

**CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE
MEZCLAS VAPOR/SALMUERA**

Hector NUÑEZ y Armando MONSALVE
Escuela de Ingeniería Química
Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

RESUMEN

A partir de una correlación empírica para la energía libre de Gibbs del vapor de agua y de expresiones también empíricas para el volumen específico y la capacidad calorífica de soluciones salinas, se ha creado un paquete de programas de computación en FORTRAN y BASIC capaz de calcular al volumen específico, entalpía, entropía, capacidad calorífica, energía interna, y energía libre de Gibbs de cualquiera de las dos fases separadas o en coexistencia equilibrada. El desarrollo de las expresiones requeridas involucra el uso de relaciones termodinámicas fundamentales. Las propiedades pueden calcularse en el rango de 32 a 1200°F y presiones de hasta 3200 psia para el vapor, con errores menores de 0.5% respecto a valores reportados en las tablas de vapor y de 32 a 500°F y hasta 5000 psig con errores menores de 0.9% para líquido sin NaCl y menor de 1.70% para soluciones salinas en el rango de 50 a 350°F y 0 a 25% en peso de NaCl.

ABSTRACT

Calculation of thermodynamic properties of steam/brine mixtures A software package in both languages, FORTRAN and BASIC, has been created to calculate specific volume, enthalpy, entropy, heat capacity, internal energy, and Gibbs free energy of steam and brine, (separately or as a mixture). The required equations have been developed by application of fundamental thermodynamic relationships and empirical correlations for the vapor Gibbs free energy and the brine specific volume and heat capacity. The thermodynamic properties can be calculated in the range of 32 to 1200°F and pressures up to 3200 psia for the vapor, with deviations below 0.5% respect to values reported in the steam tables. For the liquid the error is less than 0.9% in the range of 32 to 500°F and up to 5000 psig in the absence of electrolyte. For brine solutions up to 25% NaCl, the deviation from reported values is less than 1.7% in the range of temperatures going from 50 to 350°F.

INTRODUCCION

Las tablas de vapor constituyen una herramienta ingenieril fundamental por cuanto permiten obtener la información termodinámica necesaria para la resolución y análisis de múltiples problemas relacionados con el diseño y operación de plantas y equipos. Su aplicación también es común en la enseñanza

de la ingeniería, física y química para la descripción y análisis de los conceptos básicos del comportamiento de fases y propiedades de fluidos⁽⁷⁾.

Con el advenimiento y aplicación creciente de sistemas de computación para la simulación, análisis y optimización de procesos, se ha hecho notable la necesidad de correlaciones que representen adecuadamente las propiedades termodinámicas y que eliminen las inconveniencias de los procesos de interpolación en grandes bancos de datos. En el caso particular de los procesos de recuperación de petróleo por inyección de vapor y combustión in-situ, utilización de energía geotérmica y desalinización de agua de mar, las propiedades termodinámicas requeridas son las de la fase vapor, compuesta únicamente por agua, y las de la fase líquida constituida por una solución electrolítica de cloruros en agua.

BASE TEORICA

En un sistema bifásico cerrado, en equilibrio, a temperatura y presión dadas, la velocidad de transferencia de masa entre fases es la misma en ambas direcciones, por lo tanto para propósitos de estudio, cada fase puede considerarse separadamente de la otra^(1,8,9).

Propiedades de la Fase Vapor

Para una fase de un componente puro es posible obtener expresiones para todas las variables termodinámicas en función de las variables de estado, presión y temperatura, si se conoce una expresión para la energía libre de Gibbs definida como

$$G = H - TS \quad (1)$$

ó, en forma diferencial

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (2)$$

En efecto, de la primera y segunda leyes de la termodinámica se tiene que

$$dU = TdS - PdV \quad (3)$$

y de la definición de entalpía en forma diferencial

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (4)$$

Sustituyendo (3) en (4) y (4) en (2) se llega a:

$$dG = - SdT + VdP \quad (5)$$

Puesto que G es una función de estado puede escribirse que

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP \quad (6)$$

por comparación de (5) y (6) se obtienen las siguientes expresiones para la entropía y el volumen específico en términos de la energía libre:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (7)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (8)$$

Adicionalmente, la sustitución de la ecuación (7) en la (1) permite obtener una expresión para la entalpía en función de G, T y P únicamente:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (9)$$

El conocimiento de estas propiedades, (G, S, V, H), es suficiente para la obtención de cualquier otra propiedad que se desee. Así por ejemplo, la capacidad calorífica y la energía interna se calculan directamente a partir de:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (10)$$

$$y \quad U = H - PV \quad (11)$$

Una correlación empírica para la energía libre de Gibbs del vapor de agua que permite la aplicación de la metodología descrita para el cálculo de todas las propiedades termodinámicas ha sido desarrollada por otros autores en la forma de una serie de funciones simples de la presión pseudoreducida $\bar{P} = P/P_{sc}$ y la temperatura reducida, $\tau = T/T_c$ ⁽³⁾:

$$G = RT(a_0 \tau^{-1} + a_1 + a_2 \tau + a_3 \ln \tau + a_4 \tau^{-1} \ln \tau + \ln \pi) + C \sum_{i,j} b_{ij} \pi^i \tau^{-j} \quad (12)$$

P_{sc} es una presión arbitraria de referencia y los coeficientes de la ecuación se encuentran tabulados en la literatura^(4,5,6).

Esta ecuación, combinada con las relaciones fundamentales (7) a (11), permite desarrollar expresiones para el volumen específico (V), la entalpía (H), la entropía (S), la capacidad calorífica (C_p), y la energía interna (U).

Propiedades de la Fase Líquida

Para la fase líquida no se dispone de una expresión para la energía libre de Gibbs en función de las variables de estado P y T. Por otra parte la teoría expuesta en la sección anterior no es aplicable a un sistema de dos componentes, (agua y sal), a menos que se introduzcan los términos correspondientes al efecto de la variación de propiedades por cambio de composición (propiedades molares parciales).

Para soluciones de cloruro de sodio en agua se dispone de una ecuación para el volumen específico en cm^3/gr ⁽²⁾:

$$V = A - P.B - P^2.C + W.D + W^2.E - W.P.F - W^2.P.G - \frac{1}{2}.W.P^2.H \quad (13)$$

en donde A,B,C,D,E,F,G y H son coeficientes dependientes de la temperatura, w es la fracción en peso de sal y P es la presión absoluta en Kg/cm^2 , así como de una expresión para la capacidad calorífica a presión constante

$$C_p = K - LT - MT^2 \quad (14)$$

siendo K, L y M funciones de la fracción molar de sal, x.

Estas dos expresiones pueden utilizarse para generar otras propiedades termodinámicas mediante su combinación con algunas relaciones fundamentales.

Así, tomando en cuenta que la entalpía es una función de estado, puede escribirse que

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (15)$$

y puesto que

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \quad (16)$$

se tiene que

$$dh = C_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (17)$$

$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T$ puede determinarse sustituyendo (5) en (2), dividiendo la ecuación resultante entre dP y restringiéndola a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \quad (18)$$

por otra parte, de las relaciones de Maxwell se tiene que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (19)$$

luego la ecuación (17) puede escribirse como:

$$dh = C_p dT + \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP \quad (20)$$

y en forma integrada:

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T C_p dT + \int_{P_0}^P \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP \quad (21)$$

La corrección de presión para la capacidad calorífica se introduce mediante derivación de la ecuación (21):

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = C_p^0 - \int_{P_0}^P T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (22)$$

Para la obtención de la entropía se recurre al argumento de que, según la ecuación (8), durante un cambio de fase a P y T constantes, $dG = 0$, luego, G permanece constante, es decir:

$$G^V = G^L \quad (23)$$

Haciendo uso de la ecuación (1)

$$H^V - TS^V = H^L - TS^L \quad (24)$$

luego
$$H^V - H^L = T(S^V - S^L) \quad (25)$$

y
$$S^L = S^V - (H^V - H^L)/T \quad (26)$$

Lo cual constituye la base de derivación de la ecuación de Clausius-Clayperon.

El efecto de la presión se introduce como:

$$S^L = S^V - (H^V - H^L)/T + \int_{P_0}^P (\partial S / \partial P)_T dP \quad (27)$$

ó sustituyendo (19) en (27):

$$S^L = S^V - (H^V - H^L)/T - \int_{P_0}^P (\partial V / \partial T)_P dP \quad (28)$$

El conocimiento de V, h y S permite obtener la energía interna de (13) y la energía libre de Gibbs de (1).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Vapor Sobrecalentado

El volumen específico calculado, en el rango de temperatura comprendido desde saturación hasta 1200 °F para presiones de 10 a 3200 psia, presenta un error máximo relativo respecto a las tablas de vapor⁽⁸⁾ de 0.45%. Para la entalpía el error es siempre menor que 0.5% en el mismo rango de temperatura y presión, mientras que los valores calculados para la entropía exhiben un error máximo de 0.30%. La Figura 1 muestra el comportamiento típico de la entalpía para presiones seleccionadas arbitrariamente.

Salmuera Subenfriada

La Figura 2 muestra el error en la entalpía calculada para el líquido a 3000 y 5000 psi, respectivamente, respecto a valores reportados en la literatura⁽²⁾, para el rango de 50 a 350°F. La salinidad varía de 0 hasta 25%, lo cual corresponde aproximadamente al valor de saturación de las soluciones salinas.

Vapor Saturado

La Figura 3 presenta el error en el volumen específico, entalpía y entropía calculados, respecto a valores de las tablas de vapor en el rango de temperatura de 32°F hasta el punto crítico y presión correspondiente a la saturación⁽⁸⁾. La línea punteada vertical correspondiente a 660°F delimita el rango para el cual los errores no exceden de 0.5%. Las desviaciones observadas en esta zona obedecen a restricciones en el rango de aplicación de la correlación empírica para la energía libre de Gibbs⁽³⁾.

Líquido Saturado

El error en las propiedades de esta fase se presenta en la Figura 4, siendo menor del 0.9% entre 32°F y 500°F, a presiones de saturación. Por encima de 500°F y hasta el punto crítico el error puede alcanzar hasta un 50% como resultado de restricciones en las correlaciones de volumen específico y capacidad calorífica⁽²⁾. Igual que para el vapor saturado, el cálculo de propiedades en estas zonas pueden llevarse a cabo a riesgo del usuario.

Salmuera Saturada

Para esta fase los valores del volumen específico calculados presentan un error máximo de 0.1% en el rango de 32 a 200°F con 0 a 25% de sal, (Figura 5).

Para la entalpía en el mismo rango de salinidades y temperatura hasta 350°F el error máximo es de 1.45%. En este caso la evaluación se hizo en base a valores calculados reportados en la literatura⁽²⁾

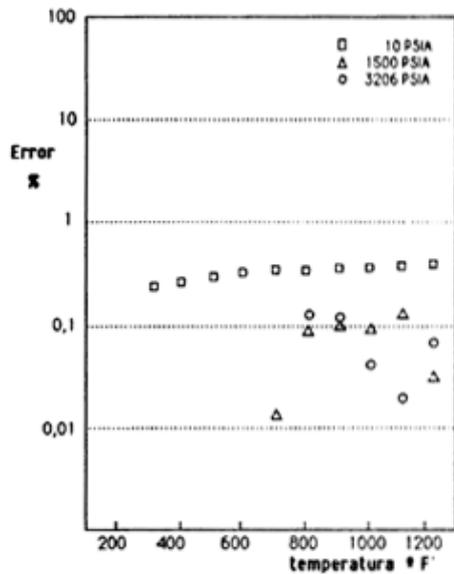


Fig.1.-Entalpia del vapor sobrecalentado.

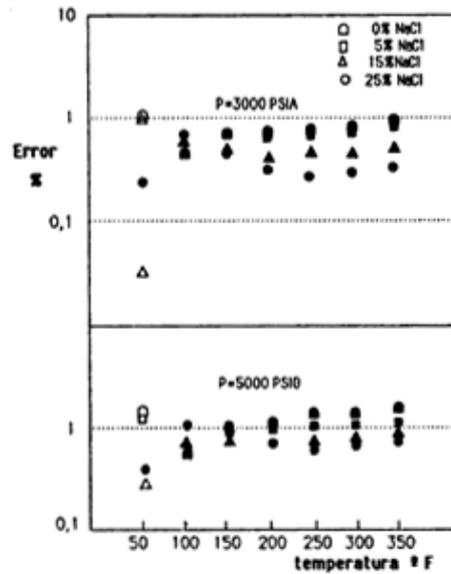


Fig.2.-Entalpia de salmuera subenfriada.
(Símbolos rellenos indican error negativo)

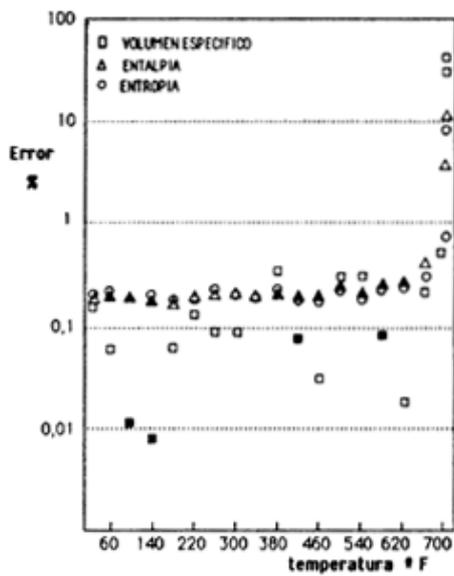


Fig.3.-Propiedades del vapor saturado.
(Símbolos rellenos indican error negativo)

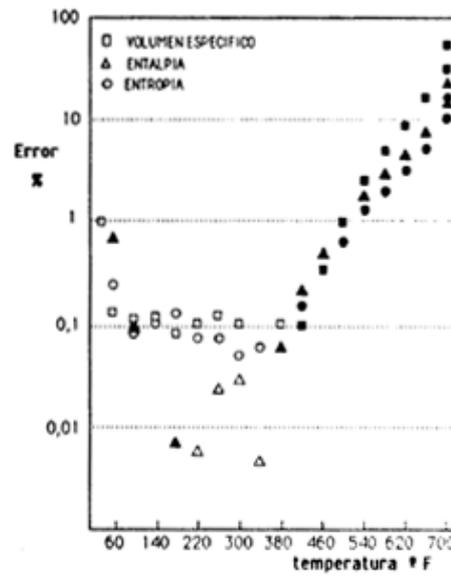


Fig.4.-Propiedades de líquido saturado.
(Símbolos rellenos indican error negativo)

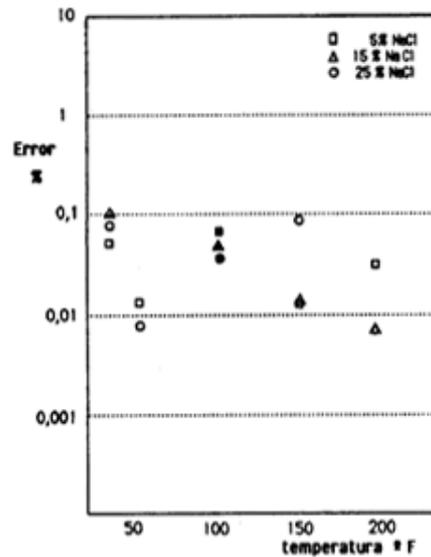


Fig.5.-Volumen específico de salmuera saturada
(símbolos rellenos indican error negativo)

REFERENCIAS

- <1> BALZHISER, R. et al. "Termodinámica Química para Ingenieros", Prentice Hall International, México, (1978)
- <2> CHOU, J.C y ROWE, A.M. "Enthalpies of aqueous sodium chloride solutions from 32 to 350°F", Desalination, 6, pp. 105-115, (1968)
- <3> JUZA, J. y MARES, R. "Equation of state for Saturated and superheated steam of ordinary water substance in the range 0 to 650°C and Pressures to 30 MPa", In J. Straub and K. Scheffler (editors), Proc. 9th Intern. Conf. on the Properties of Steam, pp. 91-97. Pergamon Press, Elmsford, (1980)
- <4> MONSALVE, A: "Gas-Liquid and Vapor-Liquid Flow in Porous Media in the presence of Surfactant", PhD dissertation, Univ. of Texas, Austin, (1985)
- <5> MONSALVE, A.: "Paquete de Software para calcular Propiedades Termodinámicas de Salmuera y Vapor de Agua en Equilibrio", Informe Técnico FIRP 8507, Universidad de Los Andes, Mérida, (1985)
- <6> NUNEZ, H. "Desarrollo de Software para la Generación de Tablas de Vapor", Tesis de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida, (1986)
- <7> POZNANOVIC, D. and SEIDER, W. "A Physical Property Information System for Undergraduate Education", Chemical Eng. Comp., 1, pp. 75-86, AIChE Workshop, NY, (1972)
- <8> SMITH, J.M. y VAN NESS, H.C. "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", Mc Graw Hill, México, (1980)
- <9> Van WYLEN, G.J. y SONTANG, R.E. "Fundamentos de Termodinámica", LIMUSA, México, (1983)