

Revisión del cálculo de las propiedades de transporte de sustancias puras a partir de ecuaciones cúbicas de estado

Review of Calculation of the Transport Properties of Pure Substances from Cubic Equations of State*

Recibido: 16 de abril de 2016 - Aceptado: 19 de septiembre de 2016

Para citar este artículo: L. Cardona, «Revisión del cálculo de las propiedades de transporte de sustancias puras a partir de ecuaciones cúbicas de estado», *Ingenium*, vol. 18, n.º 35, pp. 120-133, febrero, 2017.



Luis Fernando Cardona Palacio**

Resumen

El presente artículo expone una revisión sobre los desarrollos en el cálculo de las propiedades de transporte tales como: viscosidad y conductividad térmica, a partir de ecuaciones cúbicas de estado, debido a la similitud geométrica entre los diagramas PV (volumen molar) T y $P\mu$, (viscosidad) T, de tal manera se describe mediante un solo modelo amplios rangos de temperatura y presión, en sistemas líquidos y gaseosos de sustancias puras. Posteriormente, se realiza una comparación con correlaciones utilizadas en la literatura científica, donde se comprueba que la utilización de modelos de ecuaciones cúbicas de estado genera la menor desviación.

Palabras clave

Ecuación de estado, viscosidad, conductividad térmica, Peng-Robinson, Patel-Teja.

* Grupo de Investigación: SISCO - Sistemas de Información y Sociedad del Conocimiento, Universidad patrocinadora: Fundación Universitaria Luis Amigó.

** M. Sc. en Ingeniería, Universidad Pontificia Bolivariana y Magíster en Matemáticas Aplicadas, Universidad EAFIT. . Docente Investigador. Fundación Universitaria Luis Amigó. E-mail: luis.cardonapa@amigo.edu.co

Abstract

The aim of this paper is to present a review of developments in the calculation of transport properties: viscosity and thermal conductivity, from cubic equations of state, due to the geometric similarity between the diagrams PV (molar volume) T and $P\mu$ (viscosity) T , such that is described by a single model wide ranges of temperature and pressure, in liquid and vapor systems of pure substances. Subsequently, the cubic equation state model has been compared to the mostly used equations in the scientific literature and the comparison indicates that the proposed method provide more accurate results.

Keywords

Equation of state, viscosity, thermal conductivity, Peng-Robinson, Patel-teja.

1. Introducción

La viscosidad es una propiedad de transporte utilizada en diferentes aplicaciones en la industria química, involucrando desde procesos de agitación, mezcla, filtración, intercambio de calor, concentración, reacción química, separación, entre otros (Shukla et al., 2007); es así, como su modelación en sistemas líquidos y gaseosos en amplios rangos de temperatura y presión, son de relevancia para el desarrollo y optimización de procesos industriales (Xuan et al., 2006) que involucren operaciones de transferencia de masa, transferencia de calor o procesos de flujo de fluidos (Parvaneh et al., 2016)»mendeley» : { «previouslyFormattedCitation» : «(Parvaneh, Haghbakhsh, & Rahimpour, 2016.

Las propiedades de transporte: viscosidad y conductividad térmica, se estiman mediante métodos empíricos, correlaciones que utilizan el principio de los estados correspondientes, teoría de Eyring y otros modelos más complejos, conjuntamente con ecuaciones de estado; esta última es utilizada debido a la similitud geométrica entre los diagramas PV (volumen molar) T y $P\mu$,(viscosidad) T (Parvaneh et al., 2016)»mendeley» : { «previouslyFormattedCitation» : «(Parvaneh et al., 2016, de tal manera que se describe mediante un solo modelo, amplios rangos de temperatura y presión, en sistemas líquidos y gaseosos (Fan & Wang, 2006).

La utilización de correlaciones para el cálculo de la propiedades de transporte de líquidos o gases, presentan las siguientes desventajas: (1) rango de aplicación y precisión son limitados; (2) la viscosidad tanto en fase líquida como en fase gaseosa, son calculadas usando diferentes correlaciones que pueden ser por tramos, independiente de la presión o por gráficas, mientras que la región cercana al punto crítico no es modelada; (3) la densidad es involucrada en la evaluación de la viscosidad de un fluido, la cual es posible calcular mediante el uso de ecuaciones de estado. Por otro lado, las mayores ventajas de desarrollar modelos de viscosidad basados en ecuaciones de estado son: (1) la viscosidad de líquidos y gases es descrito por un solo modelo, logrando modelar la región cercana al punto crítico; (2) alta y baja presión es correlacionada, y la densidad no está involucrada en los cálculos; (3) describe el equilibrio líquido-vapor usando un único modelo (Guo et al., 1997).

Little y Kennedy desarrollaron la primera ecuación de estado (EOS) basada en un modelo de viscosidad usando la EOS de van der Waals. Lawal propuso una ecuación de estado de viscosidad que presenta cuatro parámetros, aplicable a hidrocarburos puros y sus mezclas. Wang-Fan, utilizaron el modelo de Peng-Robinson para el cálculo de la viscosidad de hidrocarburos, con porcentajes de desviación estándar promedio de 8.33 %, mientras que la correlación de Lohrenz origina desviaciones del 32.4 % (Fan & Wang, 2006); por otra parte, Guo et al., mediante el modelo de ecuación de estado de Peng-Robinson para hidrocarburos y dióxido de carbono obtienen desviaciones promedio del 7.0 %; a su vez para el cálculo de la conductividad térmica se utilizó el modelo de Patel-Teja y Peng-Robinson con 8.28 % y 8.24 % de desviación respectivamente (Guo et al., 2001).

El objetivo del presente trabajo es realizar una revisión en la literatura científica de los diferentes modelos para el cálculo de las propiedades de transporte: viscosidad y conductividad térmica de sustancias puras, empleando ecuaciones cúbicas de estado, con el fin de aplicarse a la solución de problemas de ingeniería, tales como: modelamiento, simulación, diseño de equipos, ya sea de separación, intercambio de calor, acondicionamiento de presión, sistemas de reacción, entre otros.

