

UNAM



4

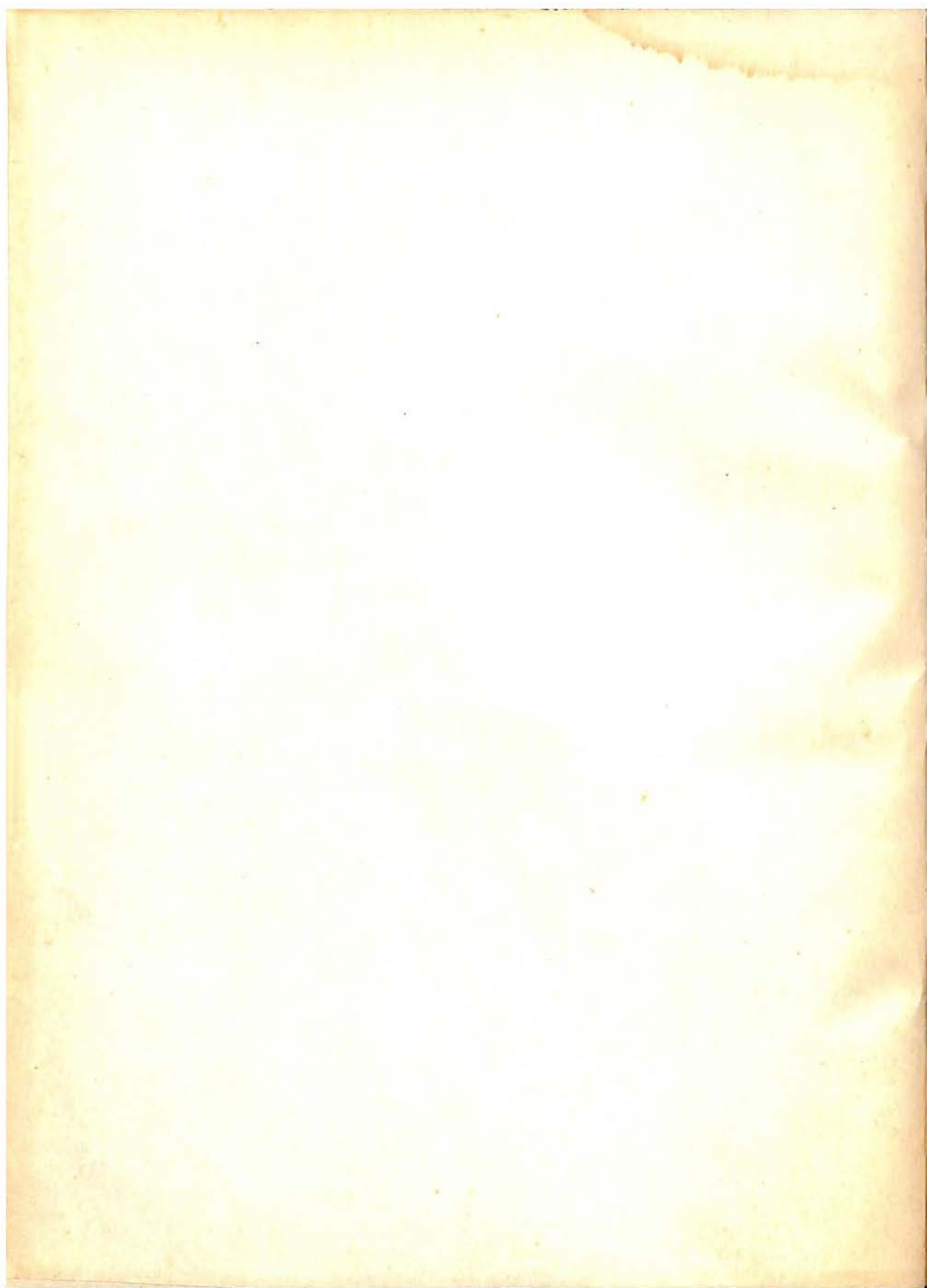
TESIS-BCCT





INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

I 18
4



Geología

Facultad de Ciencias
e Industrias Químicas

Carlos
Arturo Ruiz

La Refrigeración y su
— Aplicación a la
Industria del Petróleo

TESIS



México, D. F. - 1931

167.7
Ru5r

4

CLASIF. RDC 1931 I-1
ADQUIS. E-18
FECHA
PROCED
.....

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Ciencias e Industrias Químicas

*La Refrigeración y su Aplicación
a la Industria del Petróleo*

*TESIS que para su examen profesional
de la carrera de Químico Petro-
lero presenta el alumno señor
Carlos Arturo Ruiz.*



BIBLIOTECA

México, D. F.

1931

467.7

Ru 50

Dedico este trabajo con profundo
cariño a mis padres, el señor

César A. Ruiz

y la señora

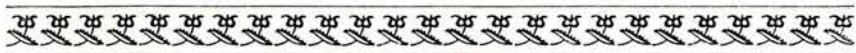
Maria Diaz de Ruiz

Y a mi esposa, la señora

Margarita E. del Palacio de Ruiz.

383





REFRIGERACION

Fundamentos de la Refrigeración

La finalidad de la refrigeración es obtener bajas temperaturas; para lograrla se emplean en la industria dos clases de máquinas frigoríficas:

- 1º Las que utilizan el calor de vaporización de los líquidos.
- 2º Las que utilizan el abatimiento de temperatura producido en las expansiones bruscas de algunos gases.

En este estudio sólo nos ocuparemos de las máquinas de evaporación.

Todo líquido, al evaporarse, consume una cierta cantidad de calor llamada calor latente de vaporización. Esta cantidad de calor la roba al medio que le rodea.

Como en los refrigeradores se emplean temperaturas inferiores a 0º C., es necesario que los líquidos utilizables hiervan a temperaturas inferiores a 0º C. A la temperatura y presión ordinarias, las sustancias cuyo punto de ebullición es inferior a 0º C., no se encuentran al estado líquido. En consecuencia, hay que someterlas a compresión y enfriamiento para lograrlas en tal estado.

Los líquidos artificiales de que se trata son costosos y no sería económica la operación de refrigeración si se dejaran escapar, con tanta mayor razón si se tienen en cuenta sus propiedades generalmente nocivas.

Por esto el proceso consiste: en la evaporación de un líquido y en la ~~recopilación~~ de los gases o vapores resultantes, los cuales

resolución

se someten de nuevo a compresión, para repetir así el ciclo mencionado.

Dos sistemas son los empleados para estos fines: el de compresión y el de absorción.

Elección del Sistema

Ambos sistemas presentan ventajas y desventajas: en la actualidad es posible lograr temperaturas tan bajas con el uno como con el otro. Ambos pueden trabajar durante tiempo ilimitado; el sistema de absorción gasta dos o tres veces más agua para refrigerar que el de compresión. Desde el punto de vista del rendimiento calorífico, casi no aventaja el uno al otro. El sistema de compresión sólo puede trabajar dentro del margen del 50% de su efecto refrigerante máximo, mientras que el de absorción prácticamente puede desarrollar cualquier efecto inferior al máximo. El tiempo que tarda el sistema de compresión en alcanzar el efecto refrigerante deseado, cuando se parte del reposo, es ocho veces menor que el de absorción.

Como se ve, ventajas e inconvenientes casi se equilibran; pero el hecho determinante de la elección consiste en que el sistema de absorción utiliza el vapor de escape de las bombas y en general el vapor cuya presión sea de 1.5 a 2 At. Abs. para hacer hervir la solución amoniacal del generador, porque esto representa una fuerte economía. La figura N° 1 es un esquema completo del sistema de absorción.

Sistema de Absorción

En el sistema de absorción se utiliza, para la recolección de vapores, la propiedad que tiene el agua de disolver amoníaco en grandes proporciones. A la temperatura de 15° C. el agua puede disolver hasta mil veces su volumen de amoníaco. La solubilidad disminuye con el aumento de temperatura.

Si se comparan, desde el punto de vista mecánico, los dos sistemas, se encuentra que sólo difieren en el mecanismo que recolecta y comprime los vapores. En el sistema de compresión, este

trabajo lo desempeña el compresor, mientras que en el sistema de absorción, se logra mediante el absorbedor y el generador.

