



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIEROS INDUSTRIALES

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA
INDUSTRIAL Y DEL MEDIO AMBIENTE

José Gutiérrez Abascal 2, 28006 MADRID, SPAIN
Tf. :+34 913363026 – FAX: +34 913363009

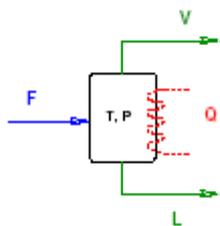


UNIVERSIDAD POLITÉCNICA
DE MADRID

OPERACIONES BÁSICAS

(Notas de clase)

Separadores flash



*Profesor Asociado
Andrés Soto Agüera
Curso 2003-2004*

Caracterización del estado de equilibrio termodinámico de un sistema

La regla de las fases establece el número de propiedades macroscópicas intensivas que deben especificarse para establecer el estado de un sistema.

Existe un número preciso de propiedades del sistema, las cuales una vez especificadas, definen automáticamente el estado de equilibrio y establecen el valor de las restantes propiedades intensivas. Este número se denomina *el grado de libertad termodinámico* del sistema, y depende del número de componentes químicos (especies) y del número de fases presentes. La relación entre el grado de libertad D , el número de componentes C , y el número de fases ϕ se llama *la regla de las fases*, que se deriva de principios termodinámicos, y viene dada por:

$$D = C - \phi + 2$$

Esta ecuación, para sistemas sin reacción de un solo componente, se reduce a:

$$D = 3 - \phi$$

Esta ecuación indica que un componente puro puede existir en tres fases en equilibrio como mucho, lo que sucede en un único punto llamado punto triple. Si el sistema consta de dos fases, solo hay un grado de libertad, y por tanto se puede especificar la presión o la temperatura, pero no ambos. En este caso las ecuaciones de estado y las curvas de equilibrio presión-temperatura (curvas de presión de vapor para sistemas líquido-vapor) nos permiten definir la fase del sistema con las propiedades intensivas P , T y V .

Para sistemas con múltiples componentes y dos fases, la especificación y determinación de los estados de equilibrio resulta más complicada. En general, además de especificar T , P , o V , se necesitan también las composiciones de las fases.

Adicionalmente, para el caso de corrientes y sistemas donde coexisten las dos fases líquido y vapor, se precisa mayor información termodinámica, dado que las propiedades de los componentes puros han de complementarse con los coeficientes de equilibrio (valores de K). Cuando se trata de una corriente bifásica, la identificación de las fases y su distribución requiere llevar a cabo cálculos de puntos de rocío y burbuja, y la determinación de las composiciones de cada una de las fases precisa seguir un cálculo adicional: la vaporización o “flash” isoterma.

Como se ha indicado, se supondrá en todo caso la presión especificada.

Cálculo de separadores flash

En la ingeniería de procesos químicos, los cálculos de separadores flash constituyen uno de los cálculos básicos más frecuentemente empleados. Como se ha visto en el apartado anterior, se requiere un cálculo flash para determinar el estado de cualquier corriente de proceso que ha sufrido una transformación física o química, como ocurre cuando hay un intercambio de calor, ya sea por un cambio de presión o un cambio de composición debido a una reacción.

A continuación se expone el problema de cálculo de un flash, primero considerando un modelo termodinámico ideal, que más adelante se generalizará a no-ideal, y el procedimiento más habitual para su resolución.

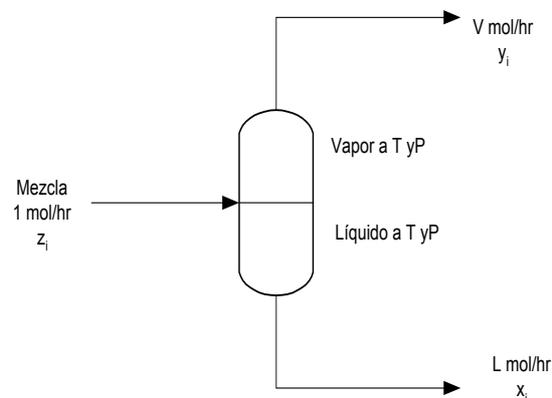
Flash isoterma

Considérese un sistema con dos fases y S número de componentes. El grado de libertad termodinámico de este sistema será

$$D = S - 2 + 2 = S$$

Con T y P especificadas, se reduce a $S - 2$. Así pues, si se especifican $S - 2$ composiciones de la mezcla, el estado del sistema queda termodinámicamente determinado.