2. Ecuaciones cúbicas de estado para el cálculo de la viscosidad

La similitud entre los diagramas termodinámicos Pv (volumen molar) T y $T\mu$ (viscosidad) P fue inicialmente propuesto por Philips en 1912, tal como se muestra en la figura 1 (Philips, 1912).

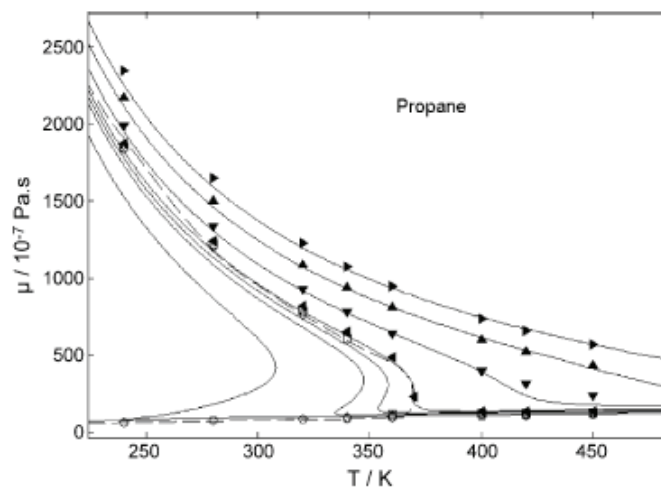


Figura 1. Similitud entre el diagrama PvT y $T\mu P$ y las comparaciones de viscosidad calculados para el n-propano, basado en el modelo de Peng-Robinson con datos experimentales en función de la temperatura: (○) 1 bar; (◆) 20 bar; (□) 42.5 bar; (▼) 100 bar; (▲) 200 bar; (▶) 300 bar; (—) curva calculada; (---) curva de saturación. Fuente: Wang & Fan (2006).

Little y Kennedy, desarrollaron el primer modelo de viscosidad basado en la ecuación de estado de van der Waals. Los autores ajustaron las constantes de la ecuación de estado de viscosidad a partir de 1006 datos experimentales de hidrocarburos, con unas desvia-

ciones del 1.9 %. Por otro lado, Lawal propuso un modelo de ecuación de estado para la viscosidad basado en cuatro parámetros, aplicable a hidrocarburos con sus mezclas, dado por la ecuación 1 (Lawal, 1986).

$$T = \frac{cP}{\mu - b} - \frac{a}{\mu^2 + ab\mu - \beta b^2} \quad (1)$$

Los parámetros a , b , c , se calculan de acuerdo con las ecuaciones 2-4.

$$a = \frac{\Omega_a c^2 P_c^2}{T_c} \quad (2)$$

$$b_{(T)} = b_{(T_c)} \exp[s\sqrt{T_r} - 1] \quad (3)$$

$$c_{(T)} = c_{(T_c)} [1 + q(\sqrt{P_r T_r} - 1)]^{-2} \quad (4)$$

Los valores de Ω_a , Ω_b , $b_{(T_c)}$, $c_{(T_c)}$, Ω , α , β se muestran en las ecuaciones 5-11.

$$b_{(T_c)} = \frac{\Omega_b c P_c}{T_c} \quad (5)$$

$$c_{(T_c)} = \frac{\mu_c T_c}{Z_c P_c} \quad (6)$$

$$\Omega_a = [1 + (\Omega - 1)Z_c]^3 \quad (7)$$

$$\Omega = b/V_c \quad (8)$$

$$\Omega_b = \Omega Z_c \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{1 + (\Omega - 3)Z_c}{\Omega Z_c} \quad (10)$$

$$\beta = \frac{Z_c^2(\Omega - 1)^3 + 2\Omega^2 Z_c + \Omega(1 - 3Z_c)}{\Omega^2 Z_c} \quad (11)$$

De las ecuaciones 7-11, Z_c es el factor de compresibilidad crítico, T_c es la temperatura crítica, P_c es la presión crítica y la viscosidad crítica, μ_c , es calculada de acuerdo con la correlación empírica propuesta por Uyehara y Watson, ecuación 12, donde M_w corresponde al peso molecular.

$$\mu_c = 7.7 T_c^{-1/6} M_w^{1/2} P_c^{2/3} \quad (12)$$

De las ecuaciones 3 y 4, s y q son constantes características para cada sustancia pura y se correlacionaron con el peso molecular (M_w) y el factor acéntrico (ω). Los resultados muestran que para 24 sustancias puras, trabajando en un rango de temperatura de -183°F a 482°F y una presión superior a 20000 psi, generan desviaciones del 5.9 %, tal como se muestra en la figura 2. La sustancia que mayor desviación obtuvo es el metano con un 5.96 % seguido de n-decano con 5.89 %, mientras que la sustancia que presentó menor

desviación es el dodecano con un 3.51 %, seguido del dióxido de carbono con un 3.55 % (Lawal, 1986).

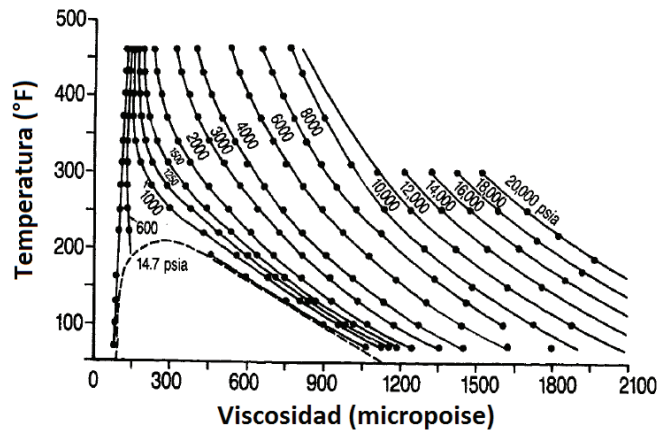


Figura 2. Predicción de viscosidad del propano (● experimental, —calculado con la ecuación 1). Fuente: Lawal (1986).