El sistema de absorción consta de: a) un generador; b) un condensador; c) un rectificador; d) una cámara recibidora de amoníaco líquido; e) una válvula de expansión; f) un evaporador o cámara de refrigeración; g) un absorbedor de amoníaco gaseoso; h) una bomba centrífuga para enviar la solución concentrada al generador, y, finalmente, i) un cambiador de calor.

Sin entrar en detalles de construcción ni de cálculo de las diferentes partes que forman el sistema, diremos: 1º, que el generador consiste fundamentalmente en un tanque cilíndrico de fierro, colocado horizontalmente y en el cual se encuentra la solución de amoníaco. El tanque es recorrido en su interior por serpentines que conducen vapor de agua; 2º, que el rectificador es un cambiador de calor bitubular, provisto de un escape inferior por el que escurre la parte condensada que regresa al generador; 3º, que el condensador es un cambiador de calor bitubular, en el que dos flúidos se mueven en sentido contrario, o bien puede ser un condensador atmosférico de enorme superficie de radiación y el cual deberá colocarse sobre las cámaras de enfriamiento.

La válvula de expansión es una simple llave para flúidos de cierre cónico. El evaporador o cámara de refrigeración es un tanque cilíndrico de fierro, recorrido en su interior por un serpentín en el que circula el amoníaco. Este tanque contiene la salmuera que transporta el frío. El absorbedor es un tanque cilíndrico recorrido por un serpentín para agua fría y otro con perforaciones por las cuales sale el amoníaco gaseoso, siendo bañado por una lluvia de solución débil de amoníaco.

Ciclo de Transformación del Amoníaco

Al hervir una solución concentrada de amoníaco en el generador, se desprende una mezcla de vapores de amoníaco y de agua. Cuando la mezcla pasa por el rectificador, pierde parcialmente su vapor de agua, debido a una condensación por enfriamiento.

Los vapores de amoníaco prácticamente libres de agua se di-

rigen al condensador, en donde se enfrían a 27° C., y dada la alta presión a que se encuentran (10 at.), pasan al estado líquido.

El líquido se colecta en el receptor, controlándose su salida por medio de una válvula reguladora. De aquí se dirige el amoníaco líquido hacia unos serpentines de gran capacidad volumétrica, en los cuales, por el cambio brusco de presión, se atomiza, siendo aquí en donde, por tener un líquido a baja presión y baja temperatura de ebullición (—15° C.), la temperatura del medio que rodea a los serpentines del evaporador, es suficiente para vaporizar el amoníaco, absorbiendo en esta transformación su calor latente de vaporización, que es lo que ocasiona el efecto refrigerante.

Nuevamente al estado de gas, el amoníaco se dirige hacia el absorbedor, debido a una diferencia pequeña de presión entre el evaporador y el absorbedor, originada por la condensación parcial que el amoníaco sufre en el absorbedor antes de disolverse en la solución débil de amoníaco que allí encuentra.

Ciclo de la Solución de Amoníaco

En el generador prácticamente puede considerarse que la solución es de dos clases: concentrada arriba y débil en las capas inferiores, lo cual permite que la solución que ha dejado parte de su amoníaco, pueda salir por la parte inferior, y en su camino hacia el absorbedor, cambiar calor con la solución concentrada fría que se forma en el absorbedor y que se bombea hacia el generador, obteniéndose así una solución concentrada a mayor temperatura al entrar al generador y una solución débil más fría al entrar al absorbedor, lo que representa una economía en la cantidad de agua empleada para refrigerar, y otra, en la cantidad de calor gastada en el generador.

Estudio de los Frigorígenos

Se dará preferencia al fluido que produzca el máximo de frío con el mínimo gasto de energía.

La experiencia ha autorizado el empleo de los tres siguientes fluidos: amoníaco, anhídrido sulfuroso y anhídrido carbónico,

aunque hay máquinas pequeñas que emplean cloruro de etilo, cloruro de metilo, etc.

Vamos a hacer en seguida un estudio comparativo de las propiedades frigoríficas de los flúidos mencionados y el agua.

Si consideramos un kilogramo de flúido, y para utilizar su calor latente de vaporización lo colocamos en un sistema de refrigeración, dejando escapar los vapores resultantes (ciclo abierto), el frío producido por la vaporización es igual al calor latente de vaporización.

Si consideramos la vaporización a la temperatura de 10° C., los calores latentes de vaporización serán como sigue:

NH ₃	L=309	Cal.	Kgr.
SO ₂	L=96	„	„
CO ₂	L=61.5	„	„
H ₂ O	L=614	„	„

En la industria, las máquinas trabajan a ciclo cerrado y el líquido que viene del condensador cede calor al que está evaporándose en el evaporador. Para determinar entonces el frío producido, se resta del calor latente de vaporización el calor sensible del líquido que viene de la válvula de expansión. La cantidad de calor sensible se obtiene multiplicando el calor específico del líquido por su temperatura.

En el amoníaco, el bióxido de azufre y el agua, el calor específico varía poco con la temperatura. Su valor medio es como sigue:

NH ₃	c=0.92
SO ₂	c=0.59
H ₂ O	c=1

En cambio, en el CO₂ el calor específico aumenta tan rápidamente como la temperatura:

Para t _e = - 0°C	c=0.54
„ t _e = 5°C	c=0.59
„ t _e = 10°C	c=0.75

Ahora bien, el frío producido en el refrigerante o evaporador es, por kilogramo de fluido, $q = L - c (t_c - t_e)$

Si consideramos $t_c = 20^\circ \text{ C.}$ (empleando agua en el condensador a una temperatura inicial de 17° C.) y $t_e = -10^\circ \text{ C.}$, obtendremos los siguientes valores:

Con NH_3	$q = 309$	$-0.92 (20+10) = 281.4$	Frigorías
„ SO_2	$q = 96$	$-0.32 (20+10) = 86.4$	„
„ CO_2	$q = 61.5$	$-0.59 (20+10) = 43.8$	„
„ H_2O	$q = 614$	$-1. (20+10) = 584$	„

Lo que demuestra que el agua y el amoníaco son los fluidos más ventajosos.

Los datos anteriores nos sirven para encontrar el número de kilogramos de fluido necesario para obtener un efecto de 100000 frigorías hora.

$$\begin{aligned} \text{Con } \text{NH}_3 \frac{100000}{281.4} &= 355 \text{ Kgrs. por hora.} \\ \text{„ } \text{SO}_2 \frac{100000}{86.4} &= 1160 \text{ „ „ „} \\ \text{„ } \text{CO}_2 \frac{100000}{43.8} &= 2280 \text{ „ „ „} \\ \text{„ } \text{H}_2\text{O} \frac{100000}{584} &= 171 \text{ „ „ „} \end{aligned}$$

Vamos a determinar ahora los espacios necesarios para la expansión de estos fluidos al pasar del estado líquido al gaseoso.

Cuando la temperatura de evaporación es igual a -10° C. ($t_e = -10^\circ \text{ C.}$), los volúmenes específicos para un kilogramo de vapor son como sigue:

NH_3	0.430 M^3
SO_2	0.329 „
CO_2	0.014 „
H_2O	451. „

Considerando la capacidad volumétrica del evaporador para producir 100000 frigorías hora, se tiene:

NH ₃	355 × 0.430 = 153 M ³ /hora.
S O ₂	1160 × 0.329 = 380
CO ₂	2280 × 0.0143 = 32.6
H ₂ O.....	171 × 451. = 77000. M ³ /hora.

De donde resulta que, siendo irrealizables las dimensiones del evaporador de una máquina de vapor de agua, este líquido debe descartarse como frigorígeno, quedando en primer lugar el amoníaco.

Estudio y Selección de las Salmueras

Como ya se dijo, al evaporarse el amoníaco en el refrigerador, ocasiona una absorción de calor que trae como consecuencia el abatimiento de la temperatura del medio que rodea a los serpentines. Este abatimiento constituye el efecto refrigerante. Tal efecto puede aprovecharse directamente o mediante un vehículo de frío. Se usan con este objeto soluciones salinas. Las más comunes son las de cloruro de calcio y cloruro de sodio.

