

## Balances de materia

$$\frac{dM}{dt} = \sum_k \dot{m}_k^e - \sum_{k=1} \dot{m}_k^s,$$

$$\frac{dM_j}{dt} = \sum_k z_j^e \dot{m}_k^e - \sum_{k=1} z_j^s \dot{m}_k^s + \sum_i \Delta M_{ij}^{rxn},$$

$$\Delta M_{ij}^{rxn} = \int_V \nu_{ij} r_i dV.$$

Hipótesis utilizadas frecuentemente:

- ▶ Estado estacionario.
- ▶ Sistema cerrado.
- ▶ No hay reacciones químicas.

## Balance de energía

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=0}^n \dot{Q}_i + \dot{W} + \sum_{i, \text{entrada}} \dot{m}_i \hat{h}_i^0 - \sum_{j, \text{salida}} \dot{m}_j \hat{h}_j^0,$$

Hipótesis utilizadas frecuentemente:

- ▶ Estado estacionario.
- ▶ Sistema cerrado.
- ▶ Adiabático.
- ▶ No hay trabajo/potencia.
- ▶ No hay reacciones químicas.

## Balance de entropía

$$\frac{dS^{irr}}{dt} = \frac{dS}{dt} - \sum_{i=0}^n \frac{\dot{Q}_i}{T_i} - \sum_{i, entrada} \dot{m}_i \hat{s}_i + \sum_{j, salida} \dot{m}_j \hat{s}_j.$$

Hipótesis utilizadas frecuentemente:

- ▶ Estado estacionario.
- ▶ Sistema cerrado.
- ▶ Adiabático.
- ▶ Reversible.

La Termodinámica de Procesos Irreversibles permite calcular explícitamente la producción de entropía.

# Métodos de resolución de ecuaciones no lineales

En general, el sistema de ecuaciones de balance resulta en ecuaciones diferenciales o algebraicas no lineales. Existen diversas técnicas entre las que se puede mencionar:

- ▶ Newton-Raphson.
- ▶ Métodos cuasi-Newton (BFGS).
- ▶ Punto fijo.

La estimación de la solución inicial suele ser crucial para la convergencia del método. En algunos casos, conviene utilizar un método más robusto para arrancar y después utilizar un método de convergencia más rápida.

La elección del método puede impactar después en el tiempo de cálculo, especialmente en problemas que requieran un gran número de iteraciones o cálculos anidados.

# Método de Newton-Raphson

Supongamos que queremos resolver el sistema de ecuaciones

$$F(x) = 0,$$

siendo  $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)^t$  y  $F = (f_1(x), f_2(x), \dots, f_N(x))^t$ .

Podemos aproximar la función por su polinomio de Taylor de primer orden y buscar el cero,

$$0 = F(x_0) + J(x - x_0),$$

con lo cual,

$$x = x_0 - J^{-1}(x_0)F(x_0).$$

De manera recursiva,

$$x^{n+1} = x^n - J^{-1}(x^n)F(x^n),$$

$$J_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(x^n).$$

# Intercambiadores de calor simples

Hipótesis:

- ▶ Estado estacionario.
- ▶ Energías cinética y potencial despreciables.
- ▶ No hay trabajo.
- ▶ No hay pérdidas de calor hacia el exterior.

## Balance de energía-Intercambiador de calor

$$\dot{m}^e \hat{h}^e - \dot{m}^s \hat{h}^s + \dot{Q} = 0,$$
$$\dot{m}_1^e \hat{h}_1^e - \dot{m}_1^s \hat{h}_1^s + \dot{m}_2^e \hat{h}_2^e - \dot{m}_2^s \hat{h}_2^s = 0.$$

Dependiendo de la elección del sistema, puede ser más conveniente una forma u otra.

Tener en cuenta que alguna/s corriente/s pueden ser mezclas bifásicas.

Hipótesis:

- ▶ Estado estacionario.
- ▶ Energías cinética y potencial despreciables.
- ▶ Adiabática.
- ▶ No hay trabajo.

Balance de energía-Válvula

$$\hat{h}^e - \hat{h}^s = 0.$$

En algunos casos, podemos obtener mezclas bifásicas.

# Compresores y turbinas

Hipótesis:

- ▶ Estado estacionario.
- ▶ Energías cinética y potencial despreciables.
- ▶ Adiabático.
- ▶ Reversible.