Guo et al., en 1997, proponen un modelo de viscosidad aplicable a hidrocarburos, dióxido de carbono y nitrógeno, basada en la ecuación cúbica de estado de Peng-Robinson, tal como se muestra en la ecuación 13, donde las posiciones de T y P en la ecuación de estado de Peng-Robinson (Peng & Robinson, 1976) fueron intercambiadas; v reemplazada por μ , y la constante de los gases R por r .

$$T = \frac{rP}{\mu - b'} - \frac{a}{\mu(\mu + b) + b(\mu - b)} \quad (13)$$

Los parámetros a , b , r , r_c se calculan de acuerdo con las ecuaciones 14-17.

$$a = 0.45724 \frac{r_c^2 P_c^2}{T_c} \quad (14)$$

$$b = 0.07780 \frac{r_c P_c}{T_c} \quad (15)$$

$$r = r_c \tau(T_r, P_r) \quad (16)$$

$$r_c = \frac{\mu_c T_c}{P_c Z_c} \quad (17)$$

De la ecuación 17, m_c está dado en micropoise ($1 \text{ mP} = 10^{-7} \text{ Pas}$). Los parámetros b' , τ , ϕ se calculan de acuerdo con las ecuaciones 18-20.

$$b' = b\phi(T_r, P_r) \quad (18)$$

$$\tau(T_r, P_r) = \{1 + Q_1[(T_r, P_r)^{0.5} - 1]\}^{-2} \quad (19)$$

$$\phi(T_r, P_r) = \exp\{Q_2(\sqrt{T_r} - 1) + Q_3(\sqrt{P_r} - 1)\} \quad (20)$$

Los parámetros Q_1 a Q_3 de las ecuaciones 19 y 20, se correlacionaron con el factor acéntrico, con el fin de generalizar los resultados para cualquier sustancia pura, tal como se muestra en las ecuaciones 21-23.

$$Q_1 = 0.79875 + 2.571404\omega + 0.006232M + 0.065526\omega M - 13.165058\omega^2 - 0.000079M^2 \quad (21)$$

$$Q_2 = 1.138605 - 31.783684\omega + 0.088274M + 0.242397\omega M + 76.541489\omega^2 - 0.001617M^2 \quad (22)$$

$$Q_3 = 0.350433 + 3.017745\omega - 0.066269M + 0.207998\omega M - 31.620953\omega^2 - 0.00037M^2 \quad (23)$$

Los resultados generan desviaciones promedio para 17 sustancias puras del 6.18 %, presentando un máximo de desviación para el dióxido de carbono de 10.26 %, seguido del metano con 10.03 % y el isobutano con 10.02 % (Guo et al., 1997). Por otro lado, Guo et al., en el 2001, proponen un modelo para el cálculo de $\varphi(T_r, P_r)$, ver ecuación 24, a partir de la ecuación de Peng-Robinson, dada por las ecuaciones 13-19.

$$\varphi(T_r, P_r) = \exp \left[Q_2(\sqrt{T_r} - 1) + Q_3(\sqrt{P_r} - 1)^2 \right] \quad (24)$$

Los parámetros Q_1 a Q_3 se generalizaron en términos del factor acéntrico, ω , tal como se muestran en las ecuaciones 25-30.

Cuando $\omega < 0.3$:

$$Q_1 = 0.829599 + 0.350857\omega - 0.747680\omega^2 \quad (25)$$

$$Q_2 = 1.94546 - 3.19777\omega + 2.80193\omega^2 \quad (26)$$

$$Q_3 = 0.299757 - 2.20855\omega + 6.64959\omega^2 \quad (27)$$

Cuando $\omega \geq 0.3$:

$$Q_1 = 0.956763 + 0.192829\omega - 0.303189\omega^2 \quad (28)$$

$$Q_2 = -0.258789 - 37.1071\omega + 20.5510\omega^2 \quad (29)$$

$$Q_3 = 5.16307 - 12.8207\omega + 11.0109\omega^2 \quad (30)$$

Los resultados para 24 sustancias no polares, principalmente hidrocarburos, muestran desviaciones promedio del 7.0 % (Guo et al., 2001); Wang-Fan proponen un modelo basado en la ecuación de estado de Peng-Robinson (PR) descrito en las ecuaciones 13-17, donde la temperatura es calculada, utilizando la ecuación 31.

$$\text{donde } T' = |T - T_d|, \text{ donde } T_d = 0.45T_c \quad (31)$$

El valor del factor de compresibilidad crítico, $Z_c \approx 0.3074$, es una constante, la cual se determinó con base al promedio aritmético de los Z_c de 14 hidrocarburos y dióxido de carbono. El valor de $\tau(P_r)$ se calcula de acuerdo a la ecuación 32.

$$\tau(P_r) = \beta = e_0(1 - P_r^{-1}) - 0.02715P_r^{-1}[(P_r + 0.25)^{-1} - 0.8] + P_r^{-1} \quad (32)$$

El coeficiente e_0 , de la ecuación 32, es dependiente de la masa molecular (M_w) y del factor acéntrico (ω), tal como se muestra en la ecuación 33.

$$e_0 = 0.3192 - 3.3125 \times 10^{-4} M_w \omega \quad (33)$$

Para imitar el volumen trasladado, se define una corrección de viscosidad, que depende del estado de agregación de la sustancia: líquido o vapor, dado por la ecuación 34.

$$\mu = \mu^{PR} + c_0 + c \quad (34)$$

De la ecuación 34, m^{PR} es la viscosidad calculada por la ecuación de Peng-Robinson, ecuación 13, y b es una función dada por la ecuación 21, c_0 es una expresión matemática dependiendo de la presión reducida, $P_r = P/P_c$, que satisface que $c_0 = 0$ mientras que $Pr = 1$, y c es dependiente de la viscosidad y del estado de agregación de la sustancia y satisface que $c = 0$ para un $m_r = m^{PR}/m_c = 1$.

Wang-Fan generó desviaciones promedio del 8.33 %, y lo comparo con los modelos de Lohrenz con un 32.4 % y Guo et al., con un 29.12 %. La sustancia que presenta la mayor desviación es el n-dodecano con un 14.88 % y la sustancia que presenta la menor desviación es el n-butano con 5.09 %; en la figura 3, se evidencia la viscosidad en la curva de coexistencia líquido-vapor, donde el modelo propuesto por Wang-Fan describe de una manera muy apropiada su comportamiento (Fan & Wang, 2006).