Para la elección de salmuera es preciso compararlas desde los siguientes puntos de vista:

- 1º Acción corrosiva.
- 2º Punto de congelación.
- 3º Costo.

Cuando se usa CaCl₂ o NaCl puros, la acción corrosiva es despreciable; pero como generalmente estas sustancias contienen impurezas, principalmente cloruro de magnesio, su presencia las hace altamente corrosivas. Además, como todas las salmueras son electrólitos, gran parte de la corrosión se debe al efecto de las corrientes galvánicas.

Si el sistema tiene un potencial positivo con respecto a la tierra, se originan corrientes eléctricas que ocasionen corrosión.

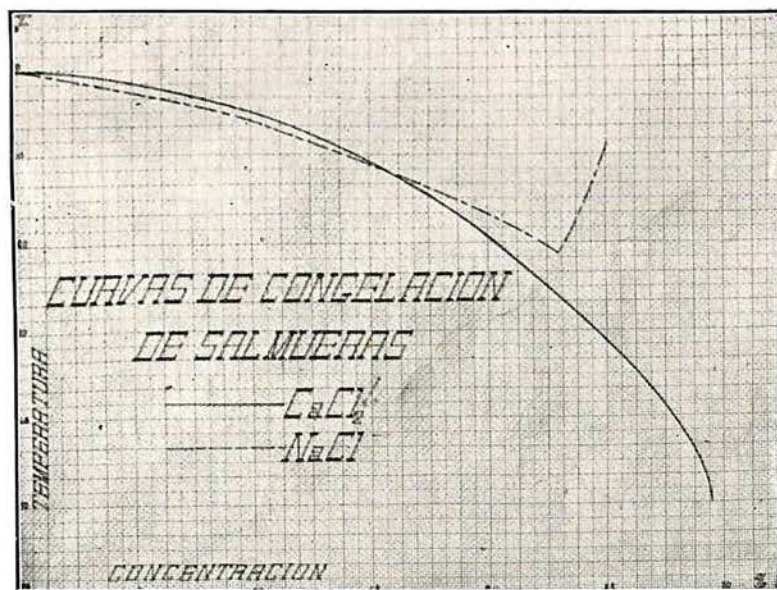
Ya sea que se trate de cloruro de calcio o de cloruro de sodio.

debe evitarse la acidez de las soluciones, lo que se logra agregando soluciones de sosa y de bicromato de potasio.

Debe también procurarse aislar el sistema para evitar las acciones electrolíticas. La corrosión disminuye notablemente con el aumento de la concentración de las soluciones y con la disminución de la temperatura, y como las salmueras se utilizan a bajas temperaturas y a altas concentraciones, el efecto de la corrosión es muy pequeño.

Como se ve, no es determinante la corrosión para elegir la salmuera, pero sí lo es la temperatura a la cual la solución se congela, ya que en las refinerías se trabaja a temperaturas cercanas a -18° C.

Las curvas siguientes demuestran claramente por qué se prefiere el cloruro de calcio para el trabajo de las plantas de parafina, a pesar de tener un precio 3 ó 4 veces mayor que el del cloruro de sodio.



Propiedades de las Soluciones Amoniacales

La temperatura de ebullición de las soluciones amoniacales depende de la presión y de la concentración.

Macintire da la siguiente ecuación para determinar la temperatura de ebullición de la solución:

$$\frac{T'}{T_2} = 0.00471 Z + (0.655) \text{ en la que}$$

T' = temperatura en grados centígrados absolutos del amoníaco saturado a la presión correspondiente.

T_2 = temperatura de ebullición de la solución en grados centígrados absolutos.

Z = concentración en por cientos.

Ya hemos dicho que en el generador hay una mezcla de vapor de amoníaco y vapor de agua. La presión total en el generador es igual a la suma de las presiones parciales del amoníaco y del vapor de agua. La presión parcial del vapor de agua, según los cálculos del profesor Spangler, es igual a la presión total de los vapores a la temperatura considerada, multiplicada por el cociente que resulta de dividir el número de moléculas de agua presentes en los vapores entre el número total de moléculas de la mezcla de vapores.

Sean X gramos la cantidad de amoníaco en 100 gramos de solución; la concentración molecular será $\frac{X}{17}$

Para el agua la cantidad en peso es $100 - X$, y su concentración molecular es $\frac{100 - X}{18}$ por lo tanto, la presión parcial del vapor de agua p_1 es

$$p_1 = p_2 \frac{\frac{100 - X}{18}}{\frac{X}{17} + \frac{100 - X}{18}} = p_2 \frac{1700 - 17X}{1700 + X}$$

en la que p_2 es la presión total de los vapores a la temperatura considerada.

Cuando un kilogramo de amoníaco gaseoso se disuelve en 200 kilogramos de agua, se desarrollan 496.11 Cal. Si se usa una cantidad mayor de agua, el calor desarrollado **es el mismo**. A esta cantidad de calor 496.11 Cal. se le llama calor total de disolución.

Cuando se usa menor cantidad de agua, el calor desarrollado

es menor, y a esta cantidad de calor se le llama calor parcial de absorción (Q_p), pero si se agrega agua hasta conseguir la dilución de 1:200, se produce la cantidad de calor que falta para alcanzar el valor del calor total.

Berthelot halló que la cantidad de calor generada cuando se completa la dilución es 79.17 veces el peso del amoníaco en la solución por kilogramo de agua. La ecuación que da este valor es la siguiente:

$Q_p = 79.17 \frac{Z}{100-X}$ en calorías por kilogramo de solución amoniacal que tenga una concentración de $Z\%$.

El calor parcial de absorción Q_p es:

$Q_p = 496.11 - Q_d = 496.11 - 79.17 \frac{Z}{100-Z}$ en calorías por kilogramo de solución de amoníaco de una concentración de $Z\%$.

Si P son los kilogramos de amoníaco absorbidos, el calor parcial de absorción para esta cantidad es:

$$Q'_p = P(496.11 - 79.17 \frac{Z}{100-Z})$$

En el absorbedor se genera calor por la adición de amoníaco a la solución débil.

De acuerdo con los experimentos de Moillier, el calor desarrollado al variar la concentración de una solución de $Z\%$ a $Z'\%$, depende de la concentración media $X = \frac{Z+Z'}{2}$. Dicho calor se obtiene mediante la ecuación $Q_{Z-Z'} = 191.7 (1-X) - 222.2X^2$ en calorías por kilogramo de amoníaco que se agrega.

Determinación de la Cantidad de Solución Concentrada en Circulación, por Kgr. de Amoníaco Gaseoso que se Desprende

Representando por P_d el peso de la solución débil por kilogramo de amoníaco gaseoso; por P_c , el peso de la solución concentrada por kilogramo de amoníaco gaseoso que se desprende; por Z_c , la concentración en $\%$ de la solución concentrada, y por

Z_d la concentración en % de la solución débil, la relación que hay entre las cantidades de soluciones que entran y salen del generador por kilogramo de amoníaco gaseoso que se desprende, se obtiene por la siguiente ecuación:

$$P_c = P_d + 1$$

cuando la ecuación anterior expresa únicamente las cantidades de amoníaco que entran y salen, se transforma en

$$Z_c \times P_c = 1 + Z_d \times P_d$$

sustituyendo en esta ecuación por P_d su valor y verificando las operaciones necesarias, se obtiene la siguiente ecuación:

$$P_c = \frac{1 - Z_d}{Z_c - Z_d}$$

que nos da el peso de la solución concentrada, necesario para obtener un kilogramo de amoníaco gaseoso en el generador, en función de las concentraciones de las soluciones concentrada y débil.

Desde el punto de vista termodinámico es interesante hacer el balance calorífico del sistema de absorción, pero es difícil llegar a un valor exacto, ya que las propiedades termodinámicas de las soluciones de amoníaco no son bien conocidas.

