

Catedra de Operaciones Unitarias

Simulación y definición
de propiedades de componentes puros y de mezclas
para realizar simulación de procesos

Dr. Ing. Jorge E. Núñez Mc Leod
Jnmcleod@cediac.uncu.edu.ar

Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Cuyo

Simulación vs Emulación

Ecuaciones de Estado

Ecuación de estado del gas ideal

$$P.V = n.R.T$$

- **La ecuación desprecia el volumen molecular y las fuerzas de atracción-repulsión despreciables.**
- **Resultados razonables para gases a bajas presiones y temperaturas mayores a la temperatura crítica.**
- **Resultados poco precisos a altas presiones y bajas temperaturas.**
- **No es capaz de predecir la condensación de gas en líquido.**

Formulaciones matemática para calcular propiedades termodinámicas

Ecuaciones analíticas de estado (enfoque uniforme)

- **Ecuación virial:** es una serie polinomial en inversa del volumen y explícita en presión.
- **Ecuaciones cúbicas de estado:** son ecuaciones que contienen términos de volumen elevados a la tercera potencia y presentan dos coeficientes pueden ser función de la P , T y de parámetros relacionados con la no idealidad de los compuestos. Ej.: van der Waals, Redlich Kwong (RK), Soave (SRK), Peng-Robinson (PR), etc.
- **Ecuaciones generalizadas de Benedict-Webb-Rubin:** utiliza el cálculo del factor de compresibilidad a partir de información de los componentes y de fluidos de referencia. El cálculo se realiza en base a P , T y 3 parámetros que incluyen 12 constantes para cada tipo de fluido. Ej: Lee-Kesler, Lee-Kesler-Plöcker, etc.

Formulaciones matemática para calcular propiedades termodinámicas

Modelos Líquido-Vapor (enfoque dual)

- **Modelo de solución homogénea.** Se basa en las propiedades de los fluidos puros. Por ej. la correlación Chao-Seader utiliza RK para la fase vapor y BWR para la fase líquida.
- **Ecuación de van Laar.** simular sistemas azeotrópicos con desviaciones del coeficiente de actividad tanto positivas como negativas, pero sin embargo no puede representar máximos o mínimos del mismo.
- **Ecuación de Wilson.** Para moléculas fuertemente polares, el mezclado ya no es uniforme, y Wilson desarrolló una correlación utilizando parámetros de interacción binaria, y el concepto de composición local.
- **Ecuación NRTL (Non Random Two-Liquid).** Es una extensión de la ecuación de Wilson para sistemas inmiscibles.
- **Ecuación UNIQUAC (UNiversal QUAsi Chemical).** está basada en la mecánica estadística, y mantiene los parámetros de interacción binaria, el concepto de concentración local, e introduce parámetros representativos del tamaño molecular, lo que la hace apropiada para todos los tipos de sistemas ya mencionados más aquellos con moléculas de tamaños muy distintos.
- **Ecuación UNIFAC (universal functional group activity coefficients).** Adaptación del UNIQUAC cuando no se tienen datos empíricos.

Ecuaciones de Estado

Modelo Matemático de Redlich-Kwong (1949)

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m \cdot (V_m + b) \cdot T^{1/2}}$$

$$a = \frac{1}{2^{1/3} - 1} \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^{2,5}}{9 \cdot P_c}$$

$$b = (2^{1/3} - 1) \cdot \frac{R \cdot T_c}{3 \cdot P_c}$$

Ecuaciones de Estado

Modelo Matemático de Soave (1972)

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{V_m \cdot (V_m + b)}$$

$$a = \frac{1}{2^{1/3} - 1} \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{9 \cdot P_c}$$

$$b = (2^{1/3} - 1) \cdot \frac{R \cdot T_c}{3 \cdot P_c}$$

$$\alpha = (1 + (0,48508 + 1,55171 \cdot \omega - 0,15613 \cdot \omega^2) \cdot (1 - T_r^{0,5}))^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

- ω es el factor acentrico

Ecuaciones de Estado de Peng-Robinson (1976)

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{V_m^2 + 2 \cdot b \cdot V_m - b^2}$$

$$a = 0,45723553 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0,07779607 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c}$$

