = \frac{F_1 + \Delta F_1}{F_i + \Delta F_i} \quad (\text{IV.4.15})$$

Puede demostrarse entonces que:

$$\Delta F_T = \Delta I_T = k_{F,i} \Delta F_i = k_{F,i} \Delta i_i \quad (\text{IV.4.16})$$

que indica que el costo exergético marginal de la irreversibilidad en el equipo i es igual al costo exergético unitario del Fuel de dicho equipo, es decir:

$$\left(\frac{\partial F_T}{\partial I_i} \right)_{\eta_{I \neq i}} = k_{F,i}^* \quad (\text{IV.4.17})$$

La primera consecuencia de este análisis es que no existe equivalencia entre las irreversibilidades de los equipos individuales de una instalación en el sentido de que la repercusión sobre el consumo de Fuel para un mismo incremento de la irreversibilidad en distintos equipos es tanto mayor cuanto más avanzada sea su posición en el proceso productivo.

La segunda consecuencia proviene de analizar el hecho de que al modificarse el rendimiento del equipo i se producirá una variación local de la irreversibilidad de todos aquellos equipos que le siguen en la cadena de producción por un valor de:

$$\Delta I_T - \Delta I_i = (k_{F,i}^* - 1) \Delta I_i \quad (\text{IV.4.18})$$

El estudio y aplicación de estas consecuencias a las pruebas de rendimiento de las instalaciones reales permite clarificar y cuantificar las causas reales del consumo adicional de Fuel total de la planta determinado en una prueba de rendimiento.

IV.5 OPTIMIZACIÓN TERMOECONÓMICA

El objetivo de la optimización de una planta es establecer un diseño que sea en primer lugar factible desde el punto de vista técnico, y después, de ser posible, óptimo desde el punto de vista económico.

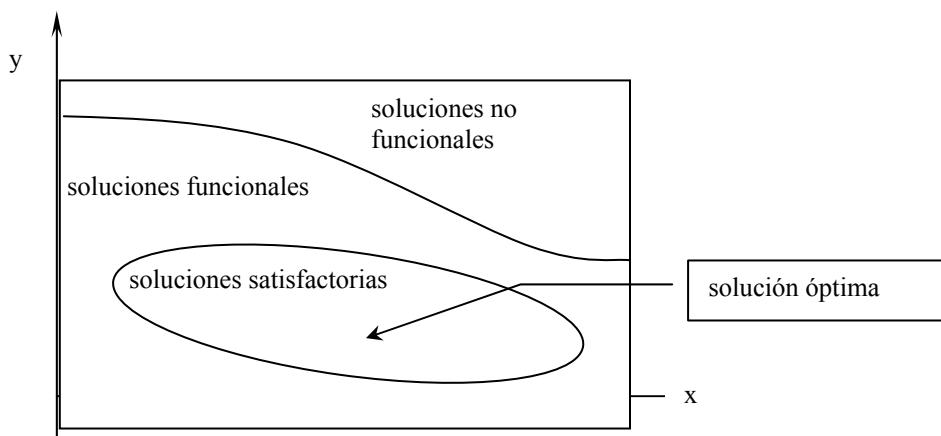


Fig. IV.5.1

IV.5.1 Etapas del diseño de procesos

1. **Síntesis.** Se establece qué equipos han de utilizarse y cómo deben interactuar para satisfacer los requerimientos del diseño. Es la etapa inventiva del diseño y requiere la consideración de un número grande de alternativas discretas, lo que resulta difícil de sistematizar. La Termoeconomía mediante la conexión que consigue entre la estructura y la eficiencia, puede aportar un buen aparato de ayuda a la síntesis.
2. **Análisis.** Consiste en el planteamiento y resolución de las ecuaciones requeridas para predecir cómo se comportaría la estructura del sistema diseñado si fuese construido. Un paso importante en el análisis es la elección de las variables de diseño (temperatura, presión, composición química de los flujos, tipo, tamaño y forma de los equipos, materiales, etc.) y el conocimiento de sus valores. La interrelación entre dichas variables conforma el aparato matemático de ecuaciones cuya solución describe el comportamiento de la estructura sintetizada. Los procedimientos termoeconómicos permiten concretar los sistemas de ecuaciones directamente de la descripción topológica de la estructura y las leyes de la Termodinámica y las consideraciones de la teoría del costo exergético.
3. **Evaluación.** Se asigna una valoración a la estructura. Esta valoración puede ser el costo, la seguridad, el consumo de energía o una combinación de ellas. En otras palabras, se construye la función de decisión. La elección del costo exergoeconómico en su carácter unificador de variables termodinámicas y económicas, es con frecuencia la más importante variable de decisión en los sistemas energéticos.
4. **Optimización.** Es la búsqueda sistemática dentro del rango de condiciones de operación permitido para mejorar la función de evaluación tanto como sea posible. El propósito de la optimización es en general, encontrar el conjunto de valores de las variables de diseño que minimizan el costo de los productos finales. Esto requiere expresar el costo de los factores de producción que sean relevantes (capital, materias primas, portadores energéticos, etc.) en función de las variables

de diseño, formular la función objetivo que se haya seleccionado como representativa de la calidad de óptimo del esquema, disponer del modelo matemático capaz de representar el comportamiento del sistema y finalmente la búsqueda de la combinación de variables que proporcionan el mínimo costo total.

La ventaja de la aproximación termoeconómica radica en el hecho de que, al incorporar en sí misma la complejidad de las interacciones estructurales en la determinación de los costos, facilita la definición de procedimientos adecuados para la optimización local de equipos y proporciona un enfoque simple y efectivo para el análisis de sensibilidad (influencia relativa de parámetros y equipos sobre el costo de producción). Todos los métodos de optimización termoeconómica se basan en la misma idea: si es conocido el costo unitario de la irreversibilidad local de un equipo, entonces puede establecerse la relación aproximada entre una inversión dirigida a mejorar su eficiencia y el ahorro económico de su repercusión en Fuel.

