

PREDICCIÓN DE CURVAS DE INVERSIÓN MEDIANTE ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS Y LA FUNCIÓN DE COHESIÓN SOF

JONATHAN SÁNCHEZ¹, CARLOS ESCALONA¹, SYLVANA DERJANI-BAYEH², CLAUDIO OLIVERA-FUENTES²

¹ Coordinación de Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas.

e-mails: jonesanqui@hotmail.com, ccea01@gmail.com

² Grupo TADiP, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Universidad Simón Bolívar.

e-mails: sderjani@usb.ve, claudio@usb.ve

Recibido: noviembre 2016

Aprobado para publicación: marzo 2017

RESUMEN

Se estudió la capacidad de predecir curvas de inversión de Joule-Thomson (CIJT) con las ecuaciones de estado cúbicas (EDEC) Redlich-Kwong (RK) y Peng-Robinson (PR), en sus versiones originales y modificadas a través de la incorporación de la función de cohesión de dos parámetros propuesta por Stamateris y Olivera-Fuentes (SOF), obtenida a partir del análisis del comportamiento de la energía interna residual. Se observó que las desviaciones de las temperaturas y presiones máximas de las CIJT predichas con respecto a la correlación empírica de Miller, desarrollada para CO_2 , N_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , Ar y NH_3 , varían con el tipo de fluido y modelo termodinámico, y mejoran sustancialmente al introducir una traslación en volumen de las EDEC PR y SOFPR. En forma general la EDEC PR al ser trasladada en volumen con la función SOF es la que mejor representa el comportamiento de la ecuación empírica de Miller para las sustancias estudiadas.

Palabras clave: CIJT, SOF, EDEC, traslación, cohesión

PREDICTION OF INVERSION CURVES USING CUBIC EQUATIONS OF STATE AND THE COHESION FUNCTION SOF

ABSTRACT

The capability of the Redlich-Kwong (RK) and Peng-Robinson (PR) cubic equations of state (CEOS) to predict Joule-Thompson inversion curves (JTIC) is studied in both their original and modified forms, incorporating the two-parameter cohesion function proposed by Stamateris and Olivera-Fuentes (SOF) obtained from residual internal energy analysis. It is observed that the maximum temperatures and pressures of the predicted JTIC deviate from Miller's empirical model developed for CO_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , Ar and NH_3 , depending on the type of fluid and thermodynamic model used. Improved JTIC predictions are obtained with volume translation of the CEOS PR and SOF-PR. Overall, volume translated SOF-PR best represents the Miller Joule-Thompson inversion curves empirical equation for all studied substances.

Keywords: JTIC, SOF, CEOS, translation, cohesion

INTRODUCCIÓN

En el diseño de procesos como la refrigeración y la licuefacción de gases es de suma importancia que las condiciones de operación sean aquellas que garanticen una caída de temperatura con una caída de presión en la expansión isentálpica, suficientemente amplia para que permita condensar (licuefacción) o para que el fluido retire el calor deseado (refrigeración). El estudio de la expansión mediante la curva de inversión ayuda a diseñar aparatos que operan con parámetros termodinámicos que reproduzcan dichas condiciones.

En dicho diseño se necesita simular con la mayor precisión posible la expansión isentálpica del fluido. Por ende, el modelo termodinámico a utilizar debe proporcionar dicha precisión. Dado que la curva de inversión de Joule-Thomson (CIJT) se define a través de las derivadas de temperatura respecto a la presión, el modelo de la ecuación de estado cúbica (EDEC) escogida debe reproducir no solo las condiciones Presión-Volumen-Temperatura de la sustancia, sino también las derivadas de dichas condiciones, lo que es difícil de alcanzar (Colazo, Da Silva, Müller y

Olivera-Fuentes, 1992) y por lo tanto diversos autores han utilizado este método para probar la eficacia, robustez y comportamiento de distintos modelos.

El objetivo general de este trabajo es estudiar la capacidad de la función de cohesión Stamateris Olivera-Fuentes (SOF) para predecir curvas de inversión Joule-Thomson con las EdEC Redlich-Kwong (RK) y Peng-Robinson (PR).

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El coeficiente de Joule-Thomson (μ_{JT}) define el cambio de temperatura que ocurre cuando un fluido se expande (disminuye la presión) en un proceso isentálpico (a entalpía constante), como en los casos del paso por un tubo capilar, un objeto poroso no adsorbente o una válvula. Este parámetro se define de la siguiente forma:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (1)$$

La llamada curva de inversión de Joule-Thomson (CIJT) se describe como una curva tipo parábola en el plano Presión vs Temperatura uniendo todos los puntos de procesos isentálpicos tales que el coeficiente de Joule-Thomson sea igual a cero, $\mu_{JT} = 0$. A partir de las relaciones termodinámicas desarrolladas para el cálculo del cambio de la entalpía como función de la EDE explícita en volumen se obtiene la expresión (2) para la ecuación (1):

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \quad (2)$$

La ecuación (2) especifica que reproducir las propiedades volumétricas $v(T,P)$, haciendo uso de la EdEC, no es suficiente para predecir CIJT, además es necesario obtener la precisión de las propiedades derivadas de la EdEC tales como coeficientes de Joule-Thomson y calor específico.

La CIJT se extiende desde una temperatura reducida mínima, correspondiente a un estado saturado en la línea de presión de vapor que varía entre 0,75 y 0,8, a una temperatura máxima correspondiente al límite de gas ideal a una presión y densidad cero (Colazo y otros, 1992). Esta temperatura máxima es aproximadamente cinco veces la temperatura crítica. Además, posee una presión máxima que puede llegar a tener valores doce veces la presión crítica dependiendo de la naturaleza de la sustancia.