El equilibrio calorífico del sistema de absorción se determina por la siguiente ecuación:

$$Q_g + Q_2 + Q_5 = Q_3 + Q_4 + Q_6$$

en la que Q_g = cantidad de calor suministrado a la solución concentrada en el generador, por kilogramo de amoníaco gaseoso que pasa a través de la válvula de expansión.

Q_2 = calor absorbido en los serpentines del evaporador, por kilogramo de amoníaco gaseoso que se desprende en el generador.

- Q_3 = calor cedido al agua del condensador, por kilogramo de amoníaco gaseoso que se desprende del generador.
 Q_4 = calor quitado en el absorbedor, por kilogramo de amoníaco gaseoso que se desprende en el generador.
 Q_5 = equivalente calorífico del trabajo de la bomba, por kilogramo de amoníaco gaseoso que se desprende en el generador.
 Q_6 = pérdidas de calor por radiación, etc., por kilogramo de amoníaco gaseoso que se desprende en el generador.

La cantidad de calor Q_2 absorbido en el evaporador, se calcula sirviéndose de la ecuación $Q_2 = Q_1 - q_2$ en la que Q_1 es la cantidad de calor contenida por kilogramo de vapor de amoníaco a la presión correspondiente en el evaporador, y q_2 es el calor que contiene el amoníaco líquido, por kilogramo, a la temperatura a que entra a la válvula de expansión.

Cuando se conocen la temperatura y la presión del vapor de amoníaco que entra al condensador, así como la temperatura del amoníaco líquido que sale de él, es fácil obtener el calor cedido al agua en el condensador. Entonces $Q_3 = Q_2 - q_2$ en el cual Q_2 es el calor contenido en cada kilogramo de vapores de amoníaco que entran al condensador, y q_2 , la cantidad de calor del líquido por kilogramo de amoníaco líquido que sale del condensador.

El calor quitado en el absorbedor Q_4 se halla de la manera siguiente:

Llamemos t_1 a la temperatura del vapor de amoníaco en los serpentines; t_0 a la temperatura de la solución de amoníaco en el absorbedor, y t' , a la temperatura de la solución débil de amoníaco que entra al absorbedor.

Cuando el vapor de amoníaco entra al absorbedor, recibe una cantidad de calor igual a $0.6 (t_0 - t_1)$ por kilogramo de vapor de amoníaco. En esta ecuación, 0.6 es el calor específico de los vapores de amoníaco. La solución débil que entra al absorbedor cede una cantidad de calor igual a $P_d \times C' (t' - t_0)$, en la cual C' es el calor específico de la solución débil de amoníaco (prácticamente, $C' = 1$), y P , el peso de la solución débil.

Cuando los vapores de amoníaco son absorbidos por la solución débil, se desarrolla cierta cantidad de calor, que se designa con el nombre de calor de absorción. Este calor se obtiene por medio de la ecuación $Q_a 191.7 (1 - X) - 222.2X^2$, ya citada.

Entonces $Q_4 = Q_a + P_d(t' - t_o) - 0.6(t_o - t_l)$

Ahora bien, la bomba transporta P kilogramo de solución amoniacal concentrada, del absorbedor al generador, en el concepto de que la presión en el absorbedor es igual a p_2 , y en el generador, igual a p_1 . Si V es el volumen de un kilogramo de solución amoniacal concentrada, entonces:

$$Q_5 = \frac{P_c V (p_2 - p_1)}{426}$$

Las pérdidas por radiación C_6 adquieren valores muy variados y se expresan en porcentajes de Q_g .

Calor Suministrado al Generador

El calor suministrado al generador se obtiene mediante un balance calorífico que incluye los valores supuestos a las pérdidas por radiación. También se puede obtener un valor aproximado, considerando que el generador es un absorbedor que opera en proceso reversible.

El calor suministrado al generador por kilogramo de amoníaco anhidrido, es igual a la suma de los calores siguientes: calor agregado a la solución concentrada, para que pase de la temperatura a que entra, a la temperatura a que sale, en forma de solución débil; calor de solución; el calor de los vapores del amoníaco líquido, al pasar a la condición de sobrecalentados; calor gastado en evaporar parte del agua de la solución. La ecuación siguiente expresa estos conceptos:

$$Q_g = P_d (q'_2 - Q'_1) + q_{sol} + (Q_1 - q_o) + q_a$$

en la cual:

Q_g = calor suministrado al generador para desprender un kilogramo de amoníaco.

P_d = peso de la solución débil de amoníaco por kilogramo de amoníaco desprendido.

q'_2 = calor del líquido de la solución de amoníaco de concentra-

ción Z, para la temperatura de la solución débil que abandona al generador, por kilogramo de amoníaco.

Q_1' = calor del líquido de la solución de amoníaco de concentración Z', a la temperatura de la solución concentrada que entra al generador, por kilogramo de amoníaco desprendido.

Q_1 = calor total de los vapores de amoníaco en el generador por kilogramo de amoníaco desprendido.

q_0 = calor del amoníaco líquido a la temperatura de la solución concentrada de amoníaco, por kilogramo de amoníaco desprendido.

q_{sol} = calor de absorción.

q_a = calor de vaporización del agua que acompaña a los vapores de amoníaco.

Determinación de la Densidad y de la Concentración de las Soluciones de Amoníaco

Con el objeto de determinar el trabajo desarrollado por la bomba de la solución concentrada de amoníaco, es necesario conocer la densidad de la solución. La determinación de la densidad de una solución amoniacal concentrada, presenta el inconveniente de no ser estable, es decir, de variar su concentración debido a la volatilidad del amoníaco. En vista de esta dificultad, la determinación de la densidad se hace por un camino indirecto, que consiste en diluir la solución mencionada con agua destilada fría hasta obtener una temperatura de 15.5° C.

La ecuación siguiente nos sirve para calcular la concentración de la solución "muestreada":

$$Z_m = \frac{Z_{mez} \times D_{mez}}{D_{mez} - R}$$

Cuando se quiere obtener el valor de la densidad de la muestra en función de la densidad de la mezcla y de la relación del

volumen del agua al volumen total de la mezcla, utilizamos la siguiente ecuación:

$$D_m = \frac{D_{mez} - R}{1 - R}$$

En caso que la determinación haya sido verificada a temperaturas diferentes de la de 15.5° C., hay que corregir el valor de la densidad sumando o restándole los siguientes valores, según la concentración de la solución y por cada grado centígrado de diferencia:

Concentración.	Corrección.
20 %	0.00045
25 %	0.00052
30 %	0.00060
35 %	0.00065



Los Petróleos y sus Derivados--Aplicación de la Refrigeración a la Separación de la Parafina

Muchas y muy variadas son las clases de petróleos que se conocen. Sin embargo, puede dividírseles en tres grandes grupos:

- 1º Los de base parafínica.
- 2º Los de base asfáltica.
- 3º Los de base mixta.

Los aceites de base parafínica se caracterizan porque contienen muy poco asfalto y gran cantidad de hidrocarburos de las series parafínicas y nafténica. A esta clase pertenecen los de Pensylvania y West Virginia.

Los aceites de base asfáltica se caracterizan porque dejan como residuo de su destilación un gran porcentaje de asfalto en el que predominan los hidrocarburos cíclicos de estructura compleja, parcialmente oxigenados y a veces sulfurados. Pertenecen a esta clase los aceites pesados mexicanos.

Los aceites de base mixta se caracterizan porque en ellos se encuentran mezcladas las dos clases de aceites ya mencionadas. Pertenecen a esta clase los de Illinois y los aceites ligeros mexicanos.

Estas tres clases de crudos se tratan casi de la misma manera, pero los derivados que se obtienen son muy diferentes.

Los aceites de base parafínica se destilan con toda clase de precauciones para evitar su descomposición por el calor (cracking) y es de éstos de donde obtenemos la mayor cantidad de lubricantes de alta calidad.

Los aceites de base asfáltica se destilan, generalmente, hasta obtener un residuo asfáltico o un residuo combustible; pero cuando se desea un mayor porcentaje de destilados ligeros, la destilación puede llevarse hasta reducirlos a coque.

