

## Cátedra 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

# Simulación

COFE - [CHP.fsd]

File Edit Insert Flowsheet Plot View Add-ins Window Help

Document Explorer

- CHP.fsd
  - Flowsheet
  - Settings

Energy client

Energy client		
Parameter	Value	Unit
Heat duty	-4	MW
Outlet temperature	120	°C

LP-turbine		
Parameter	Value	Unit
Energy generation	0.728954	MW

HP-turbine		
Parameter	Value	Unit
Energy generation	1.34015	MW

Boiler		
Parameter	Value	Unit
Heat duty	12	MW

Stream	1	3	5	6	8	Unit
Pressure	22	2	0.1	0.1	22	bar
Temperature	380	203.296	45.8075	40	72.9418	°C
Flow rate	14.9303	14.9303	8.86364	8.86364	14.9303	ton / h
Enthalpy	13440.7	7619.34	2285.64	-41199.8	-38685.6	J / mol
Mole frac Water	1	1	1	1	1	
Vapor phase						
Mole phase fraction	1	1	0.998938			
Liquid phase						
Mole phase fraction			0.00106215	1	1	

Title:			
Title:	A simple CHP cycle		
Author:	Torbjørn Pettersen		
Company:	Thermos AS		
Created:	abr. 27, 2009		

Restoring flowsheet from file  
Loaded CHP.fsd

Document Explorer Watch Log  Solved

CAP NUM

# Formulaciones matemáticas 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 matemáticas 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.

# Formulaciones matemáticas para calcular propiedades termodinámicas

La mayoría de los modelos expresan al coeficiente de actividad como función de la temperatura y de la composición, y en general se desestima el efecto de la presión en el mismo. Por esta razón, a medida que la presión del sistema aumenta, se hace más promisorio el uso de ecuaciones de estado.

Cuando existen componentes no condensables, la fugacidad de referencia de estado estándar no puede ser calculada con precisión, y se emplea por lo general la ley de Henry.

Los principales factores que determinan la aplicabilidad de un método u otro incluyen los rangos de presión y temperatura del proceso en cuestión, el tipo de mezcla, la forma matemática de la correlación y la disponibilidad de datos. También debe tenerse en cuenta que las ecuaciones complejas no son indicadas, en general, para realizar extrapolaciones y que las ecuaciones empíricas, no deben ser empleadas para extrapolaciones.

# 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.

# 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)

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

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

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

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

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

- $\omega$  es el factor acentrico

# Ecuaciones de Estado

## Ecuaciones de Estado de Peng-Robinson (1976)

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

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

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

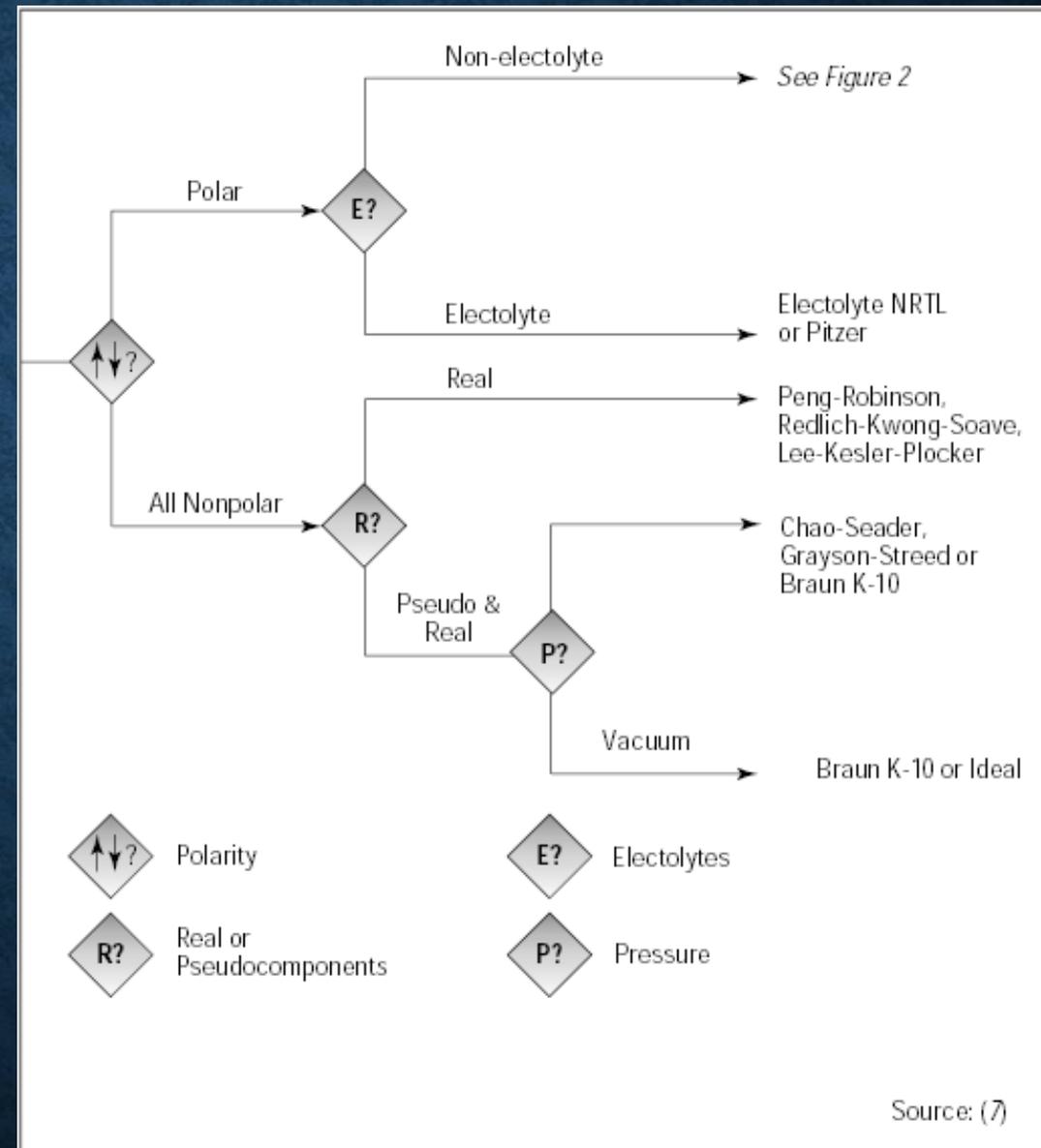
$$\alpha = (1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2) \cdot (1 - T_r^{0,5}))^2$$