Sea por ejemplo el sistema mostrado en la figura. Si se toma 1 mol/hr de la corriente con las composiciones conocidas de la mezcla z_i , $i = 1, \dots, S$, a unas T y P especificadas, y se desea calcular la distribución de la mezcla en V mol/hr de vapor de composición y_i , $i = 1, \dots, S$, y L mol/hr de líquido de composición x_i , $i = 1, \dots, S$. Se tienen por tanto $2S$ incógnitas. Por otro lado, hay S ecuaciones de balance de materia y S ecuaciones de coeficientes K especificados. Por tanto, el problema está correctamente especificado.



Las ecuaciones de balance son

$$z_i = Vy_i + Lx_i \quad i = 1, \dots, S$$

y las ecuaciones en K son

$$y_i = K_i x_i \quad i = 1, \dots, S$$

Para resolver el sistema, depende si utilizamos las ecuaciones de K para sustituir las variables y_i o x_i , se pueden obtener dos expresiones en las ecuaciones de balance

$$z_i = (VK_i + L)x_i$$

$$z_i = (VK_i + L)\frac{y_i}{K_i}$$

Utilizando las expresiones en x_i , resolvemos para x_i , y se suman éstas, obtenemos

$$\sum_{i=1}^S x_i = 1 = \sum_{i=1}^S \frac{z_i}{VK_i + L}$$

Utilizando las expresiones en y_i , resolvemos para y_i , y se suman éstas, obtenemos

$$\sum_{i=1}^S y_i = 1 = \sum_{i=1}^S \frac{K_i z_i}{VK_i + L}$$

Si ahora restamos ambas ecuaciones, siguiendo el método de resolución conocido como criterio de Rachford - Rice, se obtiene

$$\sum_{i=1}^S \frac{z_i - K_i z_i}{VK_i + L} = 0$$

Como además $L = I - V$, ya que hemos tomado como base de cálculo la corriente de entrada $F = 1$ mol/hr, resulta

$$\sum_{i=1}^S \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + V(K_i - 1)} = 0$$

La única incógnita en esta ecuación es el flujo de vapor V , y por tanto su solución da V , que tendrá un valor entre 0 y 1, y con V se determina $L = I - V$. Con ello, se calculan x_i de la correspondiente expresión y se obtienen y_i de las ecuaciones en K .

Como se puede apreciar, cuando $S > 2$ la ecuación anterior es no-lineal en V . La no-linealidad viene introducida por las relaciones en K . Nótese además que como V está basada en una alimentación unitaria, puede considerarse como una relación de flujo, es decir moles de vapor por mol de alimentación.

Cálculo de flash con balance de energía

La generalización de lo expuesto anteriormente, permite concluir que, para un separador de fases con múltiples componentes, como el representado anteriormente, y puesto que la identificación completa de cada corriente requiere $S+2$ variables, que se reducen a $S+1$ variables asumiendo conocida la presión y las fases asociadas, para el balance de materia y

energía conjunto se tendrá un total de $3(S+1)$ variables de las corrientes, más el término de intercambio de calor dQ/dt (y el de trabajo si procede).

El número de ecuaciones de balance de materia dependerá del tipo de balance empleado (especies o elementos), y sólo habrá un balance de energía. Asumiendo que las especificaciones son suficientes para llegar a un grado de libertad igual a cero, el problema puede resolverse como balance acoplado o desacoplado. Si no hay especificaciones que relacionen el balance de energía con las variables del balance de materia, los sub-problemas de balance de materia y energía pueden resolverse por separado. En otro caso, se precisará la resolución conjunta.

Finalmente, el sub-problema de balance de energía requerirá normalmente iteración si una de las temperaturas de las corrientes es desconocida; el sub-problema de balance de materia requerirá iteración sólo si se impone una especificación no-lineal.

Se plantea a continuación un problema de flash con cálculo del balance de energía (adjunto).

Este ejemplo confirma el hecho que la especificación de los valores de flujos de las especies, así como T y P , son suficientes para fijar el resto de las propiedades de las corrientes, es decir los flujos de las fases, sus composiciones, y su entalpía. Naturalmente, se puede seleccionar otro conjunto de variables independientes. Por ejemplo, si se especifica la presión y la fracción de vapor, se puede utilizar el modelo de cálculo de flash, en este caso con iteración, para calcular la temperatura.

Si, en vez de especificar la temperatura de salida del flash, como en el ejemplo adjunto, se utiliza la especificación $dQ/dt=0$, caso de *flash adiabático*, ya que cambiamos una especificación por otra parece que el grado de libertad queda inalterado, el problema está correctamente especificado, y los balances pueden ser desacoplados. Sin embargo, no es el caso, ya que al no conocerse la temperatura de salida las constantes K no pueden calcularse (dependen sólo de T en el modelo ideal), y el balance de materia queda infra-especificado en uno.