IV.5.2 Modelos de costos para equipos y plantas

La aproximación más sencilla al plantear un problema de optimización de un sistema o equipo es considerarlo en su nivel máximo de agregación:

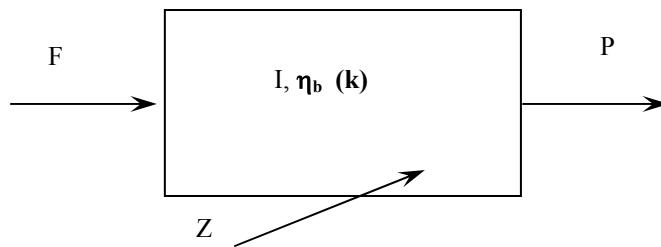


Fig. IV.5.2

El costo total de producción podrá plantearse como:

$$\Pi_P = \Pi_F + Z_A + Z_O \quad (\text{IV.5.1})$$

donde Z_A es la amortización del equipo y Z_O el resto de los costos no contemplados en Z_A ni en Π_F como por ejemplo los costos de mantenimiento.

La optimización del sistema o equipo pasa ahora por relacionar los distintos costos con los parámetros termodinámicos que definen la eficiencia (η_b , k y δ) y con su tamaño (F , P), y minimizar cualquiera de estas dos funciones objetivo:

$$C_P = (c_F F + Z) / P \quad (\text{IV.5.2})$$

$$\Pi_P = c_F F + Z \quad (\text{IV.5.3})$$

A continuación se presentan algunas de las propuestas realizadas en la literatura especializada para establecer dichas relaciones:

Modelo de Szargut:

Si previamente se ha realizado un conjunto de cálculos de optimización para un amplio rango de variación, tanto de la cantidad de producto como de la eficiencia exergética de un equipo o instalación de estructura prefijada, los resultados obtenidos podrán utilizarse para ajustar las constantes de las expresiones de relación propuestas en el modelo elegido.

Así, por ejemplo en el caso de un ciclo de refrigeración por compresión, la eficiencia exergética óptima dependerá principalmente del tiempo de operación anual y del costo de la energía eléctrica, además de la capacidad nominal de la instalación. La eficiencia exergética aumentará al hacerlo las superficies de transferencia de calor en el evaporador y el condensador, pero a costa de un mayor costo de inversión.

Esta relación puede generalizarse formulando una ecuación que haga la inversión infinita para la eficiencia máxima y que tienda a un valor mínimo constante cuando la eficiencia se aproxime a cero. Szargut y Maczek [] han propuesto la siguiente ecuación que reúne dichas características y admite de forma implícita que la máxima eficiencia que puede alcanzarse en la práctica coincide con el límite termodinámico:

$$J = J_0 + P j_0 \left(\frac{\eta_b}{1 - \eta_b} \right)^m$$

donde :

J_0 Costos de capital constantes,

P Producto de la instalación

j_0 Factor de proporcionalidad

m Exponente cara terístico del tipo de planta.

(IV.5.4)

Los valores de J_0 , j_0 y m son constantes que deben ajustarse en función de los resultados obtenidos para distintos diseños óptimos (mínima inversión para P y η_b prefijados).

Los costos de operación anual para la instalación pueden expresarse a través de la siguiente ecuación:

$$k = P \tau_n \left[\frac{1}{\eta_b} (1 + \xi) c_F + c_0 \right] + k_0$$

donde :

τ_n tiempo de operación anual a plena carga

c_F costo exergoeconómico unitario del Fuel (IV.5.6)

ξ Factor de incremento por utilidades y residuos

c_0 Costo exergoeconómico unitario de mantenimiento, operación, etc.

k_0 Costos de operación constantes

Si la cantidad de producto se mantiene constante, la función a minimizar será el costo unitario del producto:

$$c_p = \frac{aJ + k}{P\tau_n} \quad (\text{IV.5.7})$$

donde a es el factor de amortización anual.

Introduciendo en esta ecuación las dos anteriores y teniendo en cuenta que η_b es la única variable independiente resulta la siguiente condición para el diseño óptimo:

$$\frac{dc_p}{d\eta_b} = 0 \rightarrow \eta_b^{\text{opt}} = \frac{1}{1 + (mL)^{1/(m+1)}}$$

donde :

$$L = \frac{aj_0}{c_F(1 + \xi)\tau_n}$$

es el denominado número de similitud termoeconómica.

(IV.5.8)

Sustituyendo este resultado en la ecuación de la inversión se obtiene:

$$J^{\text{opt}} = J_0 + Pj_0^{1/(m+1)} \left[\frac{c_F(1 + \xi)\tau_n}{am} \right]^{m/(m+1)} \quad (\text{IV.5.9})$$

Este método de optimización requiere conocer los parámetros característicos (J_0 , j_0 , m , a , c_F , ξ y τ_n) del sistema en cuestión de estructura predeterminada. Su aplicación más importante es el estudio de cómo varían la eficiencia y la inversión óptimas en función de algunos de ellos (p. ej. a , c_F , ξ y τ_n). Se ha demostrado su utilidad en plantas de potencia, ciclos de refrigeración, hornos, etc.

Modelo de Tsatsaronis

Según Tsatsaronis [] puede asumirse que, para un equipo o planta de configuración dada los costos de amortización, operación y mantenimiento, Z , son una función del tipo:

$$Z = \frac{b}{I^n} + d \quad (P \text{ constante}) \quad (\text{IV.5.10})$$

donde b , d y n son constantes características del tipo de equipo o planta y de su capacidad. En este caso la función a minimizar será:

$$c_p = \frac{c_F F + Z}{P}$$

o también :

$$(c_p - c_F)P = c_F I + Z = c_F I + \frac{b}{I^n} + d$$

ya que c_F y P son constantes.