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

- $\omega$  es el factor acentrico

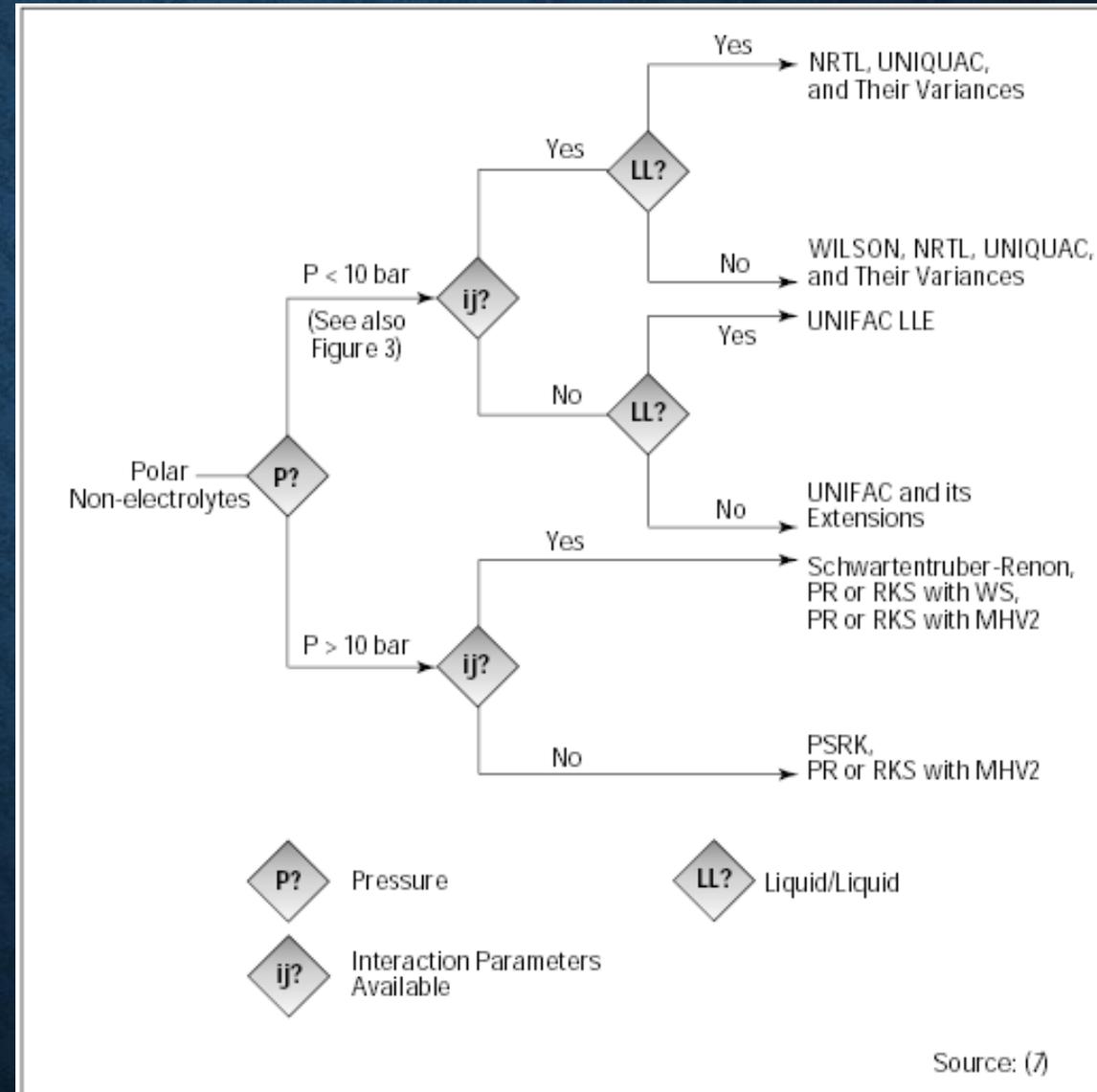
# Esquema de selección de propiedades termodinámicas para simulación

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