Los aceites de base mixta se destilan, generalmente, hasta dejar un residuo combustible, al menos que los destilados lubricantes garantizan que es posible llegar hasta un residuo bituminoso (flux) o hasta coque.

Cualquiera que sea la base del aceite crudo que se destila, se obtienen generalmente las siguientes fracciones:

- Gasolina.
- Kerosena.
- Gas oil.
- Destilado parafinoso.
- Residuo.

El destilado parafinoso es la base de la manufactura de la parafina y de los aceites lubricantes neutros.

La presencia de parafina en un aceite lubricante disminuye su viscosidad y eleva su punto de congelación, lo cual le resta poder lubricante.

Siendo los aceites lubricantes de mayor valor que la parafina en el mercado, la separación de aquélla se convierte en una necesidad, más que por su valor intrínseco, por su efecto perjudicial en el producto principal.

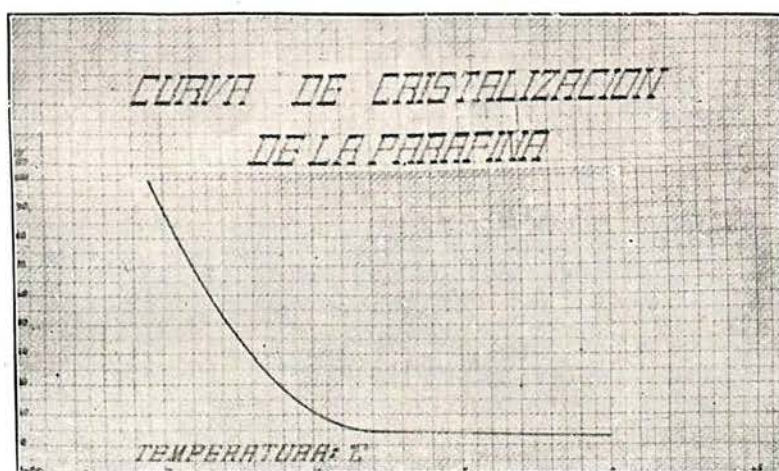
La separación de la parafina, así como los tratamientos subsiguientes, se llevan a cabo en una planta especial. La separación se logra por enfriamiento del destilado parafinoso. El descenso de temperatura forma en el seno del destilado agujas cristalinas de parafina.

Se ha llegado a la conclusión de que los factores que intervienen en la cristalización son:

- a) Viscosidad del aceite, la cual obra en razón inversa del tamaño de los cristales.
- b) El contenido de **parafina amorfa** (soft wax), el cual in-

fluye en la velocidad de la cristalización. Su presencia en pequeña cantidad es necesaria para la realización del proceso. Un exceso de ella lo retarda y sólo da lugar a formas microcristalinas de apariencia amorfa.

Teniendo en cuenta los factores mencionados, es indispensable una baja temperatura determinada, ya que de ésta depende el porcentaje de parafina que se separe. La curva siguiente indica cómo se comporta la cristalización con la temperatura.



Planta de Parafina -- Separación de la Parafina del Aceite Destilado Parafinoso

El destilado parafinoso llega a la planta de parafina con una temperatura media de 54.4° C. Se le recibe en tanques para su inmediata distribución.

Durante el trayecto hacia los filtros-prensas, colocados en las cámaras de congelación, el aceite sufre su primer abatimiento de temperatura. Esto sucede cuando pasa por los preenfriadores bitubulares, en los cuales cambia calor con el aceite filtrado que viene de las cámaras de congelación, a una temperatura que osci-

la entre -8.9° C. y -7.8° C., conforme al principio de las corrientes contrarias, bajando la temperatura del aceite de 54.4° C., hasta 17.8° C. Véase la Fig. N^o 2.

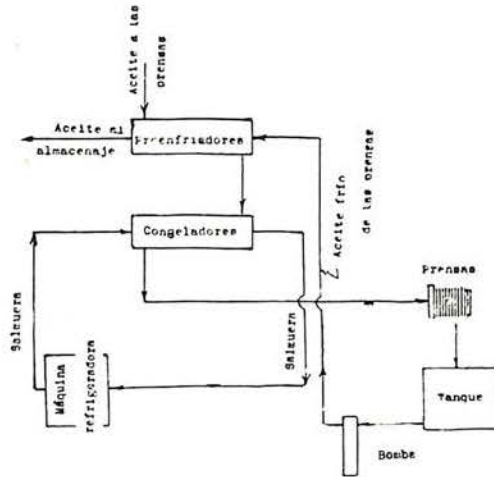


Fig. Núm. 2

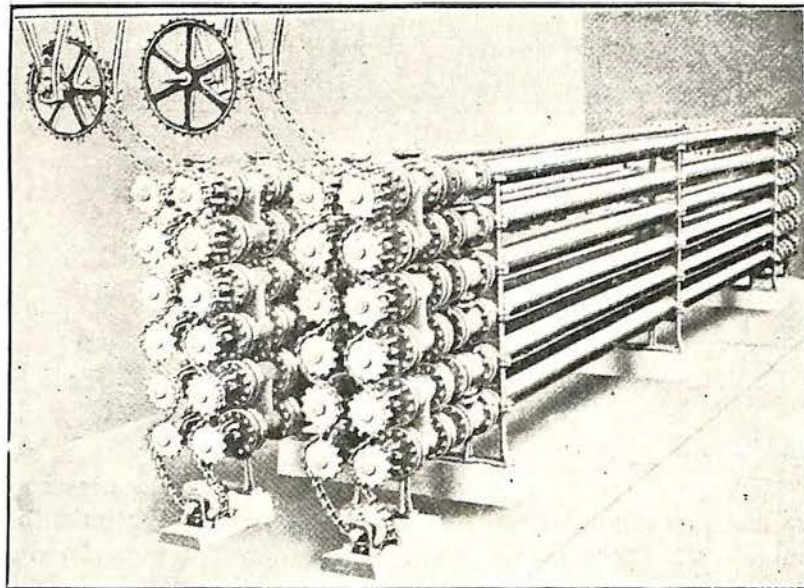


Fig. Núm. 3. Congeladora bitubular Fahl sin aislamiento

De los preenfriadores el aceite pasa a los congeladores bitubulares (Fig. N° 3) provistos de un transportador helicoidal. En éstos cambia calor con la salmuera en circulación, cuya temperatura media es de -17.8°C ., produciéndose así un nuevo abatimiento de temperatura, que oscila entre los -8.9°C y los -6.7°C .

A estas temperaturas, la parafina ha cristalizado y la mezcla semisólida sólo puede transportarse mediante tornillos sin fin que giran en el interior de los tubos.

Por medio de bombas verticales y a una presión media de 25 atmósferas, el producto es enviado a las cámaras de filtración (Fig. N° 4) e inyectado en los filtros-prensas durante 24 ó 28 horas, tiempo que basta para que los espacios que median entre los platos queden llenos de parafina.

