

4. CARACTERIZACION DEL FLUIDO DE TRABAJO

La ecuación de los gases ideales ($p \cdot v = R \cdot T$), como es de suponer, describe el comportamiento de un gas ideal. Si además, se asume que las capacidades caloríficas son constantes, se está hablando de un gas perfecto. Sin embargo, estos modelos son aproximaciones que se aplican únicamente a rangos limitados de presión y de temperatura. Por poner un ejemplo, no son aplicables al flujo isentrópico compresible de un chorro o a un gas a las condiciones a las que normalmente se encontraría en la industria. En aplicaciones donde la precisión es importante, los efectos no ideales o de gas real deben tenerse en cuenta.

Por esta razón, surge la necesidad de estudiar con más profundidad el fluido de trabajo haciendo uso de otras expresiones que describan con más precisión su comportamiento.

4.1 Ecuaciones de estado

Para el cálculo de la energía interna, la entalpía y la entropía específicas de una sustancia, es esencial disponer de una representación precisa de la relación p - v - T . Esta relación puede representarse mediante tablas, gráficas y de forma analítica. Las formulaciones analíticas, llamadas ecuaciones de estado, resultan particularmente adecuadas para calcular u , h , s y otras propiedades mediante las operaciones matemáticas pertinentes.

Una ecuación de estado es una relación algebraica entre presión, temperatura y volumen molar. Se han desarrollado numerosas ecuaciones de estado para intentar optimizar la ecuación de estado del gas ideal. En general, estas ecuaciones tienen escaso sentido físico y son fundamentalmente de carácter empírico. Se han desarrollado para gases mayoritariamente, aunque algunas también describen el comportamiento p - v - T para líquido (al menos, cualitativamente). Cada ecuación de estado está restringida a un conjunto de estados particulares (intervalo de presión, o densidad) para poder reflejar el comportamiento de forma adecuada mediante la ecuación.

En Reid et al [8], se recoge la siguiente clasificación de las ecuaciones de estado:

- Ecuación virial
 - Ecuaciones de estado de dos parámetros ($Z = Z(T_r, p_r)$)
 - Ecuaciones cúbicas
 - Ecuaciones de estado de tres parámetros ($Z = Z(T_r, p_r, \omega)$)

Como puede deducirse del esquema anterior, a partir de la ecuación virial se desarrollan las demás ecuaciones de estado.

La ecuación virial de estado es una serie polinómica en volumen inverso la cuál es explícita en presión y puede derivar de la mecánica estadística:

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{RTB}{v^2} + \frac{RTC}{v^3} + \dots \quad (4.1)$$

Los parámetros B, C,... se conocen como los coeficientes virial segundo, tercero,...y son solo función de la temperatura para un fluido puro. Se ha escrito mucho sobre esta ecuación en particular, y se han publicado varias revisiones.

Las demás ecuaciones de estado se definen a partir de la ecuación (4.1) en su forma truncada (quedando una ecuación cuadrada, cúbica...)

Recordando el esquema anterior, las ecuaciones de estado pueden clasificarse por el número de constantes de ajuste que utilizan (dos o más).

El factor de compresibilidad $Z(v,T)$, véase ecuación (4.2), representa una descripción más generalizada del comportamiento del fluido. La no idealidad de un gas se expresa convenientemente por dicho factor de compresibilidad:

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (4.2)$$

donde,

v = volumen molar

p = presión absoluta

T = temperatura absoluta

R = constante universal del gas

Para un gas ideal $Z = 1$. Para gases reales, Z es normalmente menor que 1 excepto a presiones y temperaturas muy reducidas. La ecuación (4.2) puede utilizarse también para definir la Z para un líquido; en este caso Z es normalmente mucho más pequeño que la unidad.

El factor de compresibilidad está menudo correlacionado con la temperatura reducida T_r y presión p_r como

$$Z = f(T_r, p_r) \quad (4.3)$$

donde $T_r = T/T_c$ y $p_r = p/p_c$. La función $f()$ ha sido obtenida a partir de datos experimentales PVT [8].