(IV.5.11)

Derivando esta última ecuación e igualando a cero resulta la siguiente condición para el óptimo:

$$I^{\text{opt}} = \left(n \frac{b}{c_F} \right)^{1/(n+1)}$$

(IV.5.12)

Modelo de Levi

Levi [] plantea la siguiente ecuación para la inversión:

$$\frac{J}{P} = \frac{A}{1 - r_B} e^{\alpha(r_P/r_B)} \left(\frac{r_P}{r_B} \right)^\beta$$

(IV.5.13)

donde A , α y β son parámetros ajustables a los datos de inversión disponibles para el tipo de planta o equipo que se estudia y:

$$r_P = \frac{P}{P_n} \quad (P_n \quad \text{Producto nominal característico}) \quad (\text{IV.5.14})$$

$$r_B = \frac{\eta_b}{\eta_b^{\text{máx}}} \quad (\eta_b^{\text{máx}} \quad \text{Límite técnico de la eficiencia}) \quad (\text{IV.5.15})$$

Obsérvese las siguientes características de esta función:

- a) Cuando $r_B \rightarrow 1$ entonces $J \rightarrow \infty$ (límite técnico).
- b) El cociente r_P/r_B es un indicador del tamaño previsible de la planta o equipo que aumentará al hacerlo P o r_P y al disminuir η_B o r_B para la configuración dada.
- c) Con $\alpha > 0$ el término exponencial aumenta al hacerlo r_P/r_B .
- d) Con $\beta < 0$ el término potencial recoge las economías de escala.

El ajuste por mínimos cuadrados de los parámetros A , α y β y un conjunto de datos disponibles:

$$P_j, (\eta_b)_j, J_j \quad j = 1, \dots, m$$

pasa según puede demostrarse, por resolver el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\begin{aligned} \sum_j [\alpha x_j + \beta \ln(x_j) + \gamma - y_j - z_j] &= 0 \\ \sum_j [\alpha x_j^2 + \beta x_j \ln(x_j) + \gamma x_j - x_j y_j - x_j z_j] &= 0 \\ \sum_j [\alpha x_j \ln(x_j) + \beta x_j \{\ln(x_j)\}^2 + \gamma \ln(x_j) - (y_j) \ln(x_j) - z_j \ln(x_j)] &= 0 \end{aligned}$$

cuyas variables independientes son α , β y $\gamma = \ln A$. Previamente deberá hacerse la siguiente transformación de datos:

$$\begin{aligned} x_j &= \frac{P_j/P_n}{(\eta_b)_j/(\eta_b)^{máx}} = \left(\frac{r_p}{r_B} \right)_j \\ y_j &= \ln \left[1 - \frac{(\eta_b)_j}{(\eta_b)^{máx}} \right] = \ln(1 - r_B)_j \\ z_j &= \ln(J/P)_j \end{aligned}$$

El costo del producto anual producido vendrá dado por:

$$c_p P \tau_n = a \left(\frac{J}{P} \right) P + c_F (1 + \xi) P \tau_n + k_0 P \quad (\text{IV.5.16})$$

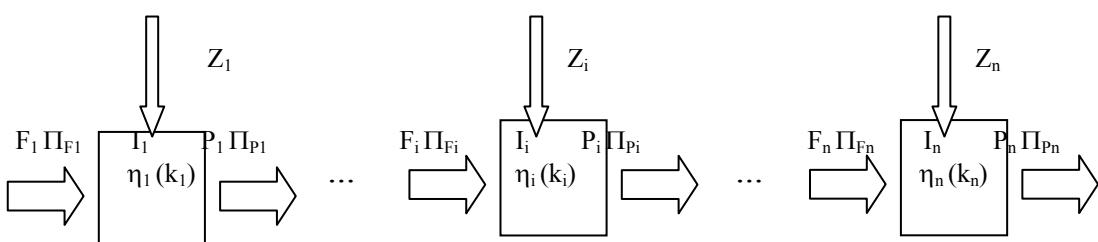
donde a , ξ , k_0 y τ_n tienen el mismo significado que en el modelo de Szargut.

Dividiendo por $P \tau_n$ resulta:

$$c_p = \frac{c_F (1 + \xi)}{\eta_b} + \frac{a}{\tau_n} \left(\frac{J}{P} \right) + \frac{k_0}{\tau_n} \quad (\text{IV.5.17})$$

IV.5.3 El proceso de formación del costo económico

Sea el proceso mostrado en la figura:



Para cada uno de los equipos individuales que lo componen el balance del costo económico se expresará como:

$$\Pi_{P,i} = \Pi_{F,i} + Z_i \quad (\text{IV.5.18})$$

y en términos unitarios:

$$c_{P,i} P_i = c_{F,i} F_i + Z_i \quad (\text{IV.5.19})$$

Si esta expresión se multiplica por $1/(c_{F,i} P_i)$, resulta:

$$\frac{c_{P,i}}{c_{F,i}} = \frac{F_i}{P_i} + \frac{Z_i}{c_{F,i} P_i} \quad (\text{IV.5.20})$$

y como $F_i/P_i = k_i = 1/\eta_{b,i}$:

$$\frac{c_{P,i}}{c_{F,i}} = k_i \left(1 + \frac{Z_i}{c_{F,i} F_i} \right) \quad (\text{IV.5.21})$$

Esta expresión indica que el costo unitario del producto es siempre mayor que el del Fuel ($k_i > 1$; $Z_i > 0$) y muestra las dos causas fundamentales de su incremento: la ineficiencia de la transformación energética y la amortización del equipo en que ésta se lleva a cabo.

Otra ecuación que refleja esta misma idea puede obtenerse sustituyendo el balance de exergía en la ecuación (IV.5.19):

$$c_{P,i} P_i = c_{F,i} (P_i + I_i) + Z_i \quad (\text{IV.5.22})$$

a partir de la cual:

$$c_{P,i} - c_{F,i} = \frac{c_{F,i} I_i + Z_i}{P_i} \quad (\text{IV.5.23})$$

Puesto que Z_i e I_i son siempre positivos, se cumplirá que en todo equipo tendrá lugar un incremento del costo exergoeconómico unitario del producto respecto al del fuel consumido.