## Balances de energía y entropía

$$\begin{aligned}\dot{m}^e \hat{h}^e - \dot{m}^s \hat{h}^s + \dot{W} &= 0, \\ \dot{m}^e \hat{s}^e - \dot{m}^s \hat{s}^s &= 0.\end{aligned}$$

Si no es reversible, debemos conocer, por ejemplo, la eficiencia adiabática:

## Eficiencia adiabática

$$\eta_c = \frac{W^{rev}}{W}, \quad \eta_t = \frac{W}{W^{rev}}.$$



# Estimación de la salida de compresor/turbina

Si suponemos que el comportamiento del fluido es ideal y que el  $c_p^{ig}$  no es función de la temperatura, podemos obtener una expresión para la  $T$  de salida,

$$s^{ig} = s_r + c_p^{ig} \ln \left( \frac{T}{T_r} \right) - R \ln \left( \frac{P}{P_r} \right).$$

Aplicando la condición de operación isoentrópica,

$$s_r + c_p^{ig} \ln \left( \frac{T_1}{T_r} \right) - R \ln \left( \frac{P_1}{P_r} \right) = s_r + c_p^{ig} \ln \left( \frac{T_2}{T_r} \right) - R \ln \left( \frac{P_2}{P_r} \right),$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

$$\gamma = \frac{c_v^{ig}}{c_p^{ig}} = 1 - \frac{R}{c_p}.$$

# Teorema de Gouy-Stodola

## Teorema de Guoy-Stodola

$$\begin{aligned}\dot{W} - \dot{W}^{rev} &= T_0 \frac{dS^{irr}}{dt}, \\ -\dot{W} &\leq -\frac{d}{dt} (E - T_0 S) + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i \\ &\quad + \sum_{i, entrada} \dot{m}_i (\hat{h}_i^0 - T_0 \hat{s}_i) - \sum_{j, salida} \dot{m}_j (\hat{h}_j^0 - T_0 \hat{s}_j).\end{aligned}$$

Vincula los dos tipos de análisis termodinámico:

- ▶ Minimización de la producción de entropía.
- ▶ Análisis de disponibilidad o exergético.

Bajo ciertas restricciones, puede probarse que el comportamiento óptimo (en el sentido de mínima producción de entropía) se da cuando la producción local es constante.

Término acuñado por Z. Rant, pero cuya propuesta original se debe a Gibbs, quien la llamó disponibilidad.

La exergía da la máxima cantidad de trabajo que se puede extraer de una corriente dada, con relación al ambiente. Por lo tanto, no es una propiedad de la corriente solamente, sino que también depende de la definición que se haga del ambiente.

## Balance de exergía

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt} &= \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \left(\dot{W} - p_0 \frac{dV}{dt}\right) \\ &\quad + \sum_k \dot{m}_k^e \hat{a}_k^e - \sum_k \dot{m}_k^s \hat{a}_k^s - \dot{A}_d, \\ \hat{a} &= \hat{h} - \hat{h}_0 - T_0(\hat{s} - \hat{s}_0) + \frac{v^2}{2} + gz\end{aligned}$$

# Máximo/mínimo trabajo para una transformación a $T, p$ ctes.

De acuerdo a la conservación de la energía,

$$dU = \delta Q + \delta W_{ec} + \delta W_{al}$$

Suponiendo  $T$  y  $p$  constantes y que la transformación es reversible,

$$dU = TdS - pdV + \delta W_{al}^{rev},$$

$$d(U - TS + pV) = \delta W_{al}^{rev},$$

$$dG = \delta W_{al}^{rev}.$$

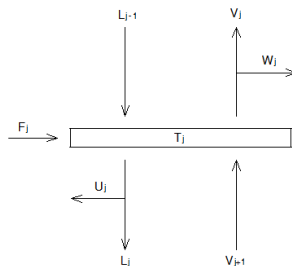
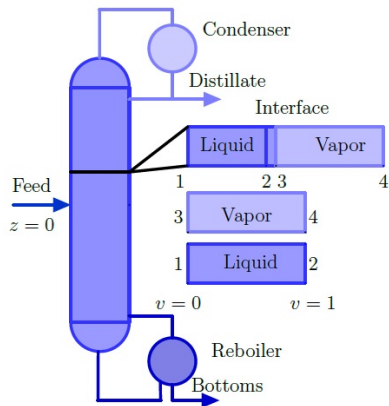
Llegamos entonces a que

$$\Delta G = W_{al}^{rev}$$

En particular, para lograr una separación perfecta,

$$W_{sep}^{rev} = -n_t \Delta g^{mix} = -n_t RT \sum_k y_k \ln \left( \frac{\hat{f}_k}{f^0} \right).$$