La ecuación anterior (4.3), es una ecuación de estado de 2 parámetros, T_c y p_c . Esto es, conocidos T_c y p_c para un fluido determinado, es posible estimar las propiedades volumétricas a varias presiones y temperaturas. Como se ha comentado anteriormente, el cálculo incluye la utilización de gráficas [8] o la utilización de una función analítica de $f()$ en la ecuación anterior (4.3). Ambos métodos son solo aproximaciones. Se han ofrecido muchas sugerencias que retienen el concepto general y permiten una mayor precisión y aplicabilidad. En general, las modificaciones de mayor éxito comprenden la inclusión de un tercer parámetro adicional. Más a menudo, este tercer parámetro está relacionado con la presión de vapor reducida a una temperatura reducida específica o a alguna propiedad volumétrica en o cerca del punto crítico, aunque una correlación emplea la polarizabilidad molar como el tercer parámetro. Pueden considerarse dos casos de utilización de tercer parámetro como los más aceptados, el de la Z_c y el del factor acéntrico de Pitzer [8] ω . Este factor (ω) es un indicador de la no esfericidad del campo de fuerza de la molécula, por ejemplo un valor de $\omega = 0$ indica que es un gas raro con simetría esférica.

Entre las ecuaciones de estado más conocidas que utilizan una correlación de dos parámetros se incluyen las llamadas ecuaciones cúbicas de estado. Entre las cuáles se destacan las siguientes:

- Van der Waals
- Redlich-Kwong (RK)
- Soave (SRK)
- Peng-Robinson (PR)

La ecuación de Redlich-Kwong resulta más difícil de manipular que la de Van der Waals, aunque es más exacta, en particular para presiones elevadas. Se han propuesto varias formas modificadas de esta ecuación para alcanzar todavía mayor exactitud (la de SRK sería un ejemplo). La ecuación de dos constantes de RK se comporta mejor que algunas ecuaciones de estado que tienen varias constantes de ajuste; no obstante, las ecuaciones de estado de dos constantes tienden a disminuir su precisión cuando la presión aumenta. Un aumento en la precisión requiere normalmente ecuaciones con un mayor número de constantes de ajuste.

Para poder ajustar los p - v - T en un amplio rango de estados, Beattie y Bridgeman propusieron una ecuación explícita para la presión incluyendo cinco constantes además de la constante de los gases. Benedict, Webb y Rubin ampliaron la ecuación de estado Beattie-Bridgeman para cubrir un rango más amplio de estados. La ecuación resultante, incluyendo 8 constantes además de la constante de los gases, ha sido particularmente adecuada a la hora de predecir el comportamiento p - v - T de los hidrocarburos ligeros. La

ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR) es más complicada que las ecuaciones cúbicas, y ha sido utilizada con éxito sobre amplios rangos de temperatura y presión.

Lee y Kesler desarrollaron una ecuación BWR modificada en el contexto de la correlación de tres parámetros de Pitzer. Starling y colaboradores desarrollaron también una ecuación BWR generalizada. Como en la ecuación de Lee-Kesler, la versión de Starling mantiene la dependencia de la densidad que viene dada en la ecuación BWR original. Starling utiliza un tercer parámetro, un “parámetro de orientación”, el cuál es similar pero no idéntico al factor acéntrico de Pitzer. Aunque la ecuación de Starling y su realización es en líneas generales similar a la de Lee-Kesler, ha sido mayoritariamente comprobada para compuestos derivados del carbón. McFee et al. han comparado las ecuaciones de Starling y Lee-Kesler y se ha comprobado que dan resultados similares. Para cálculos sin iteraciones, el método de Lee-Kesler es más fácil de utilizar gracias a que existen más datos tabulados [8]. Twu rehizo la ecuación de Starling de tal forma que únicamente se requiere como parámetro el punto de ebullición normal.