Como se muestra en la Figura 1, la curva divide el plano en dos secciones: en la parte derecha, en donde μ_{JT} es negativo, se evidencia un incremento de temperatura al caer la presión de forma isentálpica; esta zona descarta el conjunto de estados termodinámicos para un proceso de refrigeración. En cuanto a la parte izquierda, ocurre el efecto contrario, en donde μ_{JT} es positivo, se evidencia un descenso de temperatura al caer la presión de forma isentálpica, validando el rango de estados termodinámicos que permiten licuefacción y/o refrigeración; estas condiciones de operación se sitúan por debajo de la temperatura máxima y se encuentran dentro de la curva. Por lo tanto, el conocimiento fiable de los coeficientes de Joule-Thomson y de las curvas de inversión de Joule-Thomson son críticos para el diseño y el buen funcionamiento de los procesos de estrangulamiento y de refrigeración, desde el más simple (compresión de vapor) hasta los de separación de mezclas como el proceso de Linde para el aire.

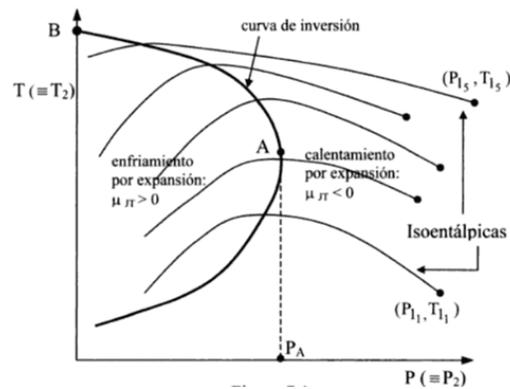


Figura 1. Curva de inversión y líneas isentálpicas (Rajadell y Movilla, 2005)

Ecuación de estado cúbica generalizada

La predicción teórica precisa de la CIJT requiere de una ecuación de estado (EdE) o de un modelo termodinámico que correlacione las propiedades volumétricas de las sustancias (T,P,v) . En el caso de simulación de procesos, dichos modelos deben ser simples, usar el mínimo de parámetros ajustables y ser precisos: las ecuaciones de estado cúbicas (EdEC) poseen estas características. Usando el principio de estados correspondientes de tres parámetros, la temperatura y presión críticas con el factor acéntrico (T_c, P_c, ω) se tiene la EdEC generalizada:

$$P_r = \frac{T_r}{v_R - \Omega_b} - \frac{\Omega_{ac} \alpha(T_r)}{v_R^2 + k_1 \Omega_b v_R + k_2 \Omega_b^2} \quad (3)$$

Donde las propiedades reducidas se definen por: $T_r = T/T_c$, $P_r = P/P_c$ y el volumen adimensional reducido $v_R = \frac{P_c v^R}{RT_c}$. Los parámetros Ω_{ac} y Ω_b se conocen respectivamente como «parámetro de atracción» y «parámetro de covolumen» a la temperatura y presión crítica. Los parámetros característicos según la EdEC se muestran en la Tabla 1. En las EdEC denominadas «2P1T» se supone que b es constante, en tanto que $\alpha(T_r)$ es el único parámetro que depende de la temperatura reducida. La predicción del equilibrio líquido vapor puede ser mejorada modificando la función de cohesión $\alpha(T_r)$. Estas funciones de cohesión pueden ser aplicadas a cualquier EdEC, siempre y cuando se realice un nuevo ajuste de los parámetros contenidos en ellas, además la función de cohesión SOF es indistintamente válida para las EdEC RK y PR. En la Tabla 2 se especifican las funciones de cohesión originales de las EdEC, modificadas a través de la incorporación de la función de cohesión de dos parámetros propuesta por Stamateris y Olivera-Fuentes (1996). Estudios anteriores (Figueira, Olivera-Fuentes y Derjani-Bayeh., 2007) indicaron que la función SOF se desempeña usualmente mejor que otras funciones publicadas en la literatura al predecir valores de presión de vapor, entalpías y entropías de compuestos polares y no polares puros.

Tabla 1. Parámetros característicos de las ecuaciones cúbicas

Familia	k_1	k_2	Ω_{ac}	Ω_b	Z_c
RK	1	0	0,42748...	0,08664...	0,333...
PR	2	-1	0,45724...	0,07770...	0,307...

Tabla 2. Funciones de cohesión de interés

Variante	$\alpha(T_r)$	Parámetros
RK	$T_r^{-1/2}$	-
RKS	$[1+m(1-T_r^{1/2})]^2$	$m=0,48508+1,55171\omega-0,15613\omega^2$
PR	$[1+k(1-\sqrt{T_r})]^2$	$k=0,37464+1,54226\omega-0,26992\omega^2$
SOF	$T_r[1+\frac{m}{n-1}(1-T_r^{1-n})]$	m, n

Función de cohesión SOF

La función SOF fue desarrollada a partir del análisis del comportamiento de la energía interna residual en el límite de la temperatura infinita,

$$u^{res} \equiv u - u^{gi} = \beta I_v \quad (4)$$

En donde,

$$I_v = a_c \int_{\infty}^v \frac{dv}{v^2 + k_1 b_m v + k_2 b_m^2} \quad (5)$$

$$\beta = \alpha - T_r \frac{d\alpha}{dT_r} \quad (6)$$

La energía interna residual, u^{res} , es la energía necesaria para convertir un fluido real a gas ideal y su valor es negativo; en consecuencia la energía de cohesión, β , es positiva para todos los valores de temperatura. La integral I_v en (5) es independiente de la temperatura y toma valores negativos para garantizar la continuidad de la isoterma durante el cambio de fase; donde el volumen específico del líquido debe ser mayor que el volumen de empacamiento denso, $v > b$. La energía de cohesión, β , en (6) implica que α/T_r debe ser una función creciente de $1/T_r$. La funcionalidad de la energía de cohesión se puede presentar como una expansión en serie, que al truncarse e integrarse permite obtener la función SOF, donde m y n son parámetros ajustados a la presión de vapor de sustancias puras para cada una de las ecuaciones de estado cúbicas (Figueira y otros, 2007). En la Tabla 3 se reportan los valores de estos parámetros para cada sustancia estudiada para cada una de las ecuaciones de estado consideradas. Esta se va a comparar con las funciones de cohesión tradicionales.