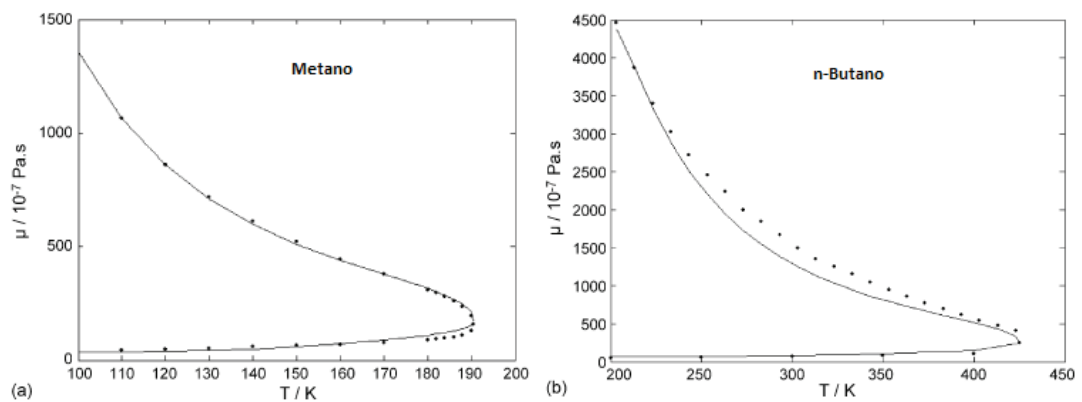


Figura 3. Comparación de la viscosidad saturada para (a) Metano, (b) n-Butano: (—) calculada; (●) experimental. Fuente: Wang & Fan (2006).

Similares resultados fueron obtenidos por Wu et al., quienes a partir del modelo de Wang-Fan, proponen un método que reemplaza el factor de compresibilidad crítico ($Z_c \approx 0.3074$) con el valor original de cada sustancia. Los autores demostraron que al rea-

lizar este procedimiento generan un porcentaje de desviación del 4.78 % cuando se aplica en 12 hidrocarburos, dióxido de carbono y nitrógeno (Wu et al., 2014).

Es así, como Guo et al., reporta desviaciones promedio de 10 % y 6.94 % para el metano y etano (Guo et al., 1997), mientras que Wang-Fan con 7.06 % y 6.72 % para cada uno de los compuestos respectivamente (Fan & Wang, 2006) y Wu et al., para el metano presenta una desviación del 4.38 % (Wu et al., 2014). Heidaryan propone un modelo para el metano a altas presiones, el cual utiliza 10 constantes con desviaciones menores a 1 % (Heidaryan et al., 2010), sin embargo, modelos con dos constantes generan desviaciones promedio de 16 % (Strumpf et al., 1974).

He et al., propusieron a partir de la ecuación de estado de Peng-Robinson un modelo para el cálculo de la viscosidad de refrigerantes halogenados, a partir de conocimientos de la definición de la propiedad residual, dado por la ecuación 35.

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 \quad (35)$$

De la ecuación 35, μ es la viscosidad en unas condiciones dadas de temperatura y presión, μ_0 es la viscosidad del gas diluido a la misma temperatura. Se define la propiedad de transporte residual reducido de acuerdo con la ecuación 36.

$$(\Delta\mu)_r = \frac{\mu - \mu_0}{\Gamma_\mu}, \Gamma_\mu = \frac{M^{1/2} P_c^{2/3}}{R^{1/6} T_c^{1/6} N_A^{1/3}} \quad (36)$$

De la ecuación 36, la viscosidad está dada en Nsm^{-2} , el subíndice "0" representa los valores de gas diluido a la misma temperatura, R es la constante universal de los gases, $8314 Jkmol^{-1}K^{-1}$, M es el peso molecular en $kgkmol^{-1}$, N_A es el número de Avogadro, $6.023 \times 10^{26} kmol^{-1}$, T_c y P_c son los parámetros del estado crítico en K y Nm^{-2} , respectivamente. Γ_μ tiene unidades de $m^2N^{-1}s^{-1}$. Para el cálculo de la viscosidad de gas diluido se aplicó la correlación descrita por Nagaoka. A partir de la ecuación 36 es posible determinar la viscosidad aplicando la ecuación 37.

$$\rho_r = A + B(\Delta\mu)_r + C(\Delta\mu)_r^2 \quad (37)$$

De la ecuación 37, r_r es la densidad reducida, $r_r = \rho/\rho_c$, la cual es determinada utilizando la ecuación de Peng-Robinson, las constantes A , B y C se correlacionan a partir del factor acéntrico, generando porcentajes de desviaciones totales de 4.4 %, donde la sustancia que presenta mayor desviación es el R125 con un 7.4 %, mientras que la sustancia que menor desviación genera es R134a con un 1.9 % (He et al., 2002). Es de resaltar que el modelo propuesto por He et al., es valido para refrigerates halogenados y carece de generalización.

Por otro lado, Guo et al., proponen un modelo de viscosidad basada en la ecuación de estado cúbica de Patel-Teja tal como se muestra en la ecuación 38.

$$T = \frac{rP}{\mu - b'} - \frac{a}{\mu(\mu + b) + c(\mu - b)} \quad (38)$$

Los parámetros a , b , r se calculan de acuerdo con las ecuaciones 39-41.

$$a = \frac{\Omega_a(r_c P_c)^2}{T_c} \quad (39)$$

$$b = \frac{\Omega_b r_c P_c}{T_c} \quad (40)$$

$$c = \frac{\Omega_c r_c P_c}{T_c} \quad (41)$$

De las ecuaciones 39-41, W_a , W_b , W_c se calculan a partir de las ecuaciones 42-45.

$$\Omega_c = 1 - 3\xi_c \quad (42)$$

$$\Omega_a = 3\xi_c^2 + 3(1 - 2\xi_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\xi_c \quad (43)$$

De la ecuación 43, W_b es la menor raíz positiva de la ecuación 44.