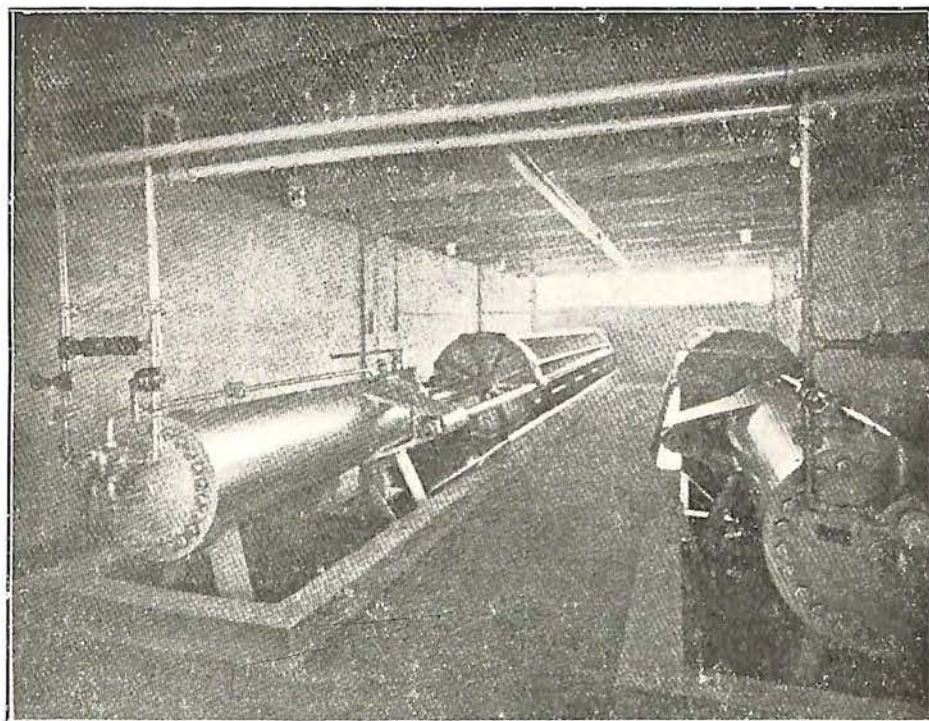


Fig. Núm. 4. Cámara de enfriamiento con dos filtros-prensas

Esta parafina "floja" (Slack wax), que aun retiene algo de aceite, se despega de las lonas de los platos y se deja caer a unos canales que se encuentran debajo de los filtros-prensas. Véase la Fig. N^o 5.

De ahí es acarreada por tornillos sin fin hasta los tanques de fusión, indispensables para facilitar su transporte. La fusión se lleva a cabo mediante vapor de agua. De los tanques de fusión el producto es enviado, por medio de bombas, a tanques de decantación, en los cuales se separan el agua y las impurezas.

A fin de privar a la parafina de la mayor cantidad posible del aceite que la **ocluye**, es enviada, por medio de bombas, desde los tanques de decantación a los de distribución, instalados a 6 metros de altura.

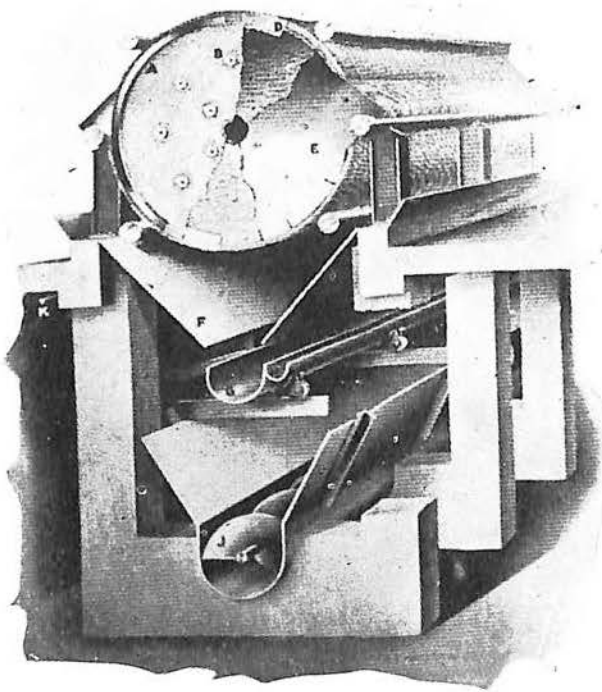


Fig. Núm. 5. Corte de un filtro-prensa en el que puede verse la canal C a donde escurre el aceite prensado, y el tornillo sin fin J, que transporta la parafina

De estos tanques pasa, por gravedad, a pailas que se encuentran en las cámaras de exudación y cuyo interior se calienta por un sistema de tubos que conducen vapor de agua.

Las pailas están provistas de un falso fondo cribado sobre el que serpentean tubos que conducen, ya agua fría, ya caliente, o vapor de agua, según sea necesario.

Proceso de Exudación

Llenas las pailas de agua hasta cubrir apenas el falso fondo, la parafina se vierte en ellas hasta que forma una capa de 10 ó 15 centímetros de espesor. Tal espesor es indispensable para obtener una temperatura uniforme en toda la masa. Haciendo circular agua fría en los serpentines, la parafina se enfría lo bastante para solidificarse. Entonces se cierra cuidadosamente la cámara de exudación y se deja salir el agua del fondo de la paila; se calienta la cámara y la parafina empieza a expeler el aceite, que cae por los agujeros del falso fondo al fondo real de la paila. De aquí es enviado al almacenaje. Este aceite se conoce con el nombre de aceite de exudación.

Dos fracciones de aceite se obtienen en esta operación: el aceite final (foot oil) y otro que lleva gran porcentaje de parafina (resweat oil) y que posteriormente debe mezclarse con parafina "floja" para volver a ser exudado.

El proceso anterior dura 35 horas para parafina de un P.F. de 40.6° C.; 42 horas, para un P.F. de 46.1° C., y 45 horas, para un P.F. de 48.9° C.

Como factores determinantes del punto de fusión de la parafina intervienen la temperatura de la cámara y el tiempo de exudación.

En esta fase del proceso se controla el punto de fusión de la parafina. Para ello se toman muestras del segundo corte (resweat wax) y se determina su punto de congelación.

Tratamiento Químico

Cuando las muestras del segundo corte dan un punto de congelación de 48.3° C., se suspende la exudación, fundiendo la parafina y enviándola a los agitadores provistos de una camisa

aisladora, en los cuales, por medio de serpentines de vapor, se eleva su temperatura hasta 60 ó 66° C., y se trata con 10% de su peso de H_2SO_4 de más de 99%. El H_2SO_4 se agrega en tres porciones; la mezcla se agita durante 20 minutos y se deja reposar durante 5 ó 6 horas. Se saca el llamado lodo (sludge), o sean los productos resultantes de las acciones del ácido sulfúrico, y el ácido excedente en la parafina se neutraliza con sosa cáustica de 1.0211 de densidad.

Terminado este tratamiento, el producto se envía a nuevos agitadores que, como los primeros, tienen una camisa aisladora de corcho. En estos nuevos agitadores la parafina, a 60° C., se mezcla con 2 a 3% en peso de tierra fúller y se agita durante 4 ó 6 horas. El tiempo preciso depende del resultado que den los análisis de las muestras tomadas.

Moldeado y Empaque

Así fundida la mezcla, se envía a filtros-prensas provistos de lonetas delgadas, que retienen la tierra de infusorios y dejan pasar la parafina (scale wax), que es bombeada a tanques elevados de los que por gravedad se distribuye a nuevos filtros-prensas

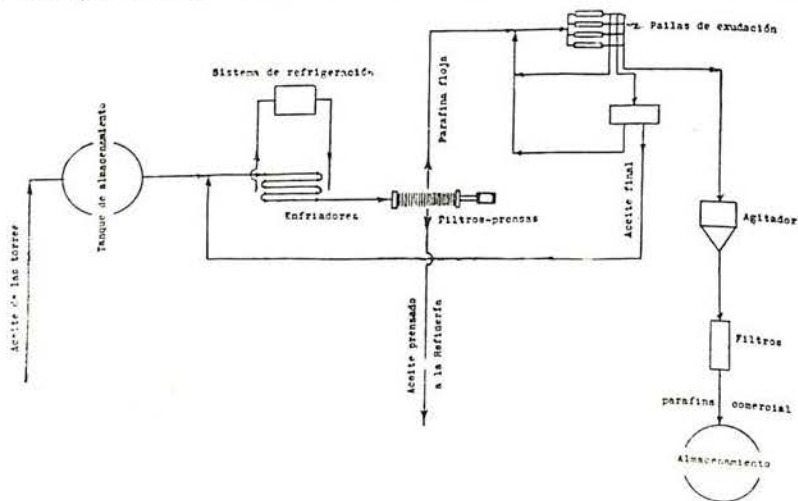


Fig. Núm. 6. Diagrama que muestra el proceso completo para la abstinencia de la parafina

pequeños, con discos de papel filtro. De éstos, la parafina sale ya lista para ser moldeada por enfriamiento mediante la acción del agua. Las máquinas moldeadoras están provistas hasta de 50 cajones de 30 centímetros por 40 centímetros por 6 centímetros. Las planchas obtenidas se empaean en costales hasta formar un peso neto de 70 kilogramos por costal. Producción de la planta: 30 toneladas en 24 horas.