Tabla 3. Parámetros de la función de cohesión SOF para los compuestos de interés

Compuesto	Redlich Kwong		Peng Robinson	
	m	n	m	n
NH ₃	-1,9216	2,240	-1,7688	2,2671
CO	-1,5685	2,211	-1,4396	2,2446
C ₂ H ₆	-1,6645	2,195	-1,5391	2,2064
CH ₄	-1,5261	2,122	-1,4018	2,1515
Ar	-1,5020	2,123	-1,3763	2,1623
N ₂	-1,5674	2,161	-1,4389	2,1933
O ₂	-1,5358	2,155	-1,4163	2,1714

La curva de inversión usando la ecuación de estado cúbica

La CIJT de acuerdo a la ecuación (2) depende de la EdE explícita en volumen. Mediante la regla cíclica la ecuación se transforma en una función cuya dependencia la EdEC es explícita en presión. Además, se dimensiona con los parámetros críticos y queda una expresión generalizada:

$$Tr \left(\frac{\partial Pr}{\partial Tr} \right)_{v_R} + v_R \left(\frac{\partial Pr}{\partial v_R} \right)_{Tr} = 0 \quad (7)$$

El criterio para la CIJT, resuelta en forma simultánea con la EdEC, proporciona el locus de los puntos para los cuales el coeficiente de Joule-Thomson es cero. Usando la EdEC explícita en presión (3) en (7) se obtiene la ecuación que depende de (Tr, v_R) que predice la CIJT:

$$\frac{-T_r \Omega_b}{(v_R - \Omega_b)^2} - \frac{T_r \Omega_{ac} \alpha'(T_r)}{v_R^2 + k_1 \Omega_b v_R + k_2 \Omega_b^2} + \frac{v_R (2v_R + k_1 \Omega_b) (\Omega_{ac} \alpha(T_r))}{(v_R^2 + k_1 \Omega_b v_R + k_2 \Omega_b^2)^2} = 0 \quad (8)$$

La ecuación (8) algebraicamente simplificada es una expresión polinómica en volumen cuyos coeficientes dependen solamente de la temperatura:

$$C_4 v_R^4 + C_3 v_R^3 + C_2 v_R^2 + C_1 v_R + C_0 \quad (9)$$

En donde:

$$C_4 = \Omega_{ac} (2\alpha(T_r) - \alpha'(T_r) T_r) - \Omega_b T_r \quad (10)$$

$$C_3 = \Omega_{ac} \Omega_b \left\{ k_1 (\alpha_{(T_r)} - T_r \alpha'_{(T_r)}) + 2(T_r \alpha'_{(T_r)} - 2\alpha_{(T_r)}) \right\} - 2k_1 \Omega_b^2 T_r \quad (11)$$

$$C_2 = \Omega_{ac} \Omega_b^2 \left\{ (2\alpha_{(T_r)} - \alpha'_{(T_r)} T_r) - 2k_1 (\alpha_{(T_r)} - \alpha'_{(T_r)} T_r) - k_2 \alpha'_{(T_r)} T_r \right\} - \Omega_b^3 T_r (k_1^2 + 2k_2) \quad (12)$$

$$C_1 = \Omega_{ac} \Omega_b^3 \left\{ k_1 (\alpha_{(T_r)} - \alpha'_{(T_r)} T_r) + 2k_2 \alpha'_{(T_r)} T_r \right\} - 2k_1 k_2 \Omega_b^4 T_r \quad (13)$$

$$C_0 = -k_2 \Omega_b^4 T_r (\Omega_{ac} \alpha'_{(T_r)} + k_2 \Omega_b) \quad (14)$$

Traslación volumétrica

La EdEC se caracteriza por tener una limitada precisión en la predicción del volumen de líquido, independientemente de la función de cohesión utilizada. La finalidad de la translación volumétrica es mejorar la precisión de la EdEC. La translación de volumen consiste en realizar una sustitución de la variable v_R en las ecuaciones desarrolladas anteriormente con la siguiente expresión:

$$v_R = \bar{v}_R + \Omega_c \quad (15)$$

Donde Ω_c es la corrección en la constante de translación volumétrica, independiente de la temperatura. Se aplica de la definición (15) a la EDEC generalizada (3) y se obtiene:

$$P_r = \frac{T_r}{v_R + \Omega_c - \Omega_b} - \frac{\Omega_{ac} \alpha_{(T_r)}}{(v_R + \Omega_c)^2 + k_1 \Omega_b (v_R + \Omega_c) + k_2 \Omega_b^2} \quad (16)$$

$$\frac{T_r (\Omega_b - \Omega_c)}{(v_R + \Omega_c - \Omega_b)^2} + \frac{T_r \Omega_{ac} \alpha'_{(T_r)}}{(v_R + \Omega_c)^2 + k_1 \Omega_b (v_R + \Omega_c) + k_2 \Omega_b^2} - \frac{v_R \Omega_{ac} \alpha_{(T_r)} (2(v_R + \Omega_c) + k_1 \Omega_b)}{((v_R + \Omega_c)^2 + k_1 \Omega_b (v_R + \Omega_c) + k_2 \Omega_b^2)^2} = 0 \quad (17)$$