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\xi_c)\Omega_b^2 + 3\xi_c^2\Omega_b - \xi_c^3 = 0 \quad (44)$$

El parámetro x_c para compuestos no polares es correlacionado con el factor acéntrico, ω , de acuerdo con la ecuación 45.

$$\xi_c = 0.329032 - 0.075799\omega + 0.0211947\omega^2 \quad (45)$$

El parámetro b' de la ecuación 38, se calcula de acuerdo con la ecuación 18, mientras que ρ a partir de la ecuación 16, donde $\tau_r(T_r, P_r)$, se determina a partir de la ecuación 19, sin embargo $\phi_r(T_r, P_r)$ se calcula de acuerdo con la ecuación 46.

$$\phi_r(T_r, P_r) = E_0 + \frac{E_1}{T_r^3} + \frac{E_2}{T_r^{2.5}} + E_3 P_r + E_4 P_r^3 \quad (46)$$

Los coeficientes E_j ($j=0-4$) y Q_i fueron determinados para 19 n-alcanos y dióxido de carbono y se generalizó en términos del factor acéntrico (ω) y el peso molecular (M_w). Guo et al., comparó las desviaciones utilizando el modelo de Patel-Teja, las cuales se encuentran alrededor del 15.07 %, seguido de la ecuación de Pedersen y Fredenslund con 17.40 %, Lohrenz et al., con 192.57 %, Little y Kennedy con 60.74 % y Lawal con 26.14 %. Se analiza que el modelo propuesto de Patel-Teja genera la menor desviación al compararlos con los modelos descritos anteriormente (Guo et al., 1997).

Los métodos para el cálculo de la viscosidad en sistemas líquidos como Orrick-Erbar y Przedziecki-Sridhar son válidos a baja temperatura, $T_r < 0.75$ (T_r : Temperatura reducida, $T_r = T/T_c$) y de acuerdo con Hsu et al., para sustancias puras se obtienen desviaciones promedio de hasta 30 % para la ecuación de Orrick-Erbar, y para la ecuación de Przedziecki-Sridhar desviaciones hasta un 24 % (Hsu et al., 2002), mientras que el modelo de Letsou-Stiel válido para sustancias con $T_r > 0.75$, se presentan desviaciones máximas de 10-11% (Yinghua et al., 2002), por otro lado Lewis-Squires reportan desviaciones mínimas de 5 % y máximas de 15 % (Viswanath et al., 2007). Para la fase gaseosa se aplica la correlación de Chung, válido a baja presión (presiones 10^{-3} -10 bar) y reportan desviaciones entre 0.6-13 % (Reid et al., 1976), y la correlación de Lucas, presenta desviaciones de acuerdo con Reid

et al., entre 0.2 % a 12 % respectivamente, y el modelo propuesto por Reichenberg válido a bajas presiones y el cual depende de la contribución de los diferentes grupos orgánicos funcionales, presenta desviaciones entre 1 % a 8.7 % (Reichenberg, 1975).

El modelo propuesto por Danesh et al., es válido para 17 sustancias y posee 11 constantes, requiriendo en sus cálculos la densidad del fluido con desviaciones máximas del 20 % (Danesh et al., 2001); es así, como la utilización de diferentes constantes para cada sustancia en los modelos de ecuaciones cúbicas de estado fue inicialmente propuesto por Guo et al., donde tanto para la viscosidad como conductividad térmica presentan alrededor de 4 constantes por sustancias, siendo en total 22 sustancias, bajo los modelos de Peng-Robinson y Patel-Teja en compuestos no polares, a su vez sostiene que la selección de los valores de temperatura crítica (T_c), presión crítica (P_c) y factor acéntrico (ω) tienen una influencia en los resultados de las propiedades de transporte (Guo et al., 2001), por ende su selección se debe realizar de manera adecuada.

Henring y Zipperer propusieron un modelo para el cálculo de viscosidad, dependiente de la densidad, válido para sustancias no polares con desviaciones que varían desde 32.3 % a 97.4 %, y Pedersen optimiza las constantes del modelo de Henring y Zipperer, obteniendo desviaciones del 10 % a 94.5 %, por otro lado, Ely-Hanley con su modelo el cual depende del volumen, temperatura crítica, presión crítica y de la temperatura de ebullición, presenta desviaciones entre 0.9 %-43.1 % (Pedersen et al., 1984); y la ecuación de Lohrenz genera desviaciones del 3.94 a 83.91 %; sin embargo, las ecuaciones cúbicas de estado del tipo Peng-Robinson propuesta por Guo et al., generan desviaciones promedio del 6.18 % (Guo et al., 1997), así mismo Wang-Fan generan desviaciones de 0.09 % a 14.88 %, respectivamente (Fan & Wang, 2006), por otro lado, Guo et al., bajo el modelo de ecuación cúbica de estado del tipo Patel-Teja reporta desviaciones que varían entre 0.39 a 15.44 % (Guo et al., 2001) y finalmente Lawal con desviaciones máximas del 5.96 % (Lawal, 1986).

3. Ecuaciones cúbicas de estado para el cálculo de la conductividad térmica

Guo et al., en el año 2001, proponen un modelo de ecuación cúbica de estado basado en la ecuación de Peng-Robinson, ver ecuación 47, para el cálculo de la conductividad térmica.

$$T = \frac{rP}{\lambda - b'} - \frac{a}{\lambda(\lambda + b) + b(\lambda - b)} \quad (47)$$

Los parámetros a , b , r , r_c , b' de la ecuación 47, se calculan de acuerdo con las ecuaciones 14-18, respectivamente, donde para la ecuación 12, la viscosidad crítica (m_c) es cambiada por la conductividad crítica (l_c). Para el cálculo de $\tau_r(P_r)$, $\varphi_r(T_r, P_r)$ y l_c se emplean las ecuaciones 48-50.

$$\tau_r(P_r) = \{1 - Q_1[1 - P_r^{0.5}]\}^{-2} \quad (48)$$

$$\varphi_r(T_r, P_r) = 1 + Q_1|1 - T_r|^{0.0125} + Q_3|1 - T_r|^{1.75} + Q_4|P_r^{0.25} - 1|^2 \quad (49)$$

$$\lambda_c = T_c^{-1/6} M^{-1/2} P_c^{2/3} / 21 \quad (50)$$

De la ecuación 49, Q_1-Q_4 son cuatro coeficientes que fueron determinados para hidrocarburos, dióxido de carbono y nitrógeno, donde T_c es la temperatura crítica en Kelvin, M_w es el peso molecular en $g\text{mol}^{-1}$, P_c la presión crítica en bar, l_c en $Wm^{-1}K^{-1}$ (Guo et al., 2001).