Control

Prácticamente ningún fenómeno químico controlable se presenta en la obtención de la parafina, resultando por esto la manipulación y gobierno del producto sumamente fácil. Si la planta de refrigeración y las fuentes de calor trabajan normalmente, el único requisito indispensable para obtener un buen producto, es que las torres de fraccionamiento envíen el aceite destilado parafinoso (P.O.D.) correctamente separado.

El destilado parafinoso, cuando ha sido bien separado, debe tener un punto de congelación que oscile entre los 19.4 y 21.1° C., el cual se regula en las torres por medio de la corriente de reflujo de "gas oil".

En la obtención de la parafina generalmente se persiguen dos fines: obtener un color N° 25 Saybolt y un punto de fusión que puede estar comprendido entre 47.2° C. y 56° C., según las exigencias del mercado.

Para obtener un punto de fusión de 52.2° C. en la parafina refinada, es necesario suspender la exudación cuando el segundo corte, de que ya se ha hablado (restweat wax), se congela a los 48.3° C., poco más o menos.

Cuando un destilado parafinoso da un 6% de parafina en el laboratorio, en la planta de parafina sólo se obtiene un 80% de este 6%, o sea un 4.8% de la cantidad de aceite tratado.

Para obtener el color deseado se trabaja en la decoloración con el tanto por ciento de tierra füller que en el laboratorio necesitó la parafina en las pruebas experimentales de control.

Dado que la clase de aceite crudo tratado prácticamente no varía, un estudio previo de sus derivados determinará, de una vez por todas, las condiciones bajo las cuales deberán trabajarse éstos.

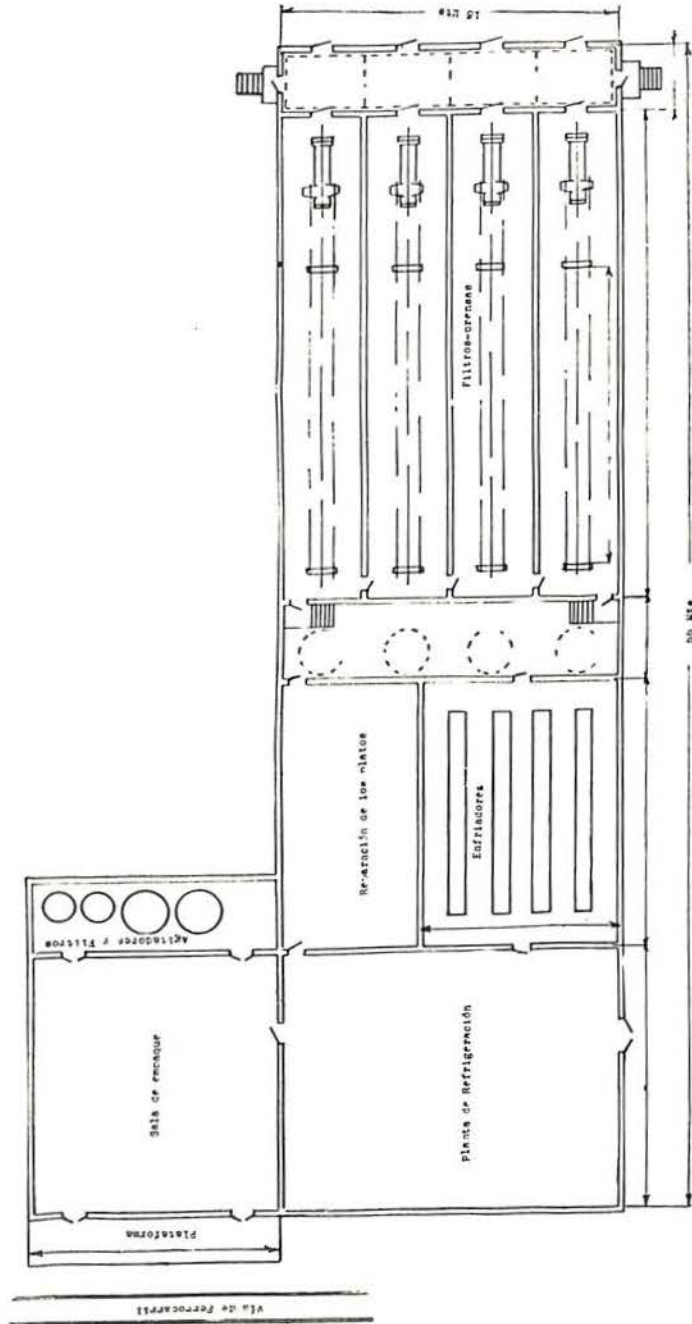
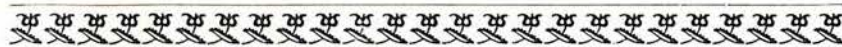


Fig. Núm. 7. Distribución general de una planta de parafina



Cálculo Calorífico de la Planta de Refrigeración

Aspecto Económico

Teniendo en cuenta, como ya se dijo, que la planta de parafina produce 30 toneladas cada 24 horas; que el aceite destilado parafinoso que se trata tiene una densidad media de 0.892; que el análisis de parafina en el laboratorio da 6%, a la vez que la cantidad de destilado que debe tratarse da 625 toneladas, cuyo volumen es igual a 700673 litros, vamos a calcular en seguida las diferentes cantidades de calor necesarias para obtener la mencionada producción.

En la práctica de la separación de la parafina ha quedado sancionado el uso del valor 56.77 Cal. kilogramo que hay que sustraer por litro de aceite para separar la parafina. Este factor considera: 1º Cantidad de calor que hay que quitar al aceite para obtenerlo a la temperatura de -15° C.; 2º Cantidad de calor de formación de los cristales de parafina; 3º Cantidad de calor gastada en enfriar el aire de las cámaras de los filtros-prensas, y 4º Las pérdidas por convección y radiación en todo el sistema.

La cantidad de calor que hay que sustraer, o sea la cantidad de refrigeración total, es igual a 39728159 frigorías, equivalentes, en el sistema inglés de unidades, a 547.4 toneladas de refrigeración en 24 horas.

Características de la planta de absorción.

La planta trabaja bajo las siguientes condiciones:

Solución concentrada, 35%.
 Solución débil, 25%.
 Presión en el generador, 10.2 At. Abs.
 Presión del vapor de escape utilizado, 1.5 At. Abs.
 Temperatura de ebullición de la solución en el generador, cuya concentración media es de 30% para la presión de 10.2 At. Abs., igual a 103° C.

Ya experimentalmente se ha determinado que los vapores que salen del generador tienen la siguiente composición.

Vapor de agua	7.4%
Vapor de amoníaco	92.6%

Las presiones parciales resultan ser:

Vapor de agua	0.75 At.
Vapor de Amoníaco	9.45 „

Al pasar los vapores a través del rectificador, se verifica una condensación parcial del vapor de agua, debido al enfriamiento. Se recomienda enfriar los vapores a una temperatura de 11° C., superior al punto de condensación del amoníaco. En nuestro caso esta temperatura es de 37.1° C. Debido a esta condensación parcial, se forma una solución de 71.3% de amoníaco, y la mezcla de vapores queda formada por 0.160% de agua y el resto de amoníaco.

El valor de las presiones parciales se convierte entonces en 0.017 At. para el agua y 10.183 At. para el amoníaco.

El aumento de la presión del vapor de amoníaco y la formación de una solución concentrada sacrifica parte del amoníaco evaporado, lo cual debe tenerse en cuenta.

Cálculo de la composición de un kilogramo de vapor desprendido en el generador, bajo las condiciones ya mencionadas.

Agua en los vapores del generador	7.4% en peso.
Peso del agua	74 gramos.
Peso del amoníaco	926 „
Amoníaco contenido en la solución que regresa.	71.3%
Peso del agua que regresa	72.4 gramos.
Peso del amoníaco que regresa	179.2 „
Vapor de agua en los vapores que van al condensador	0.16%

Peso del agua que pasa 1.6 gramos.
 Peso del amoníaco que pasa 746.8 ..

