

ECUACIONES DE ESTADO DE FLUIDOS ORGÁNICOS EN LA TRANSICIÓN LÍQUIDO-VAPOR PARA EL USO EN CICLOS RANKINE DE APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO EN PROCESOS TÉRMICOS RESIDUALES

Grondona M. I. P., Boschetti C. E. y Gandolfo F. H.

Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. Universidad Nacional de Rosario. Suipacha 531 (2000) Rosario – Argentina
fgandolf@fbiovf.unr.edu.ar

Introducción: En la actualidad se están destinando muchos esfuerzos en el uso de energías renovables, tales como la energía solar, eólica, biomasa y calor geotermal, así como el calor de desecho en plantas industriales, para la producción de electricidad. En línea con lo anterior, es posible la generación de energía de baja potencia a partir de utilizar un ciclo orgánico Rankine (ORC) para la conversión de calor en electricidad, donde los focos térmicos son fuentes de bajas a medianas temperaturas (entre 100 °C y 350 °C).

El proceso ORC utiliza fluidos orgánicos en vez de agua, para aprovechar las propiedades térmicas más adecuadas de este tipo de fluidos, tales como una temperatura de vaporización más baja, además de la más conveniente relación de volumen del fluido de trabajo en la entrada y la salida de la turbina. Esto permite el uso de turbinas más simples y menos costosas. El proceso ORC debe contemplar un buen aprovechamiento de la fuente de calor disponible, además de cumplir los criterios de seguridad, y permitir un bajo costo para la planta de energía.

En este trabajo analizamos tres ecuaciones de estado sencillas que permitan describir el comportamiento experimental de fluidos orgánicos para su utilización en ciclos ORC mediante ajustes de datos que se encuentran en bibliografía, para caracterizar dichos fluidos y construir sus diagramas presión-volumen (*p-v*) y temperatura-entropía (*T-S*).

Metodología: Nuestro punto de partida corresponde a la ecuación de van der Waals (*vdW*), que utilizamos para entender los supuestos en los modelos usuales en la termodinámica aplicada.

Mediante una técnica de parametrización propuesta por Lekner encontramos una manera de obtener la diferencia de entropías entre la fase vapor y la fase líquida y logramos, para este modelo, la construcción del diagrama *T-S* correspondiente.

Evaluamos además las correcciones para *vdW* propuestas en las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y de Peng-Robinson (PR), y su correlación analítica en el comportamiento *T-S* buscado, incorporando además el factor acéntrico, que contempla el apartamiento de la esfericidad de las moléculas del fluido respecto del modelo de partida.

Seleccionando como fluidos de trabajo: etano, propano, n-butano y n-pentano, comparamos el ajuste de las ecuaciones de estado para cada uno de ellos.