La curva de inversión empírica

La medición fiable de las curvas inversión de Joule-Thomson es difícil debido a las estrictas condiciones experimentales de condiciones supercríticas. Generalmente, el rango de presiones puede llegar a alcanzar una presión reducida de doce y una máxima temperatura reducida de inversión de cinco. Gunn, Chueh y Prausnitz (1966) realizaron curvas de inversión generalizadas para fluidos ligeros, calcularon puntos de inversión partiendo de datos volumétricos de sustancias como Ar, CH₄, C₂H₄, CO, N₂ y Xe, además de puntos teóricos calculados para Ar a través de la ecuación virial truncada en el tercer término con coeficientes basados en el potencial intermolecular de Kihara para cubrir la porción de temperaturas altas (Colazo y otros, 1992). Estos puntos fueron correlacionados en la siguiente ecuación:

$$P_r = -36.275 + 71.598 T_r - 41.567 T_r^2 + 11.826 T_r^3 - 1.6721 T_r^4 + 0.091167 T_r^5 \quad (18)$$

Miller (1970) propuso una correlación en base a datos de inversión para CO₂, N₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₃H₈, Ar y NH₃:

$$P_r = 24.21 - \frac{18.54}{T_r} - 0.825 T_r^2 \quad (19)$$

Se compara con estos modelos empíricos la capacidad predictiva de las EdEC con las diferentes funciones de cohesión.

METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN

Se validó el trabajo en las publicaciones de Colazo y otros (1992) y Colina y Olivera-Fuentes (1998). Además, se calcularon los límites de temperatura de las CIJT para cada

modelo estudiado, cuyos detalles de cálculo se muestran a continuación. Se compararon las CIJT obtenidas con la curva experimental dada por Miller (1970) y Gunn y otros (1966). Por último, se propuso el método de traslación de volumen para mejorar los resultados obtenidos anteriormente.

Extremos de la CIJT

Para obtener el rango de temperaturas reducidas en donde la curva tiene significado físico (presiones positivas), se calculan las temperaturas mínima y máxima. En estos dos extremos la presión es cero y $Tr_{m\acute{a}x}$ corresponde al límite en que el fluido se acerca a la conducta de gas ideal. Por ende, el volumen $v = RT/P$ tiende a infinito, es decir, ambos términos en la EdEC se anulan, de manera que la EdEC descrita por la ecuación (3) no aporta ninguna información. Sin embargo, al aplicar los límites para el criterio de inversión (7), se llega a:

$$0 = \frac{\Omega_b}{\Omega_{ac}} + \alpha'_{(Tr)} - \frac{2\alpha}{T_r} \quad (20)$$

Dado que (20) es una función implícita en Tr , se resuelve mediante el método numérico de Newton-Raphson, que para el lenguaje de programación de MATLAB® se representa a través de la función *fsolve*. En cuanto a la temperatura mínima de inversión, Tr_{min} corresponde al caso donde en la EdEC (3) la presión es cero, ecuación que, resuelta junto con el criterio de inversión CIJT (9), da el valor de Tr_{min} y del correspondiente volumen v_{Rmin} . Típicamente, Tr_{min} varía entre 0,75 y 0,80 (Colazo y otros, 1992).

La CIJT entre Tr_{min} y Tr_{max}

Para el cálculo de los puntos de la curva de inversión, se resuelven el CIJT (9) simultáneamente con la EdEC (3) entre Tr_{min} y Tr_{max} . De esta manera, para el cálculo de Tr_{min} se sigue el algoritmo iterativo descrito en la Figura 2 con las condiciones descritas anteriormente (EdEC con presión reducida igual a cero y un valor inicial de Tr entre 0,75 y 0,80). La ecuación (9) se resuelve por la forma polinómica mediante la función *roots* de MATLAB® y se escoge la raíz mayor. Esos valores se sustituyen en la ecuación (3) para obtener la presión.

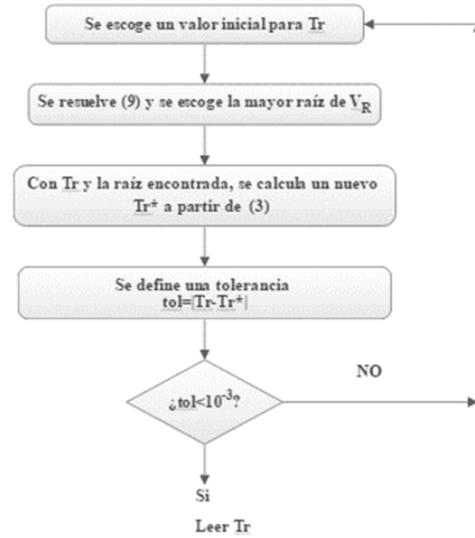


Figura 2. Proceso iterativo para el cálculo de la temperatura reducida mínima de la CIJT

Traslación volumétrica para el cálculo de CIJT

Siendo la mayor desviación en la precisión entre los datos empíricos y el modelo termodinámico para $Tr_{m\acute{a}x}$, se utilizó este último como restricción de ajuste (anclaje) para obtener el parámetro de traslación (Ω_c) donde el modelo reprodujera la $Tr_{m\acute{a}x}$ empírica. Para el método de la traslación a través del anclaje de la temperatura máxima, la ecuación (19) se desplazó en un factor constante Ω_c , quedando:

$$0 = \frac{\Omega_b - \Omega_c}{\Omega_{ac}} + \alpha'_{(Tr)} - \frac{2\alpha}{T_r} \quad (21)$$

Conociendo el valor de la temperatura máxima de las CIJT experimentales, se sustituye en la variable Tr y se obtiene el valor de Ω_c .