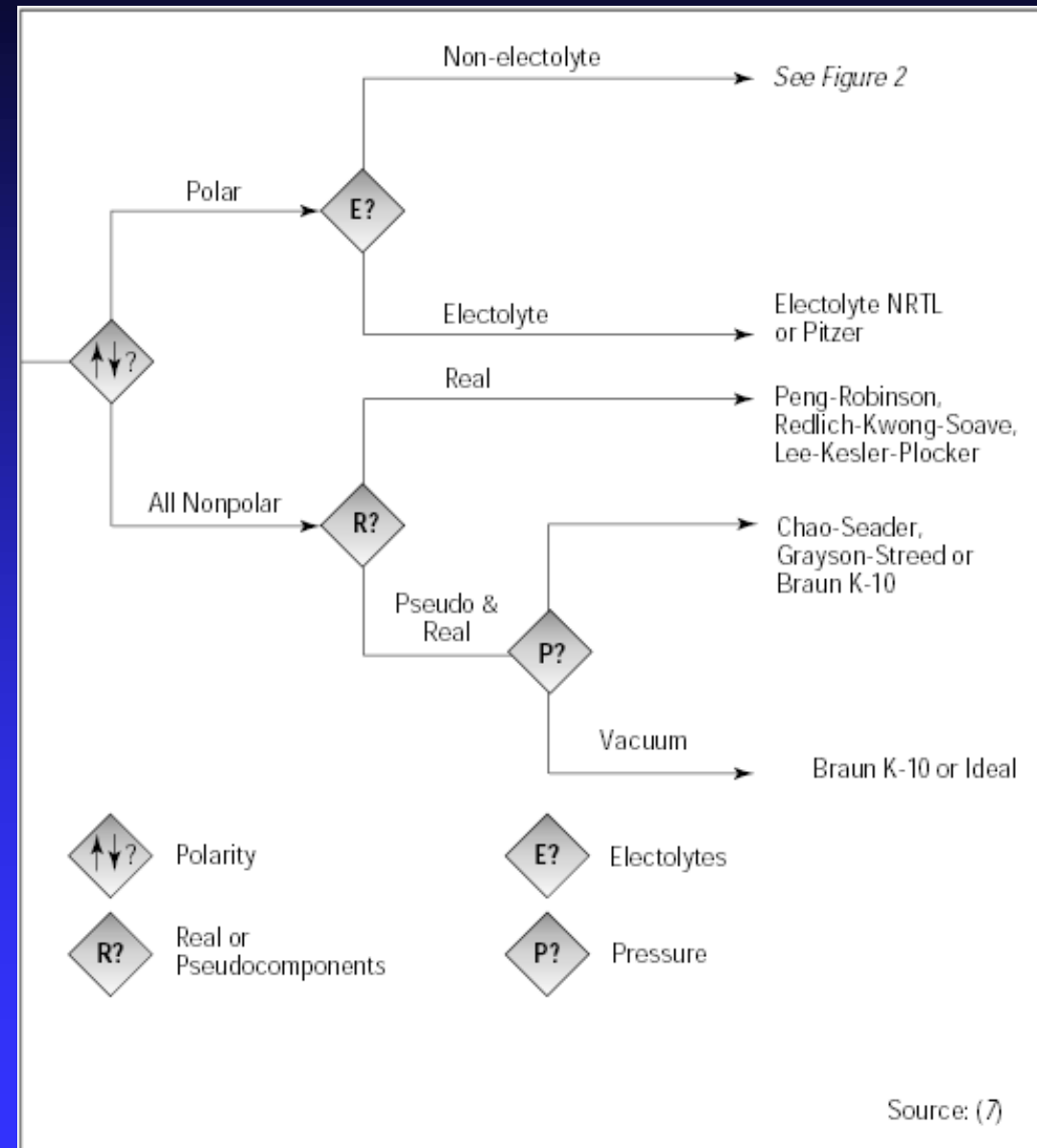
$$\alpha = (1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2) \cdot (1 - T_r^{0,5}))^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