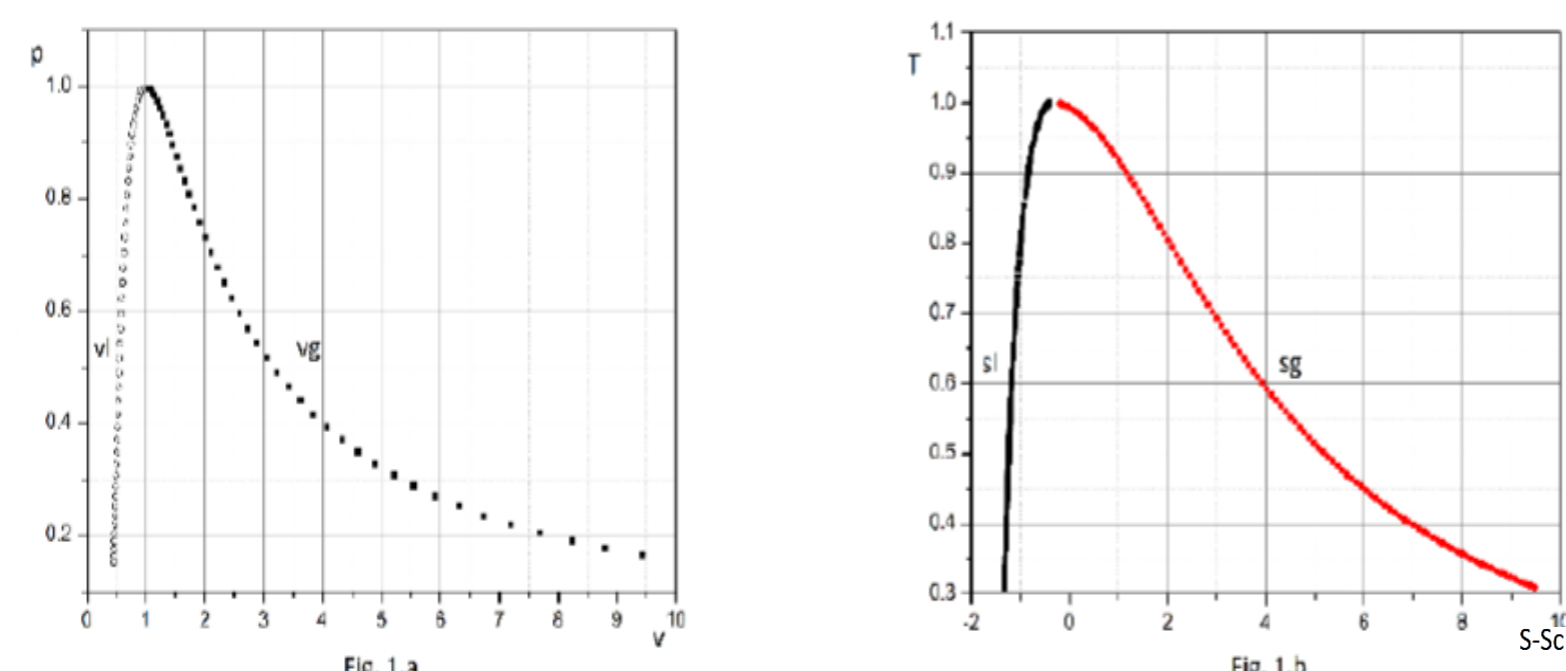
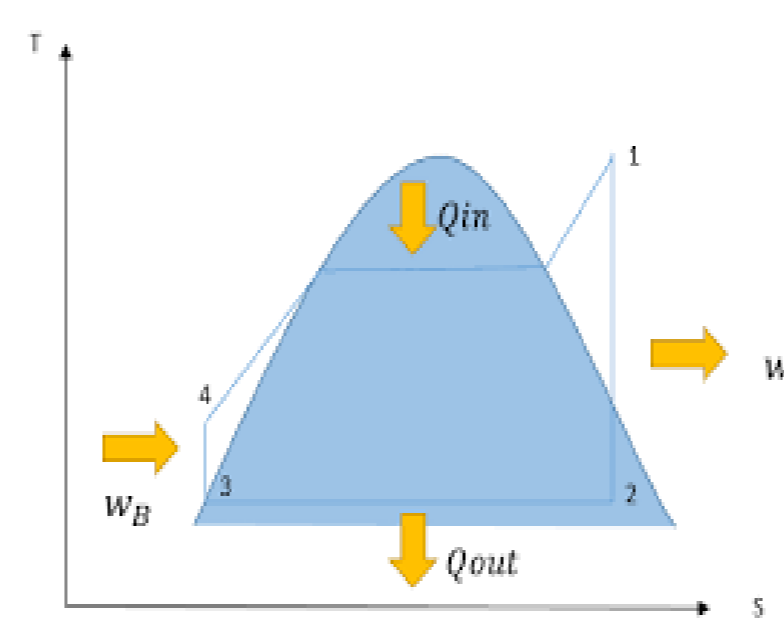