Alternativamente, el valor óptimo para el parámetro de traslación (Ω_c) se calculó usando el mínimo global de los errores (residuales totales), obtenidos entre la presión reducida predicha por (16) y por la ecuación empírica de Miller (19) para distintos Ω_c , escogiendo el valor de traslación que garantizara dicho mínimo global. Los residuales totales (RT) se calcularon mediante la siguiente expresión:

$$RT = \sum (Pr_{exp} - Pr_{EDEC})^2 \quad (22)$$

Para obtener el parámetro óptimo de traslación (Ω_c) se usan las ecuaciones (16) y (17) simultáneamente y una subrutina

de optimización llamada *fmincon* de MATLAB® utilizando el algoritmo Secuencial Quadratic Programming.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En primer lugar, se verificó la precisión de los algoritmos reproduciendo la información suministrada en la bibliografía (Colazo y otros, 1992) según se observa en la Figura 3.

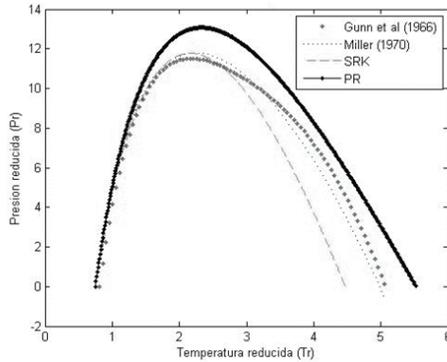


Figura 3. CIJT reproducidas a partir de la información contenida en Colazo y otros (1992) para argón

Efecto de las EdEC y función de cohesión

La capacidad predictiva de la EdEC de la CIJT se argumenta usando tres parámetros críticos que son la temperatura mínima de inversión, la temperatura máxima de inversión y la presión máxima de inversión. Las EdEC estudiadas (RK, RKS, PR) con las funciones de cohesión original y SOF, reproducen la temperatura reducida mínima empírica y temperaturas reducidas menores a 1,5 con un error menor al 5%, donde el fluido es más denso con respecto al resto de estados termodinámicos encontrados en la curva. No obstante, en los puntos de máxima temperatura de inversión, caracterizados por un fluido de baja densidad y en estado supercrítico, se observa mayor discrepancia entre las EdEC y las funciones de cohesión. Es importante tener en cuenta que, dado que los parámetros de las funciones de cohesión se derivan de un ajuste de presiones de saturación, son rigurosamente válidos solo entre el punto triple y las temperaturas críticas de cada componente. Para el cálculo de la CIJT es habitual extrapolar estas funciones de cohesión hacia la región supercrítica, donde la temperatura máxima puede ser más de cinco veces la temperatura crítica, y la presión máxima puede exceder doce veces la presión crítica, dependiendo de la sustancia. Tales extrapolaciones dependerán fuertemente de la estructura matemática de la función de cohesión.

Tabla 4. Parámetros de la CIJT para la EdEC PR utilizando la función de cohesión SOF para distintas sustancias

Sust.	Tr_{\min} (%error)	Tr_{\max} (%error)	Pr pico (%error)
Ar	0,750 (4,1)	5,48 (10,1)	13,99 (18,7)
N ₂	0,753 (3,7)	5,13 (3,0)	14,14 (19,9)
O ₂	0,752 (3,8)	5,22 (4,7)	14,19 (20,4)
CH ₄	0,751 (4,2)	5,26 (5,5)	14,28 (21,1)
CO	0,754 (3,6)	5,29 (6,1)	13,67 (16,0)

La estructura de la función SOF compensa la mejora de la predicción de la máxima temperatura inversión con un incremento de la presión máxima de inversión. En forma general, PR- SOF predice mejor la temperatura máxima. Se observa que para los casos de Ar y CH₄, la función de PR-SOF mejora levemente la predicción de la temperatura máxima reducida. Los valores (junto a los errores porcentuales) de los parámetros de la CIJT para diferentes sustancias con la EdEC PR utilizando la función SOF se observan en la Tabla 4.

La estructura de la función de cohesión afecta la capacidad predictiva en zonas de altas temperaturas y bajas temperaturas. La ecuación de RK es la que posee el mayor error en la Tr_{\min} debido que sus autores estaban interesados en desarrollar una buena ecuación solamente para gases (Valderrama, 2003). Al comparar las Figuras 4 y 5, junto con las Tablas 5 a 9, se observa que la EdEC de Redlich-Kwong con su función de cohesión original es la que mejor reproduce el comportamiento de la curva empírica de Miller (con errores en los parámetros característicos menores al 10%). La ecuación de estado proporciona un segundo coeficiente virial, el cual se encuentra en buena consonancia con los datos experimentales a la temperatura crítica y superiores (Redlich y Kwong, 1948). El segundo coeficiente virial es una derivada de la EdEC. Matemáticamente, la derivada es la pendiente de la recta tangente en un punto, por lo tanto, una buena predicción de esta asegura un buen comportamiento de las rectas tangentes, las cuales definen la curvatura de la función.