Tanto la ecuación (IV.5.19) como la (IV.5.20) ponen de manifiesto que en un sistema secuencial los costos unitarios de los flujos aumentan al avanzar en el proceso productivo.

Tsatsaronis [] ha definido el factor exergoeconómico de un equipo mediante la expresión:

$$\xi_i = \frac{Z_i}{c_{F,i} I_i + Z_i} \quad (\text{IV.5.24})$$

Este parámetro pondera la repercusión relativa que tienen los costos de inversión sobre el incremento del costo exergoeconómico unitario que se produce en un equipo. Si está próximo a la unidad indica que existen pocas posibilidades de mejorar la economía del proceso mediante una mayor inversión en el equipo que tienda a disminuir la irreversibilidad. Por el contrario, un factor exergoeconómico muy pequeño muestra que, al menos en teoría, resultará posible y probablemente rentable realizar una inversión adicional en el equipo con vistas a mejorar su eficiencia termodinámica.

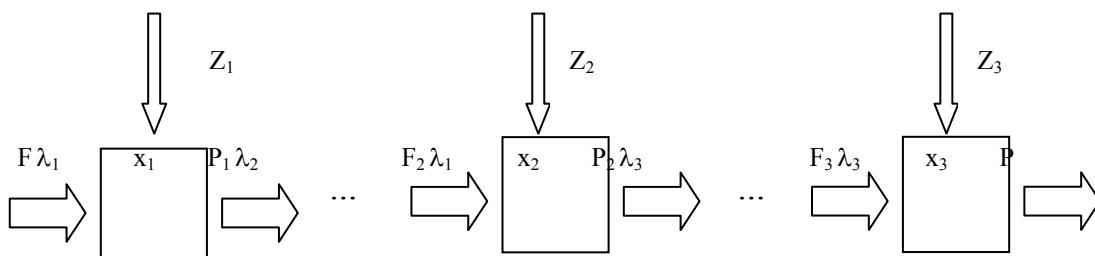
El factor exergoeconómico es una herramienta muy útil para investigar, en procesos o plantas de tecnología bien establecida, en qué equipos o subprocessos debe centrarse una mejora efectiva de su eficiencia y para valorar el potencial económico de las alternativas de mejora establecidas.

IV.5.4 El método autónomo

La optimización de un sistema completo al nivel de detalle, es decir, tomando en consideración de manera simultánea todos los equipos y sus variables de diseño, resulta extremadamente compleja en la práctica, salvo en aquellos casos en que el problema esté bien condicionado para su tratamiento con técnicas especiales de optimización: programación lineal, programación dinámica, programación geométrica, etc.

A continuación se verá como, en algunos casos y con la ayuda de técnicas basadas conceptualmente en la Termoeconomía puede descomponerse el problema de la optimización global en un conjunto de subproblemas más fáciles de abordar.

La primera técnica a estudiar se conoce con el nombre de método autónomo de optimización termoeconómica y se basa en los trabajos de El-Sayed, Evans y Tribus []. Para ilustrarla considérese un sistema secuencial formado por tres equipos tales que los dos últimos consumen como fuel el producto del equipo precedente.



Suponiendo, por simplificar que cada equipo sólo tiene una variable de diseño independiente, x , que puede ser cualquiera, por ejemplo el rendimiento exergético. Si el producto total del proceso está prefijado, la función objetivo a optimizar será el costo total por unidad de tiempo y vendrá dado por:

$$\Pi_T = c_F F + Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (\text{IV.5.25})$$

De acuerdo con los modelos establecidos en el apartado anterior o con otros distintos podrá relacionarse el costo de amortización, operación y mantenimiento de un equipo con su producto y con la variable de diseño independiente. Resultarán así tres restricciones de igualdad:

$$Z_1 = f_1^Z(P_1, x_1)$$

$$Z_2 = f_2^Z(P_2, x_2)$$

$$Z_3 = f_3^Z(P_3, x_3)$$

Por otro lado, existirá para cada equipo una relación o modelo físico que ligue el consumo de fuel con el producto obtenido:

$$F = f_1^F(P_1, x_1)$$

$$P_1 = f_2^F(P_2, x_2)$$

$$P_2 = f_3^F(P_3, x_3)$$

Dado que este es un problema de optimización sujeto a restricciones de igualdad, será utilizado el método de los multiplicadores de Lagrange (λ). La función lagrangeana resultará:

$$L = c_F F + f_1^Z(P_1, x_1) + f_2^Z(P_2, x_2) + f_3^Z(P_3, x_3) + \lambda_1 [f_1^F(P_1, x_1) - F] + \lambda_2 [f_2^F(P_2, x_2) - P_1] + \lambda_3 [f_3^F(P_3, x_3) - P_2] \quad (\text{IV.5.26})$$

La condición de costo mínimo total vendrá determinada por las siguientes relaciones de igualdad:

$$\frac{\partial L}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1} [f_1^Z + \lambda_1 f_1^F] = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_2} [f_2^Z + \lambda_2 f_2^F] = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial x_3} = \frac{\partial}{\partial x_3} [f_3^Z + \lambda_3 f_3^F] = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial F} = \frac{\partial}{\partial F} [c_F F - \lambda_1 F] = 0 \quad \Rightarrow \lambda_1 = c_F$$

$$\frac{\partial L}{\partial P_1} = \frac{\partial}{\partial P_1} [f_1^Z + \lambda_1 f_1^F - \lambda_2 P_1] = 0 \quad \Rightarrow \lambda_2 = \frac{\partial}{\partial P_1} [f_1^Z + \lambda_1 f_1^F]$$

$$\frac{\partial L}{\partial P_2} = \frac{\partial}{\partial P_2} [f_2^Z + \lambda_2 f_2^F - \lambda_3 P_2] = 0 \quad \Rightarrow \lambda_3 = \frac{\partial}{\partial P_2} [f_2^Z + \lambda_2 f_2^F]$$

La resolución conjunta de este sistema de seis ecuaciones junto con las tres correspondientes a las restricciones físicas permitirá calcular todas las variables contempladas para un diseño óptimo de la instalación.