Además, Guo et al., evaluó la ecuación de Patel-Teja dada por la ecuación 51.

$$T = \frac{rP}{\lambda-b'} - \frac{a}{\lambda(\lambda+b)+c(\lambda-b)} \quad (51)$$

De la ecuación 51, los parámetros a, b y c se calculan de acuerdo con las ecuaciones 39-45. Para el cálculo de r_c se aplica la ecuación 17, sin embargo, la viscosidad crítica (m_c) es cambiada por la conductividad térmica crítica (l_c). Para el cálculo de $\tau(P_r)$ se aplica la ecuación 19 y $\varphi(T_r, P_r)$ la ecuación 52.

$$\varphi(T_r, P_r) = 1 + Q_2|1 - T_r|^{0.075} + Q_3|1 - T_r|^{1.5} + Q_4|P_r^{0.25} - 1|^2 \quad (52)$$

De la ecuación 19 y 52, Q_1-Q_4 son cuatro coeficientes que fueron determinados para hidrocarburos, dióxido de carbono y nitrógeno (Guo et al., 2001).

Los resultados de ambas ecuaciones cúbicas de estado: Peng-Robinson (PR) y Patel-Teja (PT) aplicados a la conductividad térmica, genera desviaciones promedio del 8.28 % para PR, seguida de Patel-Teja con 8.24 %, a su vez se comparó con las ecuaciones de Pedersen con 18.45 % y Stiel con 7.85 %. La sustancia que genera la mayor desviación con los modelos de PR y PT es el n-heptano con 15.81 % y 15.44 %, mientras que la sustancia que menor desviación presenta utilizando los modelos de PR y PT es el n-heptadecano con 0.45 % y 0.42 %, respectivamente. Demostrando así, que la modelación utilizando ecuaciones cúbicas de estado genera las menores desviaciones (Guo, 2001).

He et al., a partir de la ecuación de estado de Peng-Robinson propusieron un modelo para el cálculo de la conductividad térmica de refrigerantes halogenados, donde la conductividad térmica residual se calcula a partir de la ecuación 53.

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 \quad (53)$$

De la ecuación 53, λ es la conductividad térmica en unas condiciones dadas de temperatura y presión, λ_0 es la conductividad térmica del gas diluido a la misma temperatura. Se define la propiedad del transporte residual reducido de acuerdo con la ecuación 54.

$$(\Delta\lambda)_r = \frac{\lambda - \lambda_0}{\Gamma_n}, \Gamma_\lambda = \frac{R^{5/6} P_c^{2/3}}{M^{1/2} T_c^{1/6} N_A^{1/3}} \quad (54)$$

De la ecuación 54, la conductividad térmica está dada en $Wm^{-1}K^{-1}$, el subíndice "0" representa los valores de gas diluido a la misma temperatura, R es la constante universal de los gases, $8314 J\text{kmol}^{-1}K^{-1}$, M es el peso molecular en $kg\text{kmol}^{-1}$, N_A es el número de

Avogadro, $6.023 \times 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$, T_c y P_c son los parámetros del estado crítico en K y Nm^{-2} , respectivamente. G_λ tiene unidades de mKW^{-1} . Para el cálculo de la conductividad térmica de gas diluido se aplicó la correlación de Roy–Thodos, Perelischtien y Viswanath. A partir de la ecuación 54 es posible determinar la viscosidad aplicando la ecuación 55.

$$\rho_r = A + B(\Delta\lambda)_r + C(\Delta\lambda)_r^2 \quad (55)$$

De la ecuación 55, r_r es la densidad reducida, $r_r = \rho / \rho_c$, calculada por la ecuación de estado de Peng-Robinson, las constantes A, B y C se correlacionaron a partir del factor acentrico, generando porcentajes de desviaciones totales de 2.7 %, donde la sustancia que presenta mayor desviación es el R152a con un 5.5 % mientras que la sustancia que menor desviación genera es R143a con un 0.7 % (He et al., 2002).

Modelos para el cálculo de la conductividad térmica del agua, han sido propuestos tal como Nieto de Castro et al. (Nieto de Castro et al., 1986), Neindre et al. (Neindre et al., 1976) entre otras, siendo válidos a intervalos de temperatura específicos, como por ejemplo de $274K \leq T \leq 370K$; es así como Huber et al., reporta para el agua, una correlación en amplios rangos de temperatura y presión, sin embargo posee 60 constantes dependiente de la densidad con desviaciones que no exceden el 5 %, mientras que para la región crítica se aplica otro modelo con 30 constantes (Huber et al., 2012), cabe resaltar los diferentes modelos con un gran número de constantes, válidos para una sustancia en específico.

Bahadori y Vuthaluru proponen para el dióxido de carbono un modelo de 32 constantes reportando desviaciones máximas del 5 % (Bahadori & Vuthaluru, 2010), mientras que Guo et al., con cuatro constantes para la ecuación de estado de Peng-Robinson y cuatro más para Patel-Teja reportan desviaciones promedio del 9.05 % (Guo et al., 2001).