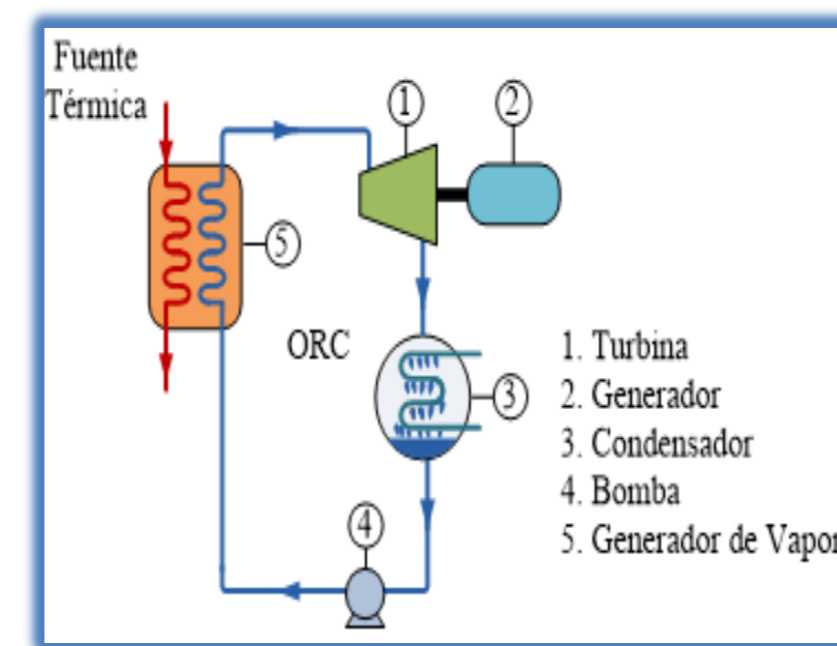
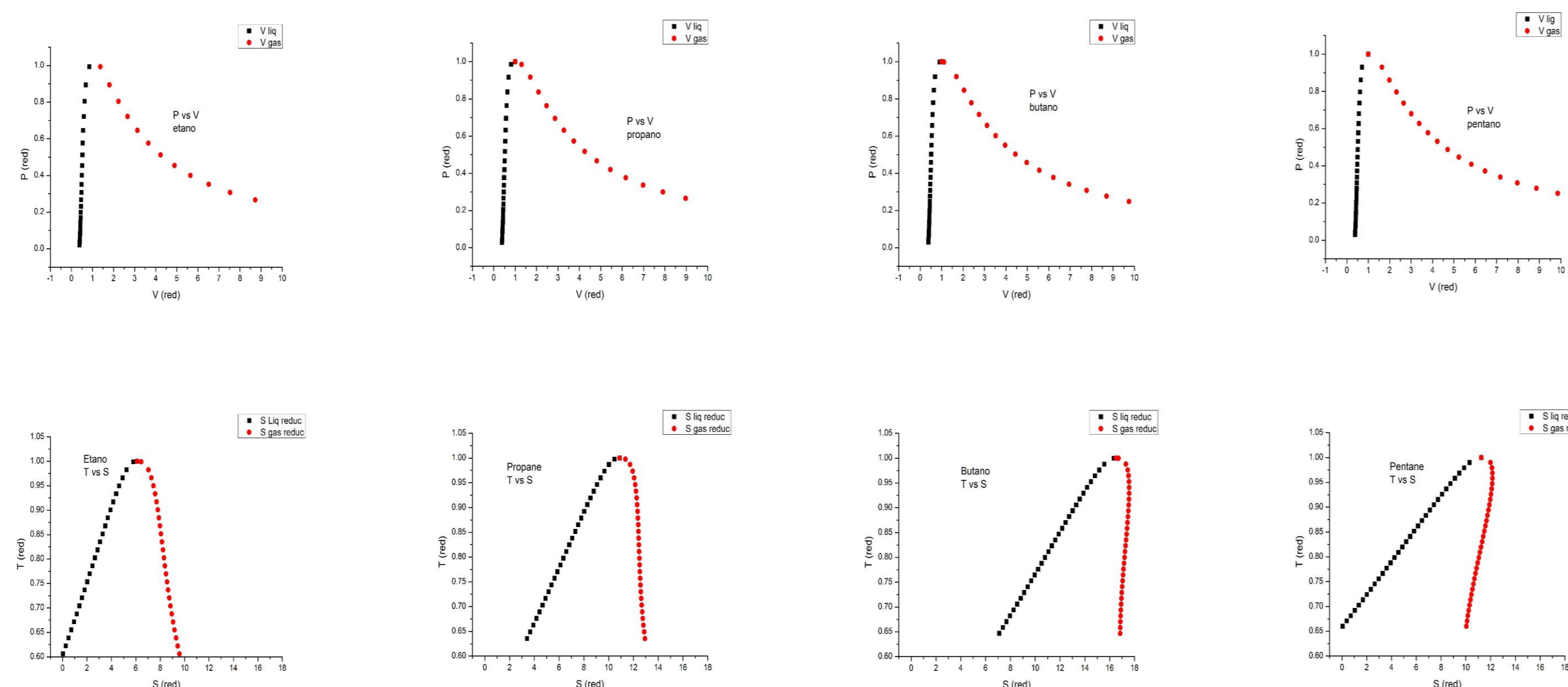