Luego, para obtener 1.000 Kgrs. de amoníaco en el recibidor, debe desprender el generador 1.339 Kgrs. de vapor de la composición ya mencionada.

Ya se expuso la manera de llegar al valor del efecto refrigerante de diferentes substancias. Para el amoníaco, evaporándose a -17.8° C. y a una temperatura en el condensador de 26.7° C., el efecto refrigerante de 1 Kgr. es 275 frigorías; de donde el número de kilogramos necesarios para producir el efecto refrigerante deseado, es de 144.466 Kgrs. en 24 horas, que equivalen a 100.3 Kgrs. por minuto.

La cantidad de vapores que debe producir el generador, por minuto, es igual a $1.339 \times 100.3 = 134.3$ Kgrs.

Cálculo de la cantidad de calor que es necesario suministrar al generador para producir la refrigeración deseada

La cantidad de solución concentrada que debe circular por kilogramo de vapor de amoníaco en el generador es:

$$P_c = \frac{1 - Z_d}{Z_c Z_d} = \frac{1 - 0.25}{0.35 - 0.25} = 7.5 \text{ Kgs.}$$

Entonces la cantidad de solución concentrada que debe circular por minuto es igual a $100.3 \times 7.5 = 752.25$ Kgrs.

A continuación se encuentran todos los conceptos por los cuales debe suministrarse calor al generador, y las cantidades correspondientes al problema.

1. Calor de disociación por kilogramo de amoníaco desprendido, 113.993 Cal. para 100.3 Kgrs.,
 igual a 11427.18 Cal.
2. Calor que es necesario quitar por kilogramo de amoníaco líquido, para enfriarlo de 103° C. a 26.7° C. = -98.26 Cal. para 100.3 Kgrs., es
 igual a -9855.47 ..
3. Calor latente de vaporización de un kilogramo

- de amoníaco a la presión de 10.2 At. Abs.,
276.98 Cal. para 100.3 Kgrs., es igual a .. 27781.1 Cal.
4. Calor necesario para elevar la temperatura de 100.3 Kgrs. de amoníaco hasta 103° C., tomando como valor del calor específico a estas temperaturas 0.64, igual a
0.64 (103—36.7) x 100.3 4897.86 ..
 5. Calor necesario para elevar la temperatura de la solución concentrada que llega al generador a 71.1° C. hasta 103° C., igual a
1.15 (103—71.1) x 752.25, igual a 27596.29 ..
 6. Calor necesario para evaporar 9.938 Kgrs. de agua a la presión de 10.2 At. Abs., igual a
479.5 x 9.938, igual a 4765.27 ..
- Calor total Q_g , igual a 66712.23 calorías a 103°C. por minuto.

La cantidad de vapor de agua a la presión de 1.5 At. Abs., que hay que suministrar a los serpentines del generador para obtener 66712.23 Cal., es igual a:

$$\frac{66712.23}{528.4} = 126.2 \text{ Kgs. por minuto}$$

- La cantidad de calor tomada por el amoníaco en el evaporador es $Q_2 = 26830.25$ Cal.
El equivalente calorífico del trabajo de la bomba, para la solución de amoníaco concentrado es $Q_5 = 176.5$..
La cantidad de calor cambiada con el agua en el condensador es $Q_3 = 30922.5$..
La cantidad de calor cambiada con el agua en el absorbedor es $Q_4 = 49021.45$..
La cantidad de calor perdida por radiación es. $Q_6 = 13775.1$..
que representa el 20% del calor suministrado al generador.

El equilibrio calorífico del sistema se establece con los siguientes valores, que corresponden a los conceptos ya explicados:

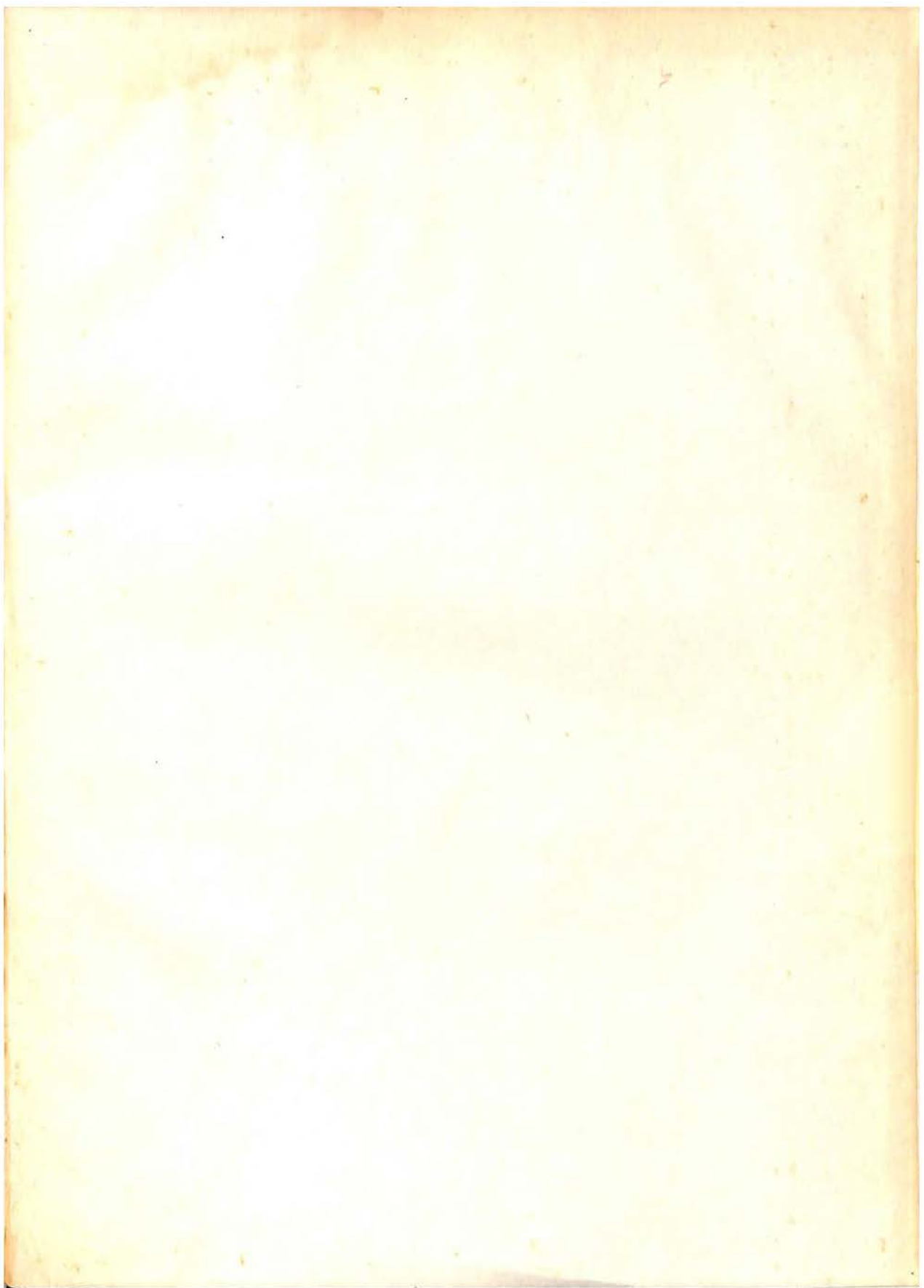
$$66712.23 + 26830.25 + 176.58 = 30922.5 + 49021.45 + 13775.1$$

Teniendo en cuenta que el valor de la caloría kilogramo obtenida por combustión del petróleo es de $\frac{1450}{10479000}$ ctvs. y que el

número de calorías kilogramo necesarias en 24 horas es de 96065280, el costo del vapor suministrado al generador sería de: \$132.92.

Ahora bien, el aprovechamiento que del vapor de los diferentes escapes se hace en el sistema de absorción, representa una economía diaria de \$132.92. Por esta razón, en los momentos actuales, el sistema de absorción para el trabajo en las refinerías es insustituible.





FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro antes del vencimiento de préstamo señalado por el último sello.