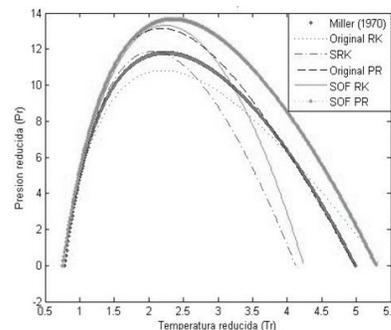


Figura 4. CIJT de monóxido de carbono para las diferentes EdEC

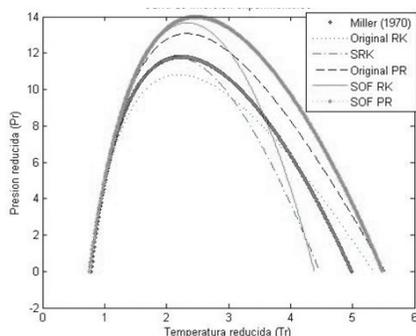


Figura 5. CIJT de argón para las diferentes EdEC

Continuando la comparación, se observa que RKS con la función original posee las mejores predicciones en la presión reducida máxima con errores que no superan el 1% con mayores desviaciones en $Tr_{máx}$. Por tanto, se evidencia que la estructura de la función de cohesión puede tener un efecto compensatorio entre $Tr_{máx}$ y $Pr_{máx}$.

Tabla 5. Parámetros de la CIJT para el monóxido de carbono y diferentes EdEC

EdEC	$Tr_{mín}$ (%error)	$Tr_{máx}$ (%error)	Pr pico (%error)
RK	0,747 (4,5)	5,34 (7,0)	10,79 (8,5)
SRK	0,751 (4,2)	4,13 (17,0)	11,87 (0,7)
SOF-RK	0,752 (4,0)	4,24 (14,5)	13,32 (13,0)
PR	0,752 (4,0)	4,98 (0,0)	13,16 (11,6)
SOF-PR	0,754 (3,6)	5,29 (6,0)	13,67 (16,0)
Miller	0,782 (-)	4,98 (-)	11,79 (-)

Tabla 6. Parámetros de la CIJT para el nitrógeno y diferentes EdEC

EdEC	$Tr_{mín}$ (%error)	$Tr_{máx}$ (%error)	Pr pico (%error)
RK	0,747 (4,5)	5,34 (7,2)	10,79 (8,5)
SRK	0,751 (4,0)	4,18 (16,1)	11,85 (0,5)
SOF-RK	0,752 (3,8)	4,19 (16,0)	13,77 (16,8)
PR	0,750 (4,0)	5,06 (1,6)	13,14 (11,5)
SOF-PR	0,753 (3,7)	5,13 (3,0)	14,14 (20,0)
Miller	0,782 (-)	4,98 (-)	11,79 (-)

Tabla 7. Parámetros de la CIJT para el oxígeno y diferentes EdEC

EdEC	$Tr_{mín}$ (%error)	$Tr_{máx}$ (%error)	Pr pico (%error)
RK	0,747 (4,5)	5,34 (7,2)	10,79 (8,5)
SRK	0,749 (4,2)	4,30 (13,7)	11,82 (0,3)
SOF-RK	0,750 (4,0)	4,29 (13,8)	13,60 (15,4)
PR	0,752 (3,8)	5,25 (5,4)	13,10 (11,1)
SOF-PR	0,752 (3,8)	5,21 (4,7)	14,19 (20,4)
Miller	0,782 (-)	4,98 (-)	11,79 (-)

Tabla 8. Parámetros de la CIJT para el metano y diferentes EdEC

EdEC	$Tr_{mín}$ (%error)	$Tr_{máx}$ (%error)	Pr pico (%error)
RK	0,747 (4,7)	5,34 (7,2)	10,79 (8,5)
SRK	0,749 (4,4)	4,39 (11,9)	11,79 (-)
SOF-RK	0,751 (4,2)	4,29 (13,8)	13,84 (17,4)
PR	0,752 (4,0)	5,39 (8,2)	13,09 (11,0)
SOF-PR	0,751 (4,2)	5,26 (5,5)	14,28 (21,0)
Miller	0,782 (-)	4,98 (-)	11,79 (-)

Tabla 9. Parámetros de la CIJT para argón y distintos EdEC

EdEC	$Tr_{mín}$ (%error)	$Tr_{máx}$ (%error)	Pr pico (%error)
RK	0,747 (4,5)	5,34 (7,2)	10,79 (8,5)
SRK	0,748 (4,4)	4,47 (10,2)	11,77 (0,2)
SOF-RK	0,750 (4,1)	4,38 (12)	13,66 (15,9)
PR	0,750 (4,1)	5,53 (10,9)	13,07 (10,9)
SOF-PR	0,750 (4,1)	5,48 (10,1)	13,99 (18,7)
Miller	0,782 (-)	4,982 (-)	11,79 (-)

Efecto de las sustancias

Las sustancias estudiadas en este trabajo y las curvas de inversión empíricas caracterizan las sustancias simples que en su mayoría tienen valores de factores acéntricos cercanos a cero y factores de compresibilidad críticos cercanos a 0,29, como se muestra en la Tabla 10. Cada EdEC posee un factor de compresibilidad crítico asociado, por lo que se esperaría que la predicción de la CIJT dependa de este factor. Es decir, una EdEC puede reproducir la CIJT con una mayor precisión, si la misma y el fluido de trabajo presentan factores de compresibilidad críticos cercanos.

