



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería - Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Ingeniería
Química

“Estudio de fluidos de trabajo para el análisis, síntesis y optimización de ciclos de generación de frío y energía”

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en
Ingeniería Química

Jorge Alejandro Albornoz Muñoz

Concepción, Chile, 2018

Comisión externa: José Valderrama
Departamento Ingeniería Mecánica
Universidad la Serena

Profesor Tutor: Andrés Mejía Matallana
Departamento de Ingeniería Química
Universidad de Concepción

Comisión Interna: Pedro Toledo.
Departamento de Ingeniería Química.
Universidad de Concepción.

Co-Tutor: José Garrido Acuña
Departamento de Ingeniería Química
Universidad de Concepción

Agradecimientos y Reconocimientos

Agradecimientos y Reconocimientos a mi familia por el apoyo, la preocupación y el cariño, en especial a mi hijo Jorge Alonso quien me dio la fuerza para terminar este trabajo. A Hugo Segura (Q.E.P.D.) por brindarme parte de su valioso tiempo y confianza para mi desarrollo como investigador, al profesor Andrés Mejía por su amistad y apoyo en los momentos que más lo necesité. A Marce por brindarme tardes de conversación y buenos consejos. A José Matías por brindarme el último apoyo. A mis amigos por los grandes momentos vividos en estos años. Reconocimientos especiales para: Beca “Premio Universidad de Concepción” y Beca Nacional CONICYT por el financiamiento para realizar este magíster, al