Fig. 1. Diagramas *p-v* y *T-s* para el gas de van der Waals por el método de factorización de Lekner.



Datos de diagramas *T-S* obtenidos de base NIST

Ecuación de Peng-Robinson

Otra de las ecuaciones semiempíricas frecuentemente utilizadas corresponde a la propuesta de ecuación de estado formulada por Peng y Robinson (Peng y Robinson, 1976),

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T,\omega)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (12)$$

donde

$$a(T,\omega) = a_c [1 + (0.3746 + 1.542\omega - 0.2699\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c})]^2 \quad (13)$$

siendo $a_c = a(T_c)$ y ω el factor acéntrico introducido para la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong. Nuevamente, según criterios de equilibrio mecánico y equilibrio difusivo, se encuentra la relación entre v_l y v_g , siendo los volúmenes molares de líquido saturado y vapor saturado respectivamente.

$$\ln \left[\frac{v_g - b}{v_l - b} \right] = \left[\frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{v_g(v_g + b) + b(v_g - b)}{b(v_g - b)(v_l - b)(v_l + v_g + 2b)} \right] \ln \left[\frac{v_g + b(1 - \sqrt{2})}{v_l + b(1 - \sqrt{2})} \right] + \left[\frac{v_g - v_l}{(v_g - b)(v_l - b)(v_l + v_g + 2b)} \right] \quad (14)$$

En la combinación del Primer y Segundo Principio de la Termodinámica, y considerando un proceso isotérmico, se tiene para el cambio entrópico dS

$$dS = \left[\frac{R}{v-b} - \frac{f(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \right] dv \quad (15)$$

Donde nuevamente $f(T)$ es la derivada $da(T,\omega)/dT$. Integrando la ecuación (15) resulta

$$\int_{liq}^{gas} dS = \Delta S = S_g - S_l = R \ln \left[\frac{v_g - b}{v_l - b} \right] - \frac{f(T)}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{v_g + b(1 - \sqrt{2})}{v_l + b(1 - \sqrt{2})} \right] \quad (16)$$

Aquí también se observa que si $a(T,\omega)$ no depende de la temperatura, entonces se recupera la expresión (6) para van der Waals.

En la **Tabla 1** se presentan las constantes críticas y los factores acéntricos de algunos fluidos utilizados para este estudio (Schreiber y Pitzer, 1989), mientras que en las **Figuras 2a, b, c y d** se muestra el comportamiento *p-v* comparativo de los fluidos seleccionados, a una misma temperatura reducida ($T_r = 0.907$) y para cada ecuación de estado analizada.

Fluido	T_c (K)	P_c (bar)	ρ_c (mol. dm ⁻³)	ω
Etano	305.34	48.7143	6.875	0.100
Propano	369.85	42.4766	5.000	0.153
n-Butano	425.16	37.96	3.920	0.200
n-Pentano	469.69	33.64	3.215	0.252