La resolución en este caso debe abordarse suponiendo T , que es preferible estimar inicialmente como una temperatura que esté en el rango de la coexistencia de dos fases, entre las de rocío y burbuja, y resolver con ella el flash para obtener los flujos de las fases. Dados estos flujos, se resuelve el balance de energía para obtener T , que se compara con el valor inicialmente supuesto. Claramente, se necesita un cálculo iterativo, para lo cual se puede utilizar el método de sustitución sucesiva, o mejor el de Wegstein. Frecuentemente,

sobre todo cuando la mezcla tiene un estrecho rango entre el punto de rocío y burbuja, se presentan problemas de convergencia. Cuando esto suceda, debe usarse alguno de los métodos de resolución simultánea de las ecuaciones del flash, como el de Newton o Broyden (1978).

Generalización a sistemas no ideales

Lo expuesto anteriormente se ha restringido a sistemas ideales donde las constantes de equilibrio sólo dependen de la temperatura, y se calculan mediante las presiones de vapor de los componentes. Sin embargo la adopción de un modelo de equilibrio de fases no-lineal trae la complicación añadida de que las relaciones de equilibrio dependen también de la composición. El modelo de flash generalizado, viene dado en ese caso por las ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned}
 z_i F &= V y_i + L x_i & i = 1, \dots, S \\
 y_i &= K_i x_i & i = 1, \dots, S \\
 K_i &= \frac{\gamma_i(x, T) f_i^0(T, P)}{\phi_i(y, T) P} & i = 1, \dots, S \\
 F &= V + L \\
 \sum y_i &- \sum x_i = 0 \\
 F H_f + Q &= V H_v(y, T, P) + L H_l(x, T, P)
 \end{aligned}$$

Dependiendo de las especificaciones del problema, el proceso de cálculo tendrá mayor o menor complejidad, tal y como también sucede en el modelo ideal. Pero dadas las no-linealidades inherentes al modelo, es necesario seguir un procedimiento iterativo, por lo que se recomienda la utilización de la programación por ordenador.

También será necesario en este caso disponer de un acceso a banco de datos termodinámicos (fugacidades, coeficientes de actividad, etc.).

La simulación en Aspen o Hysys, una vez que se tiene un primer cálculo simplificado del flash, está especialmente recomendada.

1 **Cálculo de un flash binario (modelo ideal) con balance de energía**

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15 Base cálculo alim. mol/hr = 1,0

16 **Condiciones aliment.**

17 T(°K) 500

18 P alim (kPa) 500

19 V/F 0,135

20 A la presión especificada es mezcla líq-vap

21

22

componente	n-Octano	n-Hexadecano
P ^{sat} _i (kPa)	904,99	22,57
K _i	1,81	0,05
1-K _i	-0,81	0,95
z _i	0,60	0,40
D _i	-0,44	0,44

23

24

25

26

27

28 Función Objetivo ΣDi = 0 0,00

29 y_i 0,98 0,02

30 x_i 0,54 0,46

31

32 **Balance de energía**

33

34 $\frac{dQ}{dT} = V H_V(500K, 4bar) + L H_L(500K, 4bar) - V' H_V(500K, 5bar) - L' H_L(500K, 5bar)$

35

36

37 Tomando como referencia de estado la fase líquida de la alimentación y despreciando las difer.de presión

38

39 $\frac{dQ}{dT} = V [0,9676 \Delta H_{VL,1}(500K) + 0,324 \Delta H_{VL,2}(500K)] - V' [0,979 \Delta H_{VL,1}(500K) + 0,0209 \Delta H_{VL,2}(500K)]$

40

41

dQ / dt =	4.828,9	J/hr por mol/hr de alimentación
-----------	---------	---------------------------------

42 Calor positivo a transferir al flash para mantener los 500 K

43

Tabla de grados de libertad

		Balance materia	Balance comb.
Variables corr	Flujos	6	6
	T	0	3
Variable sist.	dQ/dt	0	1
Ec. balance	materia	2	2
	energía	0	1
Especificac.	compos.	1	1
	coef.K	2	2
	T	0	3
Base cálculo		1	1
Grados de libertad		0	0

Alimentación

Busqu.objet.	2,307E-05
Punto burbuja (kPa)	552,03
Punto de rocío (kPa)	54,4
Busqu.objet.	0,00

Condiciones del flash

T(°K)	500
P flash (kPa)	400
V/F	0,319

Presiones de vapor con ec. Antoine

ln P (kPa) = A - B / (T(K) + C)

	A	B	C
n-Octano	14,2368	3304,16	-55,2278
n-Hexadecano	14,1586	4205,32	-119,1482

Usar solver para conseguir un valor de 0 en la función objetivo, ajustando V/F

$$\sum_{i=1}^s \frac{z_i(1-K_i)}{1+V(K_i-1)} = 0$$

Calores de vaporización a 500 K J/mol

n-Octano	24.826,0
n-Hexadec.	57.534,3