Obsérvese que en este problema los multiplicadores de Lagrange coinciden con los costos exergoeconómicos marginales de los fueles de entrada a los equipos según muestran las tres últimas ecuaciones, mientras que las tres primeras representan las funciones objetivos locales de cada equipo que reflejan la competencia entre los costos de capital y de fuel.

Si ello es posible conviene que las variables independientes elegidas sean los rendimientos exergéticos de los equipos. En este caso:

$$f_1^F = \frac{P_1}{\eta_{b,1}} \quad f_2^F = \frac{P_2}{\eta_{b,2}} \quad f_3^F = \frac{P_3}{\eta_{b,3}}$$

Si además se cumple que los costos de capital varían linealmente con la cantidad de producto, es decir:

$$f_1^Z = P_1 f_1(\eta_{b,1}) \quad f_2^Z = P_2 f_2(\eta_{b,2}) \quad f_3^Z = P f_3(\eta_{b,3})$$

Los multiplicadores de Lagrange resultarán:

$$\lambda_2 = f_1(\eta_{b,1}) + \frac{c_F}{\eta_{b,1}} \quad \lambda_3 = f_2(\eta_{b,2}) + \frac{c_F}{\eta_{b,1} \lambda_2} \quad (\text{IV.5.27})$$

Obsérvese en este caso la total correspondencia entre los multiplicadores de Lagrange y los costos exergoeconómicos unitarios de los flujos. En efecto, como:

$$f_1(\eta_{b,1}) = \frac{Z_1}{P_1}$$

(IV.5.28)

se cumplirá que:

$$\lambda_2 = \frac{Z_1}{P_1} + \frac{c_F}{\eta_{b,1}}$$

(IV.5.29)

Sustituyendo $\eta_{b,1}$ por P_1/F y multiplicando todos los términos por P_1 :

$$\lambda_2 P_1 = Z_1 + c_F F$$

(IV.5.30)

Comparando ahora con el balance económico del equipo:

$$c_{P,1} P_1 = Z_1 + c_F F$$

(IV.5.31)

queda completa la demostración planteada que puede extenderse al resto de los flujos del proceso secuencial.

Si bien todas las circunstancias mencionadas hasta ahora no tiene por qué presentarse en los problemas reales, si cabe considerarlas razonables en muchos casos. Su importancia radica en que permiten enunciar el siguiente principio:

Puede optimizarse a escala local el diseño de un equipo o subproceso de una planta compleja, considerando como costo marginal del fuel consumido su costo exergoeconómico unitario, al que en lo sucesivo se le dará el nombre de principio del aislamiento termoeconómico.

IV.5.5 Coeficientes Estructurales

La distribución de las irreversibilidades por equipos y el conocimiento de la exergía de los flujos para un diseño dado de la planta resulta de gran utilidad. Sin embargo, es todavía de mayor interés para optimizar el diseño, el disponer de información acerca de qué efecto tiene sobre el consumo total de fuel una modificación en la irreversibilidad local de un equipo ocasionada por un cambio producido en una variable libre de diseño propia del mismo. Estos efectos relativos pueden expresarse convenientemente mediante los denominados coeficientes estructurales. Beyer [] fue el primero en desarrollar técnicas de optimización basadas en ellos y Brodyanskii [] ha realizado también importantes contribuciones metodológicas.

Los coeficientes estructurales pueden utilizarse para estudiar el efecto de la estructura de una planta sobre su eficiencia, para optimizar sus equipos individuales y para valorar correctamente el costo de los flujos internos y productos.

Coeficientes Estructurales de Vínculos Internos

Supóngase una planta o sistema como el mostrado esquemáticamente en la figura que se pretende diseñar de manera óptima para obtener determinada cantidad de producto.

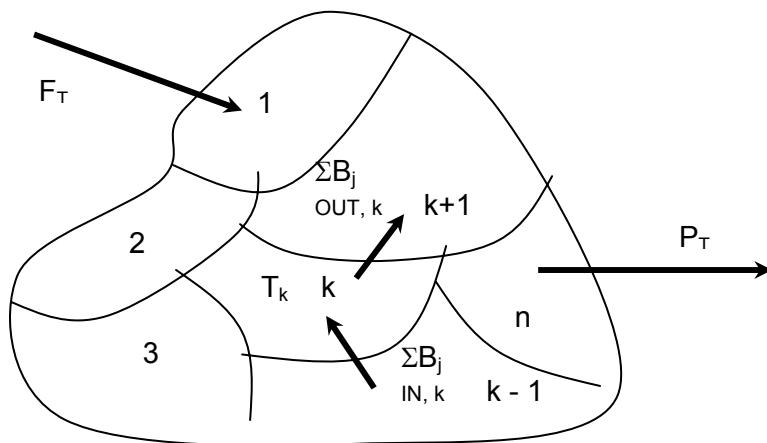


Fig. IV.5.1

En este caso, cualquier variación en la irreversibilidad total será igual a la del fuel total consumido. Es decir:

$$\Delta FT = \Delta I_T \quad (P_T = \text{const.})$$

El coeficiente de vínculos estructurales internos (CVI) se define como:

$$\sigma_{k,i} = \left(\frac{\partial I_T}{\partial x_i} \right) \Bigg/ \left(\frac{\partial I_k}{\partial x_i} \right) \quad (\text{IV.5.32})$$

donde I_k es la irreversibilidad del componente k del sistema afectado directamente por la modificación de la variable de diseño x_i .