Tabla 10. Factores acéntricos (ω) y de compresibilidad crítica (Z_c) de las sustancias estudiadas (Wallas, 1985)

Sustancia	ω	Z_c
Nitrógeno	0,040	0,290
Oxígeno	0,021	0,288
Metano	0,008	0,288
Monóxido de carbono	0,049	0,295
Argón	-0,004	0,291

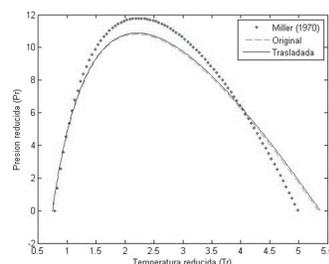


Figura 6. Curva de inversión de Joule Thomson de argón para la EdEC RK optimizada

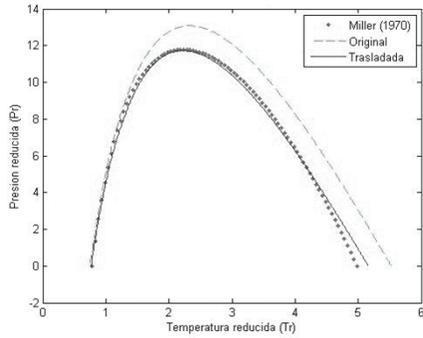


Figura 7. Curva de Inversión de Joule Thomson de argón para la EdEC PR optimizada

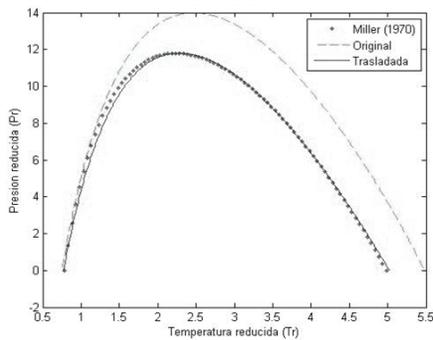


Figura 8. Curva de Inversión de Joule Thomson de argón para la EdEC SOF PR optimizada

Se puede observar en la Figura 4, en la que la EdEC PR (cuyo factor de compresibilidad es de $Z_c=0,3074$) reproduce eficientemente la CIJT para el CO respecto a la ecuación empírica, antes de ser trasladada y mucho mejor luego de serlo. Esto se puede atribuir a que el Z_c la EdEC PR es similar al del monóxido de carbono ($Z_c=0,295$). Análogamente, la traslación volumétrica tiene un efecto notablemente positivo en el argón ($Z_c=0,291$) al utilizar la EdEC PR junto a su función de cohesión original y SOF (para ambos métodos) por la misma razón, como se ilustra en las Figuras 7 y 8. No obstante, al comparar la Figura 6 con las previamente mencionadas, es notable que el valor agregado de la traslación volumétrica por optimización para la EdEC RK no es tan significativo como para la EdEC PR utilizando argón como fluido de trabajo, debido a que el fluido no presenta las mismas semejanzas en su factor de compresibilidad crítico para la EdEC RK que para PR.

Efecto de la traslación volumétrica

La traslación volumétrica con PR-SOF es favorable para los tres parámetros estudiados. Se observa que la tendencia general para los valores de Tr_{\min} es aumentar, para la Tr_{\max} y Pr_{\max} es disminuir. Esto ocurre ya que en la optimización

se busca acercarse a los valores de la CIJT experimental (Tablas 11 y 12). Se obtiene errores menores al 3% en Tr_{\min} y 1% en Pr_{\max} . La mejora con PR se observa gráficamente en las Figuras 7 y 8, mientras en la Figura 6 se evidencia el muy poco aporte otorgado por la traslación para RK con su función original.

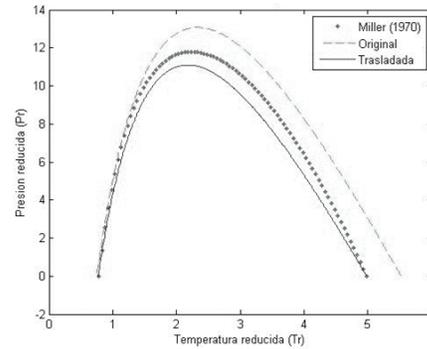


Figura 9. Curva de inversión de Joule Thomson de argón para la EdEC PR anclada a la Tr_{\max}

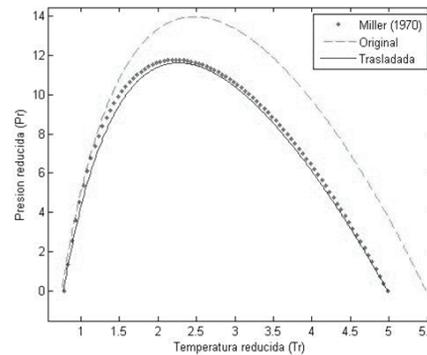


Figura 10. Curva de Inversión de Joule Thomson de argón para la EdEC SOF PR anclada a la Tr_{\max}

Los resultados de la restricción en reproducir Tr_{\max} empírica se observan en las Figuras 9, 10 y 11. Se observa además una desmejora en la predicción de la curva experimental al anclar la Tr_{\max} cambiando los otros dos parámetros en forma desfavorable. Este método se puede utilizar como valor semilla para minimizar el tiempo de cálculo durante la optimización. Los valores de los factores de traslación volumétrica Ω_c para el argón obtenidos por ambos métodos se muestran en la tabla 14. La CIJT del argón con PR-SOF y una traslación volumétrica de $\Omega_c=-0,0174$ es la que mejor predice los resultados de Miller (1970). Los valores de Ω_c para las diferentes sustancias con la EdEC PR utilizando SOF se presentan en la Tabla 15.