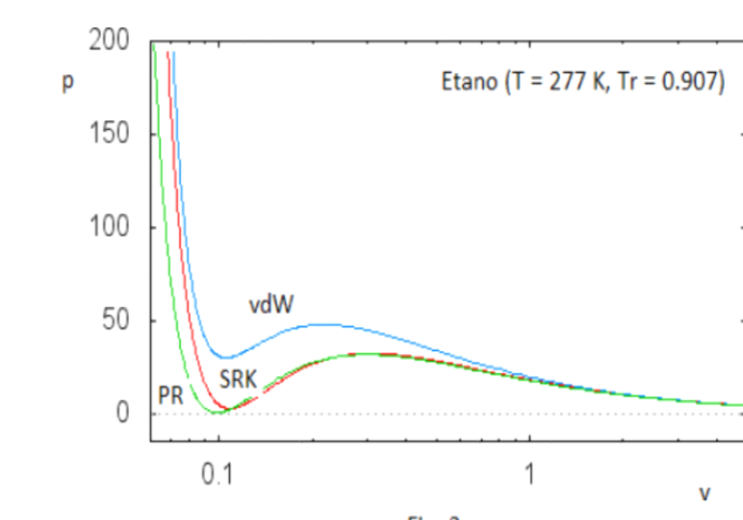


Fig. 2.a

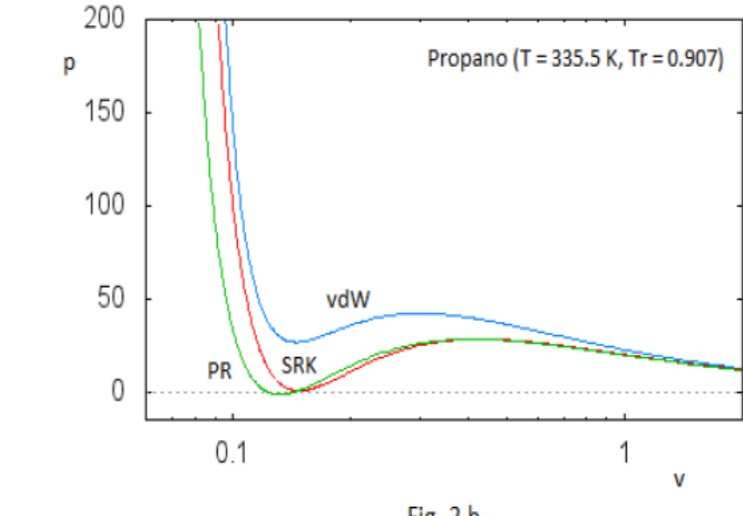


Fig. 2.b

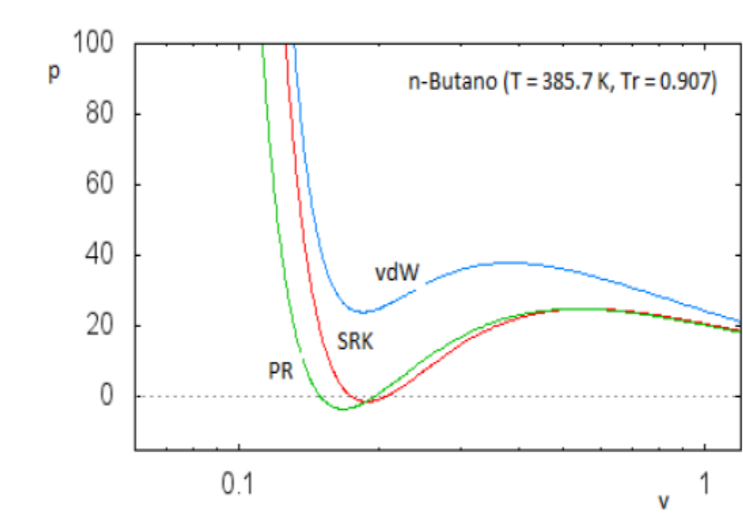


Fig. 2.c

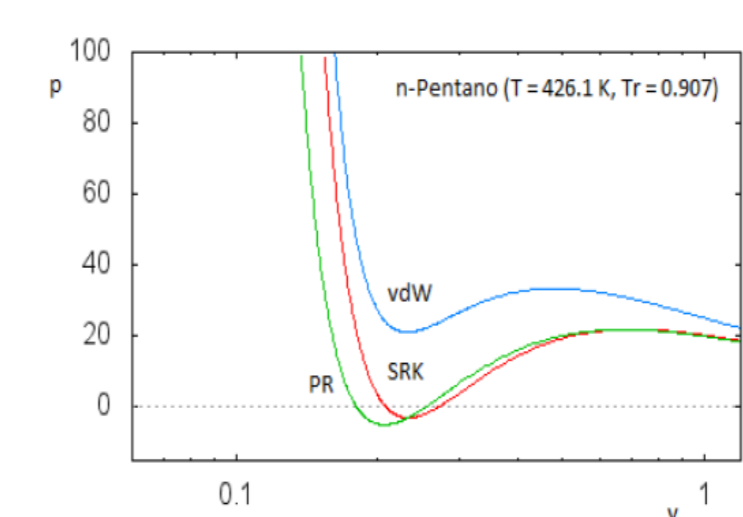


Fig. 2.d

Ecuación de Soave-Redlich-Kwong y el factor acéntrico

El comportamiento de la ecuación de van der Waals puede ser comparado con una de las ecuaciones de estado semiempíricas más populares introducidas en la literatura de la ingeniería química: la modificación de Soave de la ecuación de Redlich-Kwong (Redlich y Kwong, 1948; Giglio et al., 2016), estableciendo que

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T,\omega)}{v(v+b)} \quad (7)$$

donde b es el volumen molar excluido, y $a(T,\omega)$ describe las fuerzas atractivas entre las moléculas y el apartamiento de la esfericidad. Denominando con T_c la temperatura crítica del modelo, se tiene

$$a(T,\omega) = a_c [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c})]^2 \quad (8)$$

donde $a_c = a(T_c)$ y ω es el llamado factor acéntrico, introducido por Pitzer (Pitzer et al., 1955), y es frecuentemente obtenido por un análisis empírico.

Siguiendo los criterios de equilibrio mecánico y equilibrio difusivo (Maxwell) planteados en el modelo de van der Waals, se encuentra la relación entre v_l y v_g , es decir, los volúmenes molares de líquido saturado y vapor saturado respectivamente, mediante una ecuación trascendente de complicada resolución.