Una forma alternativa para expresar el CVI es:

$$\delta_{k,i} = \left(\frac{\partial I_T}{\partial I_i} \right)_{x_i \text{ var}} \quad (\text{IV.5.33})$$

La interpretación de este coeficiente según los valores que adquiera es la que sigue:

- a) Si $\delta_{k,i} > 1$; se conseguirá un ahorro de exergía primaria mayor que la disminución en la irreversibilidad local en el equipo k que es el afectado directamente por el parámetro

x_i . Este es el caso por ejemplo de mejorar el rendimiento del alternador de una central termoeléctrica: si mejorando el diseño se obtiene una disminución de 1 MW en la potencia mecánica disipada, esta se traducirá en unos 3 MW de combustible ahorrado. En esta situación convendrá siempre optimizar el comportamiento termodinámico del equipo en cuestión siempre que sea viable técnica y económicamente. Este es el caso más común de los equipos productivos.

- b) Si $\delta_{k,i} < 1$; la disminución en el consumo de exergía primaria es menor que la conseguida localmente en el equipo k. Esto implica que al mejorar su funcionamiento, otros equipos se ven afectados negativamente. En este caso es necesario estudiar con detenimiento la conveniencia o viabilidad de modificar la estructura de la planta.
- c) Si $\delta_{k,i} < 0$; significa que conviene aumentar la irreversibilidad en el equipo k pues ello conduce a un ahorro de exergía global para el sistema. Un ejemplo de esta situación puede serlo un precalentador de aire con vapor en una caldera, en que el empeoramiento de la transferencia de calor provoca una menor degradación de exergía para la planta en su conjunto.

Debe tenerse en cuenta que los dos últimos casos no tienen necesariamente que señalar un comportamiento inadecuado de los equipos o una mala estructura productiva. Sólo un estudio detallado permitirá el logro de conclusiones definitivas al respecto.

Coeficientes Estructurales de Vínculos Externos

Al modificar el funcionamiento de un equipo mediante una alteración en una de sus variables de diseño tendrá lugar no sólo una variación en la irreversibilidad local sino también en la exergía de los flujos de entrada y salida de dicho equipo. Conviene, por tanto, definir nuevos coeficientes estructurales que reflejen la relación entre el consumo de exergía primaria y los flujos internos. Para ello se utilizan los denominados coeficientes de vínculos externos (CVE).

$$\chi_{j,i} = \left(\frac{\partial F_T}{\partial B_j} \right)_{x_i \text{ var}} \quad (\text{IV.5.34})$$

donde B_j es la exergía de un flujo que entra a o abandona un equipo.

Relación entre los Coeficientes Estructurales de un Equipo.

Considérese el equipo k del sistema esquematizado en la figura. El balance de exergía para un estado de funcionamiento dado, resultará:

$$I_k = \sum_{IN,k} B_j - \sum_{OUT,k} B_j \quad (\text{IV.5.35})$$

Diferenciando respecto a la variable x_i que rige el diseño del equipo:

$$\frac{\partial I_k}{\partial x_i} = \sum_{IN,k} \frac{\partial B_j}{\partial x_i} - \sum_{OUT,k} \frac{\partial B_j}{\partial x_i} \quad (\text{IV.5.36})$$

Suponiendo que el producto total del sistema se mantiene constante se cumplirá también que:

$$\frac{\partial I_T}{\partial x_i} = \frac{\partial F_T}{\partial x_i}$$

Por lo cual, dividiendo la expresión anterior por ésta, resulta:

$$\frac{1}{\delta_{k,i}} = \sum_{IN,k} \frac{1}{\chi_{j,i}} - \sum_{OUT,k} \frac{1}{\chi_{j,i}} \quad (IV.5.37)$$

Esta ecuación establece la relación buscada entre los coeficientes estructurales que afectan un equipo.

Si alguno de los flujos de exergía es independiente de x_i , entonces:

$$\frac{1}{\chi_{j,i}} = 0$$

En el caso particular de un sistema secuencial sólo existirá un flujo de entrada y otro de salida. Si el producto total de la planta se mantiene constante no podrá variar la exergía del flujo que abandona el equipo individual cuyo diseño se pretende modificar. En ese caso se cumplirá:

$$\delta_{k,i} = (\chi_{IN})_{k,i}$$

o lo que es lo mismo:

$$\left(\frac{\partial I_T}{\partial I_k} \right)_{x_i \text{ var}} = \left(\frac{\partial F_T}{\partial F_k} \right)_{x_i \text{ var}} = \left(\frac{\partial F_T}{\partial I_k} \right)_{x_i \text{ var}} \quad (IV.5.38)$$

Puesto que existirá una relación funcional entre x_i y $\eta_{b,i}$ podrá establecerse también que:

$$\left(\frac{\partial F_T}{\partial I_k} \right)_{x_i \text{ var}} = \left(\frac{\partial F_T}{\partial I_k} \right)_{\eta_{b,k} \text{ var}} \left(\frac{\partial \eta_{b,k}}{\partial x_i} \right) = k_{F,k}^* \left(\frac{\partial \eta_{b,k}}{\partial x_i} \right) \quad (IV.5.39)$$

Si además, $\eta_{b,k}$ es precisamente la variable de diseño asociada al equipo, resultará finalmente:

$$\delta_{k,i} = (\chi_{IN})_{k,i} = k_{F,k}^* \quad (x_i = \eta_{b,k}) \quad (IV.5.39)$$

Estas dos últimas ecuaciones resultan extremadamente útiles pues permiten integrar la teoría de los coeficientes estructurales con la del costo energético.

Obsérvese que el cálculo de los coeficientes estructurales requerirá disponer de un modelo y simulador para el conjunto de la planta. Así, aunque pueda procederse a la optimización local de un equipo por este método el esfuerzo previo requerido resultará considerable, salvo cuando sea justificable igualar dichos coeficientes con los costos exergéticos unitarios.

IV.5.6 Método Estructural

El objetivo de la optimización termoeconómica es llevar a cabo, dentro de un sistema con una estructura dada, un balance entre los costos de capital y los costos de la exergía consumida, de tal forma que se obtenga un costo mínimo para el producto de la planta. Con el método estructural se pretende facilitar la consecución de dicho objetivo optimizando cada uno de los componentes de la planta por separado.