Resumiendo, cualquier ecuación que represente satisfactoriamente el comportamiento del fluido puede ser utilizada. De este modo, algunos autores han utilizado una ecuación BWR extendida de 35 términos. Sin embargo, las ecuaciones de estado no se utilizan únicamente para la interpolación y condensación de los datos p - v - T sino que también sirven para calcular las propiedades termodinámicas tales como la entalpía, entropía y fugacidad entre otras. Muchas constantes y una complejidad mayor deberían conseguir una ecuación más precisa e incrementar el rango de validez y flexibilidad. En consecuencia, todos los intentos de mejorar las ecuaciones de estado normalmente derivan en más constantes y más términos.

A la hora de escoger la ecuación de estado adecuada, Reid et al. [8] recomiendan que para caracterizar pequeñas desviaciones del comportamiento de gas ideal, se utilice la forma truncada de la ecuación virial, véase ecuación (4.1), pero no utilizarla para la fase líquida. Para moléculas no polares cerca de las condiciones de saturación, aconseja utilizar las ecuaciones de Soave o de Peng-Robinson. Finalmente para un rango más amplio de temperatura y presión, recomienda utilizar los métodos de Lee-Kesler o Starling.

Para la caracterización del fluido de trabajo en esta tesis doctoral, se ha optado por una ecuación de estado que utiliza una correlación de tres parámetros para una mayor precisión. Entre ellas la ecuación escogida ha sido la versión de BWR desarrollada por Lee y Kesler [9], las razones de su elección se expondrán a continuación.

4.2 Ecuación de Lee-Kesler

El principio de estados correspondientes de tres parámetros como propusieron Pitzer y sus colaboradores [8] ha sido utilizado ampliamente para correlacionar las propiedades volumétricas y termodinámicas necesarias para el diseño de un proceso determinado. Las correlaciones originales de Pitzer et al., basadas en este principio, estaban limitadas a unas temperaturas reducidas por encima de 0.8. Posteriormente aparecieron nuevas versiones o extensiones para temperaturas inferiores. La mayoría de estas correlaciones están tabuladas o en forma gráfica, pero su implementación en el ordenador, resulta harto complicada. También aparecen discrepancias significantes entre las correlaciones originales y las extensiones en la interfase (cerca de $T_r = 0.8$).

El objetivo de Lee et al. [9] era desarrollar una correlación analítica, basada en el principio de estados correspondientes de tres parámetros, y cubrir todo el rango de T_r y p_r de interés práctico en el procesado de hidrocarburos, además de mejorar la precisión y consistencia de las correlaciones publicadas. Esto se ha conseguido mediante dos ecuaciones de estado, similares en la forma de Benedict, Webb y Rubin, para fluidos simples y de referencia.

Tal y como se ha comentado anteriormente Pitzer et al. [8] demostraron que el factor de compresibilidad y otras funciones termodinámicas derivadas pueden ser representadas adecuadamente, a una temperatura reducida y a una presión reducida constantes, mediante una función lineal del factor acéntrico. En particular, el factor de compresibilidad de un fluido con factor acéntrico ω viene dado por la siguiente ecuación:

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (4.4)$$

donde $Z^{(0)}$ es el factor de compresibilidad de un fluido simple y $Z^{(1)}$ representa una corrección del factor de compresibilidad del fluido real sobre $Z^{(0)}$. $Z^{(0)}$ y $Z^{(1)}$ son funciones asumidas de la temperatura reducida y de la presión reducida.

Las correlaciones de Pitzer et al. [8] han sido utilizadas de manera extensa para calcular factores de compresibilidad y entalpías para sustancias no polares y sus mezclas. Esta aproximación, sin embargo, no es adecuada cuando los cálculos se hacen:

- En la región crítica.
- Para líquidos a bajas temperaturas.
- En la interfase de las correlaciones originales y sus correspondientes extensiones.