$$\ln \left[\frac{v_g - b}{v_l - b} \right] = \left[\frac{v_g v_l (v_g + b)(v_l + b)}{b(v_g - b)(v_l - b)(v_l + v_g + b)} \right] \ln \left[\frac{v_l + b}{v_g + b} \right] + \left[\frac{(v_g - v_l)(v_g(v_l - b) - b(v_l + b))}{(v_g - b)(v_l - b)(v_l + v_g + b)} \right] \quad (9)$$

Nuevamente, combinando el Primer y Segundo Principio de la Termodinámica, y considerando un proceso isotérmico, se tiene para el cambio entrópico dS

$$dS = \left[\frac{R}{v-b} - \frac{f(T)}{v(v+b)} \right] dv \quad (10)$$

donde $f(T)$ es la derivada $da(T,\omega)/dT$. Integrando la ecuación (10) resulta

$$\int_{liq}^{gas} dS = \Delta S = S_g - S_l = R \ln \left[\frac{v_g - b}{v_l - b} \right] - \frac{f(T)}{b} \ln \left[\frac{v_l + b}{v_g + b} \right] \quad (11)$$

Se observa que si $a(T,\omega)$ no depende de la temperatura, entonces se recupera la expresión (6) para van der Waals.

Conclusiones:

Para un mismo volumen molar, las ecuaciones SRK y PR se diferencian apreciablemente de *vdW*.

A medida que aumenta el tamaño molecular, las desviaciones se acentúan para los modelos SRK y PR en las regiones de volúmenes molares correspondientes al estado líquido, mientras que para volúmenes molares ubicados en la zona del estado vapor, los modelos mencionados no presentan mayores diferencias.

Referencias:

- 1) Lekner J. Am. J. Phys., 1982, 50, (2)
- 2) Giglio F, Landolfi G, Moro A. Physica D 333 (2016) 293–300
- 3) Johnston D. C. arXiv 2014. 1402.1205, 1-41
- 4) Peng D., Robinson D. B. Ind. Eng. Chem., Fundam., 1976, 15, (1)
- 5) Soave, G. Chem. Eng. Sci. 1972 27, 1197-1203
- 6) NIST – National Institute of Standards and Technology