Si se asume que hay una variable de la planta, x_i , que afecta directamente al comportamiento del equipo k del sistema e indirectamente, por supuesto, al resto de los equipos, el balance de exergía para el conjunto de la instalación, como función de dicha variable, vendrá dado por:

$$I_T(x_i) = F_T(x_i) - P \quad (\text{IV.5.40})$$

Puesto que el producto de la planta está fijado, es independiente de x_i , y por tanto, para un cambio de diseño se cumplirá que:

$$\Delta F_T(x_i) = \Delta I_T(x_i) \quad (\text{IV.5.41})$$

La naturaleza de esta técnica de optimización requiere que **la exergía primaria que entra al sistema tenga un costo unitario fijo**. Esta condición se satisface exactamente cuando toda procede de un mismo flujo, cuando sea una combinación invariable de flujos distintos en proporciones fijas o, finalmente, si todos los flujos, aunque distintos en proporción y forma, presentan el mismo costo exergoeconómicos unitarios c_F .

La función objetivo a minimizar expresará el costo anual de operación de la planta, Π_a , que podrá expresarse como:

$$\Pi_a(x_i) = \tau_n c_F F_T(x_i) + a \sum_{l=1}^n J_l(x_i) + b \quad (\text{IV.5.42})$$

donde:

- τ_n - tiempo de operación anual.
- a - factor de amortización anual
- J_l - costo total del equipo l
- b - costo fijo anual no afectado por la optimización

En el óptimo se habrá de cumplir que:

$$\frac{\partial \Pi_a}{\partial x_i} = \tau_n c_F \frac{\partial F_T}{\partial x_i} + a \sum_{l=1}^n \frac{\partial J_l}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{IV.5.43})$$

El segundo término del miembro derecho de esta expresión puede reorganizarse convenientemente para dar:

$$a \sum_{l=1}^n \frac{\partial J_l}{\partial x_i} = a \frac{\partial J_k}{\partial x_i} + a \sum_{l \neq k} \frac{\partial J_l}{\partial x_i} \quad (\text{IV.5.44})$$

Por otra parte este último término puede desarrollarse como:

$$\sum_{l \neq k} \frac{\partial J_l}{\partial x_i} = \frac{\partial I_k}{\partial x_i} \sum_{l \neq k} \left(\frac{\partial J_l}{\partial I_k} \right)_{x_l \text{ var}} = \frac{\partial I_k}{\partial x_i} \xi_{k,i} \quad (\text{IV.5.45})$$

donde:

$$\xi_{k,i} = \sum_{l \neq k} \left(\frac{\partial J_l}{\partial I_k} \right)_{x_l \text{ var}}$$

se denomina coeficiente externo del costo de inversión.

Tomando en consideración ahora que:

$$\frac{\partial I_T}{\partial x_i} = \sigma_{k,i} \frac{\partial I_k}{\partial x_i} \quad \frac{\partial F_T}{\partial x_i} = \frac{\partial I_T}{\partial x_i}$$

la condición de óptimo se transforma en:

$$\frac{\partial \Pi_a}{\partial x_i} = \tau_n \left(c_F \delta_{k,i} + \frac{a}{\tau_n} \xi_{k,i} \right) \frac{\partial I_k}{\partial x_i} + a \frac{\partial J_k}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{IV.5.46})$$

a partir de la cual se obtiene:

$$\left(\frac{\partial J_k}{\partial x_i} \right)_{OPT} = \frac{\frac{\partial I_k / \partial x_i}{\tau_n c_F \delta_{k,i} + \xi_{k,i}}}{a} \quad (\text{IV.5.47})$$

Obsérvese que en esta ecuación todos los términos están relacionados con la variable x_i y con el equipo k al que afecta de forma directa cuyo diseño se pretende optimizar. Esto ha sido posible mediante la introducción del concepto del costo unitario de la irreversibilidad local junto al del coeficiente externo del costo de inversión. Este último da una medida de cómo afecta el diseño del equipo k que se está optimizando al costo de capital de los otros equipos de la instalación.

En muchos casos el coeficiente $\xi_{k,i}$ puede valer cero, como por ejemplo:

- a) Cuando los cambios producidos en el resto de los equipos pueden acomodarse sin necesidad de ninguna inversión adicional.
- b) Cuando el equipo afectado por la optimización del equipo k está disponible en diversos tamaños estándar y el cambio producido es tan pequeño que no obliga a pasar a otro tamaño particular.

Cuando esto ocurre la condición de óptimo se reduce a:

$$\left(\frac{\partial J_k}{\partial x_i} \right)_{OPT} = \frac{a}{\tau_n c_F \delta_{k,i}} \frac{\partial I_k}{\partial x_i} \quad (\text{IV.5.48})$$