- Para mezclas llevadas a una ebullición completa, particularmente aquellas que contienen altas concentraciones de componentes muy ligeros y muy pesados. Esta dificultad está muy relacionada con los problemas en la definición de las propiedades pseudo-críticas de la mezcla.

Uno de los objetivos de Lee y Kesler [9] era mejorar las correlaciones en las áreas anteriores. De manera más general, su objetivo fue aportar un sistema analítico práctico para representar las funciones volumétricas y termodinámicas en función de los tres parámetros del principio de los estados correspondientes desarrollado por Pitzer y sus colaboradores [8].

Para facilitar la representación analítica, Lee y Kesler [9] expresaron el factor de compresibilidad de cualquier fluido en función del factor de compresibilidad de un fluido simple $Z^{(0)}$ y el factor de compresibilidad de un fluido de referencia $Z^{(R)}$, de la siguiente manera:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (Z^{(R)} - Z^{(0)}) \quad (4.5)$$

De la expresión anterior (4.5), puede deducirse que el término de corrección $Z^{(1)}$ en la ecuación (4.4) es obviamente equivalente a $(Z^{(R)} - Z^{(0)})/\omega^{(R)}$. Se utiliza una aproximación similar para representar analíticamente otras funciones termodinámicas derivadas, como por ejemplo la fugacidad, y las discrepancias de entalpía, de entropía y los calores específicos isobáricos e isocóricos desde el estado de gas ideal.

Lee-Kesler en su obra [9] escogieron el n-octano como el fluido pesado de referencia, ya que era el hidrocarburo más pesado para el cuál existían datos precisos p-v-T y de entalpía sobre un rango amplio de condiciones. Sin embargo, reajustaron los valores finales de $Z^{(R)}$ y de las constantes de la ecuación de estado correspondiente para que se adaptasen mejor a los factores de compresibilidad y a las propiedades termodinámicas derivadas de otras sustancias, además de las del octano.

Para resumir su aportación de forma breve, su método consistió en lo siguiente:

- Modificación de la ecuación de estado de Benedict et al. [8], tal y como se representa en la ecuación (4.6).
- Ajustar las constantes en la ecuación (4.6), utilizando datos experimentales de la entalpía, p-v-T y el segundo coeficiente virial.
- Derivación de una nueva ecuación de presión de vapor reducida y su utilización para derivar una ecuación para estimar factores acéntricos.
- Utilización de un nuevo conjunto de reglas mixtas para definir temperaturas y presiones críticas y factores acéntricos de mezclas.

$$Z = \left(\frac{p_r v_r}{T_r} \right) = 1 + \frac{B}{v_r} + \frac{C}{v_r^2} + \frac{D}{v_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 v_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{v_r^2} \right) e^{\left(\frac{-\gamma}{v_r^2} \right)} \quad (4.6)$$

donde

$$B = b_1 - b_2/T_r - b_3/T_r^2 - b_4/T_r^3$$

$$C = c_1 - c_2/T_r - c_3/T_r^3$$

$$D = d_1 + d_2/T_r$$

Para determinar las constantes anteriores se utilizaron las siguientes restricciones:

$$f^v = f^L \quad \text{en condiciones saturadas}$$

$$\left(\frac{\partial p_r}{\partial v_r} \right)_{T_r} = \left(\frac{\partial^2 p_r}{\partial v_r^2} \right)_{T_r} = 0 \quad \text{en el punto crítico}$$

Los datos utilizados para determinar las constantes en la ecuación de estado para un fluido simple fueron principalmente referentes al Ar, Kr, y metano. Al estar los puntos triples de los fluidos simples sobre $T_r = 0.5$, utilizaron datos adicionales sobre hidrocarburos ligeros para representar la región de baja temperatura. Esto se realiza utilizando la ecuación (4.5) con la expresión correspondiente para otras propiedades termodinámicas, y la ecuación (4.6) con las constantes para $Z^{(R)}$ determinadas de los datos del n-octano. Sin embargo, como se dijo anteriormente estas constantes se ajustaron para obtener lo que mejor se ajusta a todos los datos. En la tabla siguiente (Tabla 4) se facilitan dichas constantes.