Vesovic et al., reporta para el cálculo de la conductividad térmica del etano, un modelo obtenido por la teoría cinética para gases diluidos, en términos del factor de efectividad de colisión y un factor de escala, a su vez posee 20 constantes, siendo válido en un intervalo de temperatura de $300K \leq T \leq 500K$ con desviaciones del 2 %, respectivamente (Vesovic et al., 1994), por otro lado, Desmarest y Tufeu estudiaron el comportamiento en particular de la región crítica presentando desviaciones del 5 %, dichas desviaciones se explican por un error en la densidad procedente de la ecuación de estado trabajada o por errores en la función elegida del DI_c (Desmarest & Tufeu, 1987). Millat et al., expone que la energía generada por la vibración de las moléculas para su caso del etano es más rápida que la difusión de las mismas, siendo de importancia para la predicción de la conductividad térmica de los gases, debido a que el abandono de tales teorías puede conducir en errores de la predicción del orden de 10 % (Millat et al., 1988).

Ely y Hanley reportan un modelo para el cálculo de la conductividad térmica con 20 constantes, aplicable a sustancias puras como mezclas con desviaciones que varían entre 1.24 % a 11.85 % válido para 54 sustancias (Ely & Hanley, 1983), mientras que Guo et al., bajo el modelo de Peng-Robinson y Patel-Teja presenta desviaciones que varían desde 0.98 % a 15.81 % (Guo et al., 2001). Reid et al., presenta para el propano en fase líquida desviaciones promedio del 19 % para la ecuación de Latini y 27% para la correlación de

Sato (Reid et al., 1976), dichos resultados son comparables con otras ecuaciones, como Sastri-Rao, quienes reportan desviaciones de alrededor del 23 % (Sastri & Rao, 2000), mientras que el etano en fase gaseosa bajo el modelo de Chung et al., presenta una desviación del 24.11 % (Chung et al., 1989).

Conclusiones

Se logró mostrar que los modelos de ecuaciones cúbicas de estado, como es el caso de Peng-Robinson y Patel-Teja, en el intervalo de trabajo de cada sustancia, presenta las menores desviaciones en comparación con las correlaciones existentes tanto para fase líquida como fase gaseosa y así se logra comprobar, que dicha metodología es válida para sustancias puras, describiendo en un solo modelo tanto la fase líquida como vapor.

Se confrontaron los resultados obtenidos con ecuaciones propuestas en la literatura científica, algunas de estas con gran cantidad de constantes asociadas a la respectiva ecuación, siendo el modelo de la viscosidad para fase vapor de Chung et al., y Lewis-Squires para fase líquida quienes generan menor porcentaje de error; mientras que, para la conductividad térmica, la ecuación de Latini para fase líquida y Chung et al., para fase vapor generan el menor porcentaje de error; siendo los modelos de ecuación cúbica de estado de Peng-Robinson y Patel-Teja quienes generan desviaciones mínimas en comparación con estos modelos.

Referencias

- [1] Bahadori, A., & Vuthaluru, H. B. (2010). Predictive Tool for an Accurate Estimation of Carbon Dioxide Transport Properties. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(3), 532-536.
- [2] Chung, T., Lee, L. & Starling, K. (1989). Applications of Kinetic Gas Theories and Multiparameter Correlation for Prediction of Dilute Gas Viscosity and Thermal Conductivity. *American Chemical Society*, (1), 8-13.
- [3] Danesh, A., Tohidi, B., Todd, A. C., & Tehrani, D. H. (2001). A Residual Viscosity Correlation for Predicting the Viscosity of Petroleum Reservoir Fluids Over Wide Ranges of Pressure and Temperature. *Chemical Engineering Science*, 56, 6997-7006.
- [4] Desmarest, P., & Tufeu, R. (1987). Thermal Conductivity of Ethane in the Critical Region. *International Journal of Thermophysics*, 8(3), 293-304.
- [5] Ely, J. F. & Hanley J.M. (1983). Prediction of Transport Properties. 2. Thermal Conductivity of Pure Fluids and Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, (4), 90-97.
- [6] Fan, T.-B., & Wang, L.-S. (2006). A Viscosity Model Based on Peng-Robinson Equation of State For Light Hydrocarbon Liquids and Gases. *Fluid Phase Equilibria*, 247(1-2), 59-69.
- [7] Guo, X.-Q., Sun, C.-Y., Rong, S.-X., Chen, G.-J., & Guo, T.-M. (2001). Equation of State Analog Correlations for the Viscosity and Thermal Conductivity of Hydrocarbons and Reservoir Fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 6(1), 251-27.
- [8] Guo, X.-Q., Wang, L.-S., Rong, S.-X. & Guo, T.-M. (1997). Viscosity Model Based on Equations of State for Hydrocarbon Liquids and Gases. *Fluid Phase Equilibria*, 139, 405-421.
- [9] He, M.-G, Liu, Z.-G. & Yin, J.-M. (2002). New Equation of State for Transport Properties: Calculation for the Thermal Conductivity and the Viscosity Of Halogenated Hydrocarbon Refrigerants. *Fluid Phase Equilibria*, 14(2), 937-320.
- [10] Heidaryan, E., Moghadasi, J., & Salarabadi, A. (2010). A New and Reliable Model for Predicting Methane Viscosity at High Pressures and High Temperatures. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19(5), 552-556.
- [11] Hsu, H., Sheu, Y., & Tu, C. (2002). Viscosity Estimation at Low Temperatures ($T_r < 0.75$) For Organic Liquids From Group Contributions. *Chemical Engineering Journal*, 88, 27-35.
- [12] Huber, M. L., Perkins, R. A., Friend, D. G., Sengers, J. V., Assael, M. J., Metaxa, I. N., Miyagawa, K., Hellmann, R. & Vogel, E. (2012). New International Formulation for the Thermal Conductivity of H₂O. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 41(3), 033102.