BIBLIOGRAFIA

1. Aprea, C. et. al. “Refrigeration plant exergetic analysis varying the compressor capacity”. *International Journal of Energy Research*, Vol. 27, pp. 653-669, 2003.
2. Aunión, J. **Curso de Termodinámica**, disponible en: [URL: http://www.termo.cjb.net](http://www.termo.cjb.net), 29 p.
3. Berit, E., Serra L. y A. Valero. **Structural theory as standard for thermoeconomics**, CIRCE-Departamento de Ingeniería Mecánica, E.T.S.I.I., Universidad de Zaragoza, España.
4. Beyer, J. “Distribution of primary energy cost in multi purpose processes on the basis of structural analysis”, *Energianwendung*, No. 6, Junio, 1972, (en aleman).
5. Brodyskii, V.M. **Exergy method of the thermodynamics analysis**, Edit. Energiya, Moscú, 1973, (en ruso).
6. Campos Avella, J. C., Santos Macias, L. y E. Cruz Torres. **Calidad de la Energía. Métodos avanzados de análisis de sistemas energéticos para programas de control y mejoramiento de la eficiencia de procesos industriales**, Universidad de Cienfuegos, ISBN 959-257-019-1, 1998, Cuba.
7. Campos Avella, J.C., Santos Macias, L. y O. Cabrera Gorrin. “Análisis termoeconómico: herramienta para establecer acciones de ahorro y conservación de energía”. *Revista Construcción de Maquinaria*, UCLV, 22 (2) 82-92, 1995, Cuba.
8. Castellanos Estupiñán, Jesús E. **Balances de masa y energía (Métodos clásicos y técnicas modernas)**, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química y Farmacia, UCLV, Cuba.
9. Cervantes, L. et al. “El concepto de calor en termodinámica y su enseñanza”. Memorias del XVI Congreso Nacional de Termodinámica, México, 2001.
10. El-Sayed, Y.M. y M. Tribus. “Strategic use of thermoeconomics for system improvements”, Efficiency and Costing ACS Symposium., R.A. Gaglioni Edit., Serie no. 225, 1983.
11. Faires V.M. et al. **Problemas de Termodinámica**. UTEHA. México. 1983.
12. Fernández Díez, Pedro. **Termodinámica Técnica**. Departamento de Ingeniería Eléctrica y Energética, Universidad de Cantabria, España.
13. González Arias, A. “Calor y Trabajo en la enseñanza de la termodinámica”. *Revista Cubana de Física*, vol. 20, no. 2, 2003.
14. Guayar J. y A. Valero. **Estudio termoeconómico de una planta simple de cogeneración**, Departamento de Ingeniería Mecánica, E.T.S.I.I., Universidad de Zaragoza, España.
15. Guayar J. y A. Valero. **Exergía y Ambiente de Referencia**, Departamento de Ingeniería Mecánica, E.T.S.I.I., Universidad de Zaragoza, España.
16. Guayar J. y A. Valero. “Exergía y sus componentes en una mezcla”. *Revista Ingeniería Química*, Junio 1990, pp. 231-235, España.
17. Kafarov, V.V. **Principles of Mass Transfer**, Moscú, 1972.
18. Kirillin, V. A. et. al. **Termodinámica Técnica**. Editorial MIR. Moscú. 1986.
19. Kotas, T. L. **The Exergy Method of Thermal Power Plants Analysis**, Londres: Ed. Anchon Brendon, 1985.
20. Lapido Rodríguez, M., Álvarez Guerra Plasencia, M.A., Castellanos Álvarez, J.A. y J.C. de Armas Valdés. **Ejemplos de aplicación de los métodos termodinámicos de análisis**, Editorial Universo Sur, UCF, 2006.
21. Levy, P. **Second Law analysis of cogeneration plants**. Ph. D. Thesis, The Catholic University of America, Washington D.C., EEUU, 1984.
22. Lapido Rodríguez, M., Castellanos Álvarez, J.A. y J.C. de Armas Valdés. **Monografía Métodos de análisis termodinámico**, Editorial Universo Sur, UCF, 2005.

23. Lozano M.A. y A. Valero. “Determinación de la exergía para sustancias de interés industrial”, *Revista Ingeniería Química*, Marzo 1986, pp. 119-128, España.
24. Lozano M.A. y A. Valero. “Los balances de energía, entropía, exergía y energía libre. Métodos para el diagnóstico de instalaciones industriales”, *Revista Ingeniería Química*, Mayo 1987, pp. 143-153, España.
25. Lozano, M.A., Guayar J. y A. Valero. **Teoría del coste exergético I. Principios básicos**, Departamento de Ingeniería Mecánica, E.T.S.I.I., Universidad de Zaragoza, España.
26. Martínez Negrete, M. A. **Exergía**. Departamento de Física, FC-UNAM, México, 4 p. (formato electrónico).
27. Martínez Pérez, Eva. **Curso de Termodinámica Irreversible**, (formato electrónico).
28. Moran, M.J. y Shapiro, H.N. **Fundamentos de Termodinámica Técnica**, Ed. Reverté, Barcelona, 2004, España.
29. Muñoz M. y A. Valero. “La valoración económica en base exergética”. *Revista Ingeniería Química*, Mayo 1990, pp. 167-171, España.
30. Pak, P.S. y Y. Suzuki. “Exergetic evaluation of methods for improving power generation efficiency of a gas turbine cogeneration system”. *International Journal of Energy Research*, Vol. 31, pp. 737-747, 1997.
31. Perry J.H. et. al. **Perry's Chemical Engineering Handbook**, 7ma. Edición, Editorial McGraw-Hill, USA, 1997.
32. Petit, P.J. y R.A. Gaggioli. “Second Law procedures for evaluating process”. Thermodynamycs Second Law Analysis ACS Symposium Series no. 22, pp. 15-37, 1980.
33. Reynolds, W.C. **Thermodynamics properties in SI. Graphs, tables and computational equations for 40 substances**, Departament of Mechanical Engineering, Stanford University, Stanford, USA, 1979.
34. Rosen, M.A. “Second-Law Analysis: approaches and implications”. *International Journal of Energy Research*, Vol. 23, pp. 415-429, 1999.
35. Smith, J.M., Van Ness H.C. y M.M. Abbott. **Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química**, Editorial McGraw-Hill/INTERAMERICANA, 5ta. Edición, México, 1997.
36. Szargut, Morris y Stewar. **Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes**. 1998. New York.
37. Tsatsaronis, G; Krane, R.J. **Exergy analysis and thermoeconomic in search cost effective solutions, V.I : Exergy analysis** , Lilburn, Ed. The Fairmont Press, 1993.
38. Tsatsaronis, G; Krane, R.J. **Exergy analysis and thermoeconomic in search cost effective solutions, V.II : Thermoconomics** , Lilburn, Ed. The Fairmont Press, 1993.
39. Valero Capilla. **Bases termoeconómicas del ahorro de energía**, Departamento de Termodinámica y Física Química, E.T.S.I.I., Universidad de Zaragoza, España (formato electrónico).
40. Valero, A. “Termoeconomía: el punto de encuentro de la termodinámica, la economía y la ecología”. Jornada sobre Economía y Ciencias de la Naturaleza, Madrid, 1997, España.
41. Víctor Innocentini, R. **Orígenes de la Termodinámica**. Disponible en <http://www.ilustrados.com/publicaciones>.