Tabla 4: Constantes de Lee-Kesler para la ecuación (4.6).

Constante	Fluido simple	Fluido referencia	Constante	Fluido simple	Fluido referencia
b_1	0.1181193	0.2026579	c_3	0.0	0.016901
b_2	0.265728	0.331511	c_4	0.042724	0.041577
b_3	0.154790	0.027655	$d_1 \times 10^4$	0.155488	0.48736
b_4	0.030323	0.203488	$d_2 \times 10^4$	0.623689	0.0740336
c_1	0.0236744	0.0313385	β	0.65392	1.226
c_2	0.0186984	0.0503618	γ	0.060167	0.03754

El método para calcular Z para el fluido de interés, dada un T y una p , consta de los siguientes pasos:

1. Calcular los valores apropiados de T_r y p_r utilizando las propiedades críticas del fluido.
2. Calcular v_r haciendo uso de la ecuación (4.6) y de las constantes del fluido simple [8] (Este volumen reducido no es el correcto para el fluido de interés, pero está definido como $p_c v / RT_c$ con v como volumen del fluido simple.) Cuando v_r se ha utilizado en la primera igualdad de la ecuación (4.6), se habrá obtenido $Z^{(0)}$ para el fluido simple.
3. El siguiente paso es idéntico al anterior, pero en este caso se utilizarán las constantes del fluido de referencia, pero con los mismos valores de T_r y p_r del fluido de interés determinado en el primer paso. El objetivo de este punto será obtener $Z^{(R)}$.
4. Finalmente, una vez obtenidos $Z^{(0)}$ y $Z^{(R)}$ se podrá determinar el factor de compresibilidad Z para el fluido de interés haciendo uso de ecuación (4.5) y con $\omega^{(R)} = 0.3978$.

Aunque se probó en un primer momento en hidrocarburos, la media de los errores está normalmente por debajo del 2% tanto para fase líquida como vapor. El rango de la temperatura reducida es de 0.3 a 4, y el de la presión reducida de 0 a 10. Aunque el método según indican Lee y Kesler en su obra [9] se probó con éxito hasta los valores de T_r y p_r de 8.7 y 31 respectivamente.

A continuación se adjunta un esquema que resume el método de cálculo del factor de compresibilidad del fluido de trabajo utilizado en este trabajo:

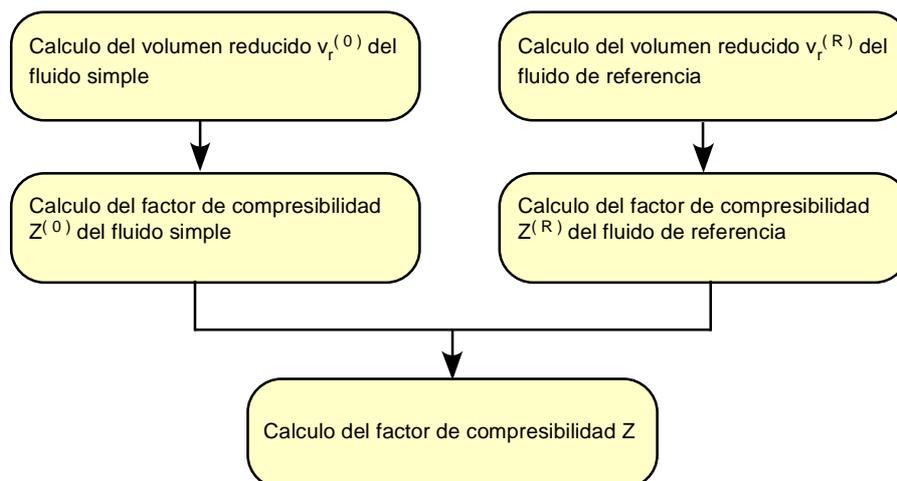


Fig. 16: Esquema de cálculo del factor de compresibilidad por el método de Lee-Kesler [9]