- [13] Lawal, A.S. (1986). Prediction of Vapor and Liquid Viscosities From the Lawal-Lake-Silberberg Equation of State. *Society of Petroleum Engineers*, 43-54.
- [14] Millat, J., Ross, M., Wakeham, W.A. & Zalaf, M. (1988). The Thermal Conductivity of Ethylene and Ethane. *International Journal of Thermophysics*, 9(4), 481-500.
- [15] Neindre, B. L., Bury, P., Tufeu, R. & Vodar, B. (1976). Thermal Conductivity Coefficients of Water and Heavy Water in the Liquid State up to 370°C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2(3), 265-274.
- [16] Nieto de Castro, C. A., Li, S. F. Y., Nagashima, A., Trengove, R. D., & Wakeham, W. A. (1986). Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Liquids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 15(3), 1073-1086.
- [17] Parvaneh, K., Haghbakhsh, R., & Rahimpour, M. R. (2016). High pressure viscosity modeling of pure alcohols based on classical and advanced equations of state. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 57-70.
- [18] Pedersen, K. S., Fredenslund, A., Christensen, P. L., & Thomassen, P. (1984). Viscosity of crude oils. *Chemical Engineering Science*, 39(6), 1011-1016.
- [19] Peng, D., & Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59-64.
- [20] Philips, P. (1912). The Viscosity of Carbon Dioxide. *Royal Society of London*, 48-61.
- [21] Reichenberg, D. (1975). New Methods for the Estimation of the Viscosity Coefficients of Pure Gases at Moderate Pressures (with Particular Reference to Organic Vapors). *AIChE Journal*, 21(1), 181-183.
- [22] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. & Poling, B. E. (1976). *The Properties of Gases & Liquids*, Estados Unidos de Norte América, McGraw-Hill.
- [23] Sastri, S. R.S. & Rao, K.K. (2000). A new method for predicting saturated liquid viscosity at temperatures above the normal boiling point. *Fluid Phase Equilibria*, 175(1-2), 311-323.
- [24] Shukla, D., Singh, S., Parveen, S., Gupta, M., & Shukla, J. P. (2007). A Corresponding State Model for the Prediction of the Viscosity of Pure Liquids and Liquid Mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 136, 111-116.
- [25] Strumpf, H. J., Collings, A.F. & Pings, C.J. (1974). Viscosity of Xenon and Ethane in the Critical Region. *The Journal of Chemical Physics*, 60(8), 3109-3123.
- [26] Vesovic, V., Wakeham, W. A., Luettmer-Strathmann, J., Millat, J., Vogel, E., Assael, M. J. & Sengers, V. (1994). The Transport Properties of Ethane. II. *Thermal Conductivity*, 15(1), 33-66.
- [27] Viswanath, D., Ghosh, T., Prasad, D., Dutt, N., Rani, K., (2007), *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment and Data*, Springer.
- [28] Wu, X., Li, C., & Jia, W. (2014). An Improved Viscosity Model Based on Peng-Robinson Equation of State for Light Hydrocarbon Liquids and Gases. *Fluid Phase Equilibria*, 380, 147-151.
- [29] Xuan, A., Wu, Y., Peng, C., Ma, P., Wang, C & Zhang, L. (2006). Correlation of Viscosities for Alkane, Aromatic and Alcohol Family at High Pressure by Modified Tait Equation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 364-370.
- [30] Yinghua, L., Peisheng, M., & Ping, L. (2002). Estimation of Liquid Viscosity of Pure Compounds at Different Temperatures by a Corresponding-States Group-Contribution Method. *Fluid Phase Equilibria*, 198(1), 123-130.

Aprovechamiento energético integral de la *Eichhornia crassipes* (Buchón de agua)

Integral Energetic use of *Echornia Crassipes* (Water Hyacinth)*

Recibido: 18 de agosto de 2016 - Aceptado: 1 de septiembre de 2016

Para citar este artículo: A. Rodríguez, F. Colmenares, J. Barragán, M. Mayorga «Aprovechamiento energético integral de la *Eichhornia crassipes* (buchón de agua)», *Ingenium*, vol. 18, n.º 35, pp. 134-151, febrero, 2017.



Anderson Guillermo Rodríguez Meléndez**
Fredy Andrés Colmenares Mestizo***
Juan Carlos Barragán Vega****
Manuel Alejandro Mayorga Betancourt*****

Resumen

Este artículo presenta a la *Eichhornia crassipes*, una maleza acuática conocida popularmente con el nombre de Buchón, Lirio o Violeta de agua. El interés se centra en el aprovechamiento energético de esta biomasa procesada para obtener briquetas, bioetanol y biogás; citando los procesos para obtener estos derivados y realizando una comparación cualitativa entre ellos, mostrando un panorama energético de la *Eichhornia crassipes* como fuente de energía alternativa y sostenible. Por último, se hará una propuesta teórica de la producción energética de briquetas y biogás basada en estudios de terceros de esta planta, en la laguna de Fúquene, cuerpo de agua invadido por la *Eichhornia crassipes* y ubicado en la región cundiboyacence de Colombia.

* Grupo de Investigación: Grupo de Aprovechamiento Tecnológico en Materiales y Energía (GIATME). Universidad patrocinadora: Universidad Escuela Colombiana de Carreras Industriales (ECCI). Proyecto de investigación: «Aprovechamiento energético de biomasa residual» Fecha de inicio y finalización del proyecto: julio de 2015-diciembre de 2016.

** M. Sc. (c) en Ingeniería Mecánica, Universidad Nacional de Colombia, aspirante al Título de Experto en Aplicación de Energías Renovables de la Universidad Internacional, Ingeniero Mecánico y Tecnólogo en Mecánica Industrial de la Universidad ECCI.. Proyectista en diseño de tuberías y plantas industriales energéticas del sector Oil & Gas. Participa en el grupo de investigación GIATME. E-mail: angridrodriguezme@unal.edu.co

** Ingeniero Mecánico de la Universidad ECCI con conocimientos en energías alternativas, de la mecánica y electrónica automotriz. Tecnólogo en autrónica y Técnico profesional en Electricidad Automotriz del Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA). E-mail: fredycolmenares08@yahoo.com

*** Ingeniero Mecánico y Tecnólogo en Mecánica Industrial de la Universidad ECCI. Gerente y representante legal de SCIPION GROUP S.A.S, integrante del Grupo de Investigación GIATME. E-mail: jotacabave@hotmail.com

**** Ph. D. (c) y M. Sc. en Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, investigador de la Universidad ECCI. Líder del Grupo de investigación GIATME. E-mail: mmayorgab@ecci.edu.co