- ω es el factor acentrico

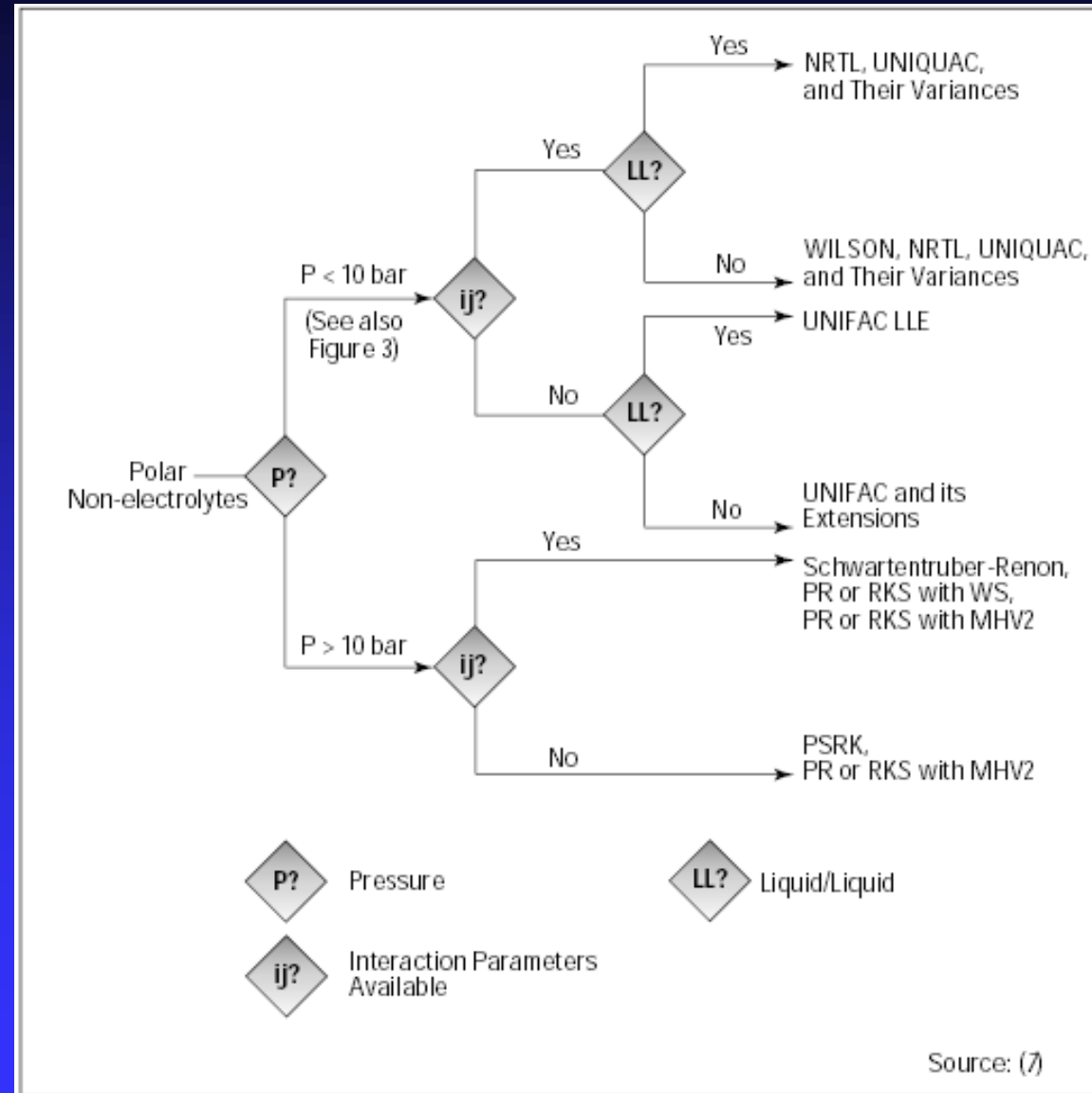
Esquema de selección de propiedades termodinámicas para simulación

Primeros pasos para seleccionar los métodos adecuados



Esquema de selección de propiedades termodinámicas para simulación

Procedimiento para componentes polares y no electrolitos



Esquema de selección de propiedades termodinámicas para simulación

Opciones para cálculos de fase vapor con modelos de coeficientes de actividad