A partir de la ecuación (4.6) y una vez conocido el factor de compresibilidad Z , siguiendo el mismo algoritmo de cálculo pueden obtenerse las discrepancias de las

propiedades intensivas tales como la fugacidad, entalpía, entropía y los calores específicos referentes al fluido de trabajo, tal y como se verá a continuación en las ecuaciones (4.7) a (4.11). Dicho cálculo se muestra resumido en el siguiente esquema:

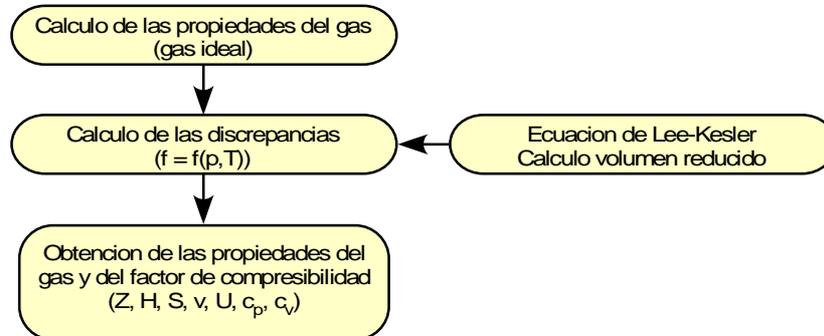


Fig. 17: Esquema de cálculo de las propiedades del gas teniendo en cuenta los efectos de la compresibilidad (gas real).

Como se ha comentado anteriormente, una vez conocido el volumen reducido, es posible calcular todas y cada una de las discrepancias de las propiedades intensivas:

- **Fugacidad**

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = Z - 1 - \ln(Z) + \frac{B}{v_r} + \frac{C}{2v_r^2} + \frac{D}{5v_r^5} + E \quad (4.7)$$

donde

$$E = \frac{c_4}{2T_r^3 \gamma} \left\{ \beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{v_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v_r^2}\right) \right\}$$

- **Entalpía**

$$\frac{h^o - h}{RT_c} = -T_r \left\{ Z - 1 - \frac{b_2 + 2b_3/T_r + 3b_4/T_r^2}{T_r v_r} - \left[\frac{c_2 + 3c_3/T_r^2}{2T_r v_r^2} + \frac{d_2}{5T_r v_r^5} + 3E \right] \right\} \quad (4.8)$$

- **Entropía**

$$\frac{s^o - s}{R} - \ln\left(\frac{p}{p^o}\right) = -\ln(Z) + \frac{b_1 + b_3/T_r^2 + 2b_4/T_r^3 +}{v_r} + \frac{c_1 - 2c_3/T_r^3 +}{2v_r^2} + \frac{d_1}{5v_r^5} - 2E \quad (4.9)$$

- **Calor específico a volumen constante**

$$\frac{c_v - c_v^o}{R} = \frac{2(b_3 + 3b_4/T_r)}{T_r^2 v_r} - \frac{3c_3}{T_r^3 v_r^2} - 6E \quad (4.10)$$

- **Calor específico a presión constante**

$$\frac{c_p - c_p^o}{R} = \frac{c_v - c_v^o}{R} - 1 - T_r \left(\frac{\partial p_r}{\partial T_r} \right)_{v_r} \bigg/ \left(\frac{\partial p_r}{\partial v_r} \right)_{T_r} \quad (4.11)$$

4.3 Propiedades de transporte

Entre las propiedades de transporte de interés para el tratamiento de los fenómenos que tienen lugar durante el funcionamiento de la suspensión, cabe citar la viscosidad y la conductividad térmica, por esta razón se comentarán las fuentes a las que se ha recurrido para establecer los valores necesarios para alimentar los submodelos. Como ya se ha comentado, el comportamiento del gas en la suspensión está sujeto tanto a la variación de presión como a la de la temperatura; por esta razón se ha tenido que recurrir a expresiones desarrolladas por diferentes autores, para poder evaluar dichas propiedades a las condiciones de trabajo determinadas.

De este modo, en [10] pueden encontrarse las siguientes expresiones (ver ecuaciones (4.12) y (4.13)) para la viscosidad y la conductividad térmica a 1 bar:

$$\mu_{1\text{bar}} = A_1 + A_2 T + A_3 T^2 + A_4 T^3 + A_5 T^4 \quad (4.12)$$

$$\lambda_{1\text{bar}} = B_1 + B_2 T + B_3 T^2 + B_4 T^3 + B_5 T^4 \quad (4.13)$$

Una vez calculadas las anteriores expresiones en función de la temperatura, en [11] pueden encontrarse las siguientes ecuaciones que dependen de la presión:

$$\mu(T, p) = \mu_{1\text{bar}} + C_1 \rho + C_2 \rho^2 + C_3 \rho^3 + C_4 \rho^4 + C_5 \rho^5 \quad (4.14)$$

$$\lambda(T, \rho) = \lambda_{\text{1bar}} + D_1 \rho + D_2 \rho^2 + D_3 \rho^3 + D_4 \rho^4 \quad (4.15)$$

Las constantes A_1 a A_5 , B_1 a B_5 , C_1 a C_5 y D_1 a D_4 , pueden encontrarse en las referencias citadas, [10] y [11], para los fluidos de interés.

Es importante resaltar que las subrutinas desarrolladas durante esta Tesis Doctoral son capaces de resolver las propiedades termodinámicas y de transporte de cualquier fluido no polar.

4.4 Condiciones de trabajo

Una vez comentada la metodología que se va a utilizar, es necesario demostrar que el fluido motivo de estudio cumple las condiciones exigidas por la ecuación de Lee-Kesler, véase ecuación (4.6), además de observar el rango de temperatura y presión sobre el que va a trabajar.

Sabiendo que el fluido de trabajo es el nitrógeno, los valores de críticos de presión y temperatura son respectivamente de 33.9 bar y de 126.2 K.

Teniendo en cuenta que las condiciones a las que se va a encontrar una suspensión neumática dependen directamente de la presión y temperatura de carga, ya que las condiciones ambientales no van a tener tanto peso como las condiciones estáticas de funcionamiento.

Dicho esto, para un rango de presiones comprendido entre 1 y 200 bar, y un rango de temperatura comprendido entre 200 y 500 K. Los valores de presión y temperatura reducida se moverán respectivamente entre 0 – 6 y 1.5 – 4. Unos valores que entran perfectamente dentro del rango de cálculo delimitado por la ecuación de Lee-Kesler, véase ecuación (4.6), cómo se ha visto en subapartados anteriores (capítulo 4.2).

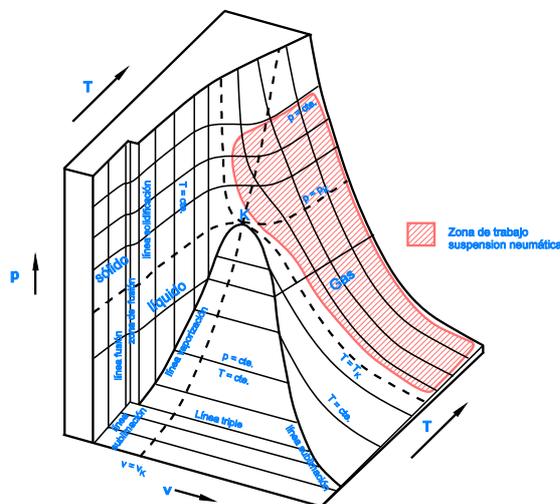


Fig. 18: Zona de trabajo de la suspensión según el diagrama de fase del nitrógeno