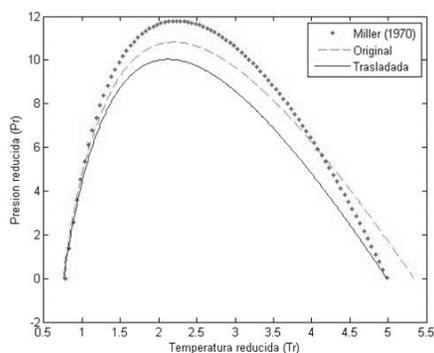


Figura 11. Curva de inversión de Joule Thomson de argón para la EdEC RK anclada a la $Tr_{máx}$

Tabla 11. Parámetros de la CIJT para argón y las EdEC trasladadas con el método de la optimización

EdEC	Tr_{min} (%error)	$Tr_{máx}$ (%error)	Pr pico (%error)
RK	0,744 (4,9)	5,37 (7,8)	10,89 (7,6)
SRK	0,718 (8,2)	4,98 (-)	14,36 (21,8)
SOF-RK	0,699 (10,6)	4,98 (-)	20,23 (71,6)
PR	0,764 (2,3)	5,16 (3,6)	11,72 (0,6)
SOF-PR	0,771 (1,4)	5,02 (0,8)	11,79 (-)
Miller	0,782 (-)	4,98 (-)	11,79 (-)

Tabla 12. Parámetros de la CIJT para argón y las EdEC trasladadas con el método del anclaje

EdEC	Tr_{min} (%error)	$Tr_{máx}$ (%error)	Pr pico (%error)
RK	0,757 (3,2)	4,98 (-)	10,37 (12,0)
SRK	0,718 (8,1)	4,98 (-)	14,37 (21,9)
SOF-RK	0,699 (10,6)	4,98 (-)	20,25 (71,8)
PR	0,771 (1,4)	4,98 (-)	11,10 (5,9)
SOF-PR	0,773 (1,2)	4,98 (-)	11,64 (1,3)
Miller	0,782 (-)	4,98 (-)	11,79 (-)

Tabla 13. Parámetros de la CIJT para la EdEC PR con la función de cohesión SOF trasladada para distintas sustancias

Sustancia	Tr_{min} (%error)	$Tr_{máx}$ (%error)	Pr pico (%error)
N_2	0,761 (2,7)	4,98 (-)	13,28 (12,6)
O_2	0,764 (2,3)	4,98 (-)	12,86 (9,1)
CH_4	0,766 (2,0)	4,98 (-)	12,72 (7,9)
CO	0,767 (1,9)	4,98 (-)	12,22 (3,6)
Miller	0,782 (-)	4,98 (-)	11,79 (-)

Tabla 14. Valores del factor de traslación ($\Omega_c \times 10^2$) obtenidos para argón y cada EdEC

Método	RK	SRK	SOFRK	PR	SOFPR
Optim.	0,079	2,020	3,095453	-1,16	-1,74
Anclaje	-0,942	2,024	3,102	-1,81	-1,904

Tabla 15. Valores del factor Ω_c para distintas sustancias utilizando la función de cohesión SOF con la EdEC PR

Sustancia	Ω_c
Nitrógeno	-0,006043
Oxígeno	-0,0096
Metano	-0,0112798
Monóxido de carbono	-0,01144

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La estructura de la función de cohesión y las EdEC difieren en sus capacidades predictivas de los tres parámetros críticos de la CIJT. Todas las EdEC con las funciones de cohesión original y SOF predicen el tramo mínimo de inversión entre 0,78 y 0,80. El tramo de la máxima temperatura de inversión es el que demuestra mayor variabilidad entre los modelos. PR-SOF mejora levemente la predicción de la temperatura máxima reducida. La estructura de la función SOF compensa la mejora de la predicción de la máxima temperatura de inversión con un incremento de la presión máxima de inversión, mientras RKS posee las mejores predicciones en la presión reducida máxima con mayores desviaciones en $Tr_{máx}$. Por ende, se evidencia que la estructura de la función de cohesión puede tener un efecto compensatorio entre $Tr_{máx}$ y $Pr_{máx}$. La traslación de volumen por optimización mejora considerablemente la predicción de la CIJT para la EdEC PR, para la función de cohesión original y SOF. La similitud entre los factores de compresibilidad crítica de las sustancias y EdEC es fundamental para que las CIJT puedan reproducir la curva experimental. El anclaje de $Tr_{máx}$ puede desmejorar los otros parámetros de las CIJT; sin embargo, el valor de Ω_c obtenido mediante este método puede ser utilizado como valor semilla durante la optimización para disminuir el tiempo de cálculo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COLAZO, A. DA SILVA, F. MÜLLER, E. OLIVERA-FUENTES, C. (1992). Joule-Thomson Inversion Curves And The Supercritical Cohesion Parameters Of Cubic Equations Of State. Latin American Applied Research, 22: 135-147.
- COLINA, C. OLIVERA-FUENTES, C. (1998). Prediction of the Joule-Thomson inversion curve of air from cubic equations of state. Cryogenics, 38(7): 721-728.

- FIGUEIRA, F. OLIVERA-FUENTES, C. DERJANI-BAYEH, S. (2007). Cálculo del coeficiente de operación del ciclo de refrigeración por absorción de vapor usando ecuaciones de estado cúbicas. Cusco: 8° Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica.
- GUNN, R. D., CHUEH, P. L. Y PRAUSNITZ, J. M. (1966). Inversion temperatures and pressures for cryogenic gases and their mixtures. *Cryogenics*, 6: 324-329.
- MILLER, D. G. (1970). Joule-Thomson inversion curve, corresponding states, and simpler equations of state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 9: 585-589.
- RAJADELL, F. MOVILLA, J. (2005). *Termodinámica Química*, Castelló de la Plana: Publicaciones de la Universitat Jaume, Ciències experimentals, Número 7.
- REDLICH, O. KWONG, J. (1948). ON THE THERMODYNAMICS OF SOLUTIONS: V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chemical Reviews*, 44(1): 233-244.
- STAMATERIS, B., OLIVERA-FUENTES, C. (1996) A Procedure for the Calculation of Alpha Function Coefficients for the Attraction Parameter of Van der Waals Equations of State, *Proceedings of the 5th World Congress, of Chemical Engineering*, Vol. I, pp. 103-110.
- VALDERRAMA, J. (2003). The State of the Cubic of Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1603-1618.
- WALLAS, S. (1985). *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth Publishers. Boston.