# Aplicación-Destilación



## Modelo de etapa ideal de equilibrio

$$M_{ij} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} \\ - (V_j + W_j)y_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} = 0,$$

$$E_{ij} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0,$$

$$S_{yj} = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = 0,$$

$$S_{xj} = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1 = 0,$$

$$H_j = L_{j-1}h_{j-1}^L + V_{j+1}h_{j+1}^V + F_j h_j^F \\ - (L_j + U_j)h_j^L - (V_j + W_j)h_j^V + \dot{Q}_j = 0.$$

# Minimización de la producción de entropía

Queremos resolver el siguiente problema,

$$\begin{aligned} \min_{x \in \chi} \frac{dS^{irr}}{dt}(x), \\ \text{sujeto a } g(x) = 0, \end{aligned}$$

en donde nuestra función objetivo es la producción de entropía, la cual podemos calcular a partir del balance global. Para una columna de platos este es,

$$\frac{dS^{irr}}{dt} = Ds_D + Bs_B - Fs_F - \frac{\dot{Q}_C}{T_{C,\infty}} - \frac{\dot{Q}_R}{T_{R,\infty}} - \sum_{k=1}^N \frac{\dot{Q}_k}{T_{k,\infty}}.$$

$$Dh_D + Bh_B - Fh_F = \dot{Q}_C + \dot{Q}_R$$

# Minimización de la producción de entropía

Para que la comparación sea significativa mantenemos constantes,

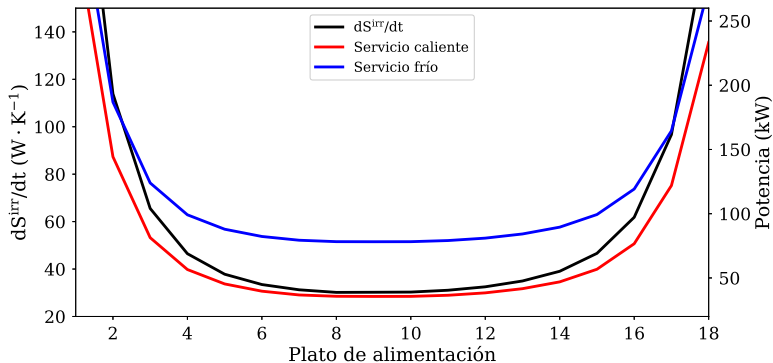
- ▶ Condiciones de la alimentación y del destilado.
- ▶ Presión de operación.
- ▶ Número de etapas.
- ▶ Temperaturas de servicio en el condensador y *reboiler*.

La resolución de este problema involucra,

- ▶ Utilizar ecuaciones de estado.
- ▶ Realizar cálculos de propiedades físicas.
- ▶ Realizar cálculos de punto de burbuja y de rocío.
- ▶ Resolver las ecuaciones del *flash*.
- ▶ Resolver sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales.
- ▶ Minimizar una función objetivo.



# Efecto del plato de alimentación



# Resultados

Logramos reducir la producción de entropía en un 14,65 % para una columna de platos que separa una mezcla de propano y butano.

Parámetro	Unidad	Adiabática	Diabática
Relación de reflujo	—	3,00	2,10
Calor en el condensador	kW	78,39	60,82
Calor en el evaporador	kW	35,82	23,69
Servicio frío	kW	78,39	81,85
Servicio caliente	kW	35,82	39,29
$dS^{irr}/dt$	$W \cdot K^{-1}$	30,31	25,87

Notemos que haber reducido la producción de entropía implicó aumentar el consumo energético del equipo.

Serie ecuaciones de estado:

- ▶ Ejercicio 1: Cálculo de variación de energía interna.
- ▶ Ejercicio 2: Turbina.
- ▶ Ejercicio 3: Mínimo trabajo de separación.
- ▶ Ejercicio 4: Predicción de  $\mu_{JT}$  para virial.

Serie modelos y ELV:

- ▶ Ejercicio 8: Involucra una válvula y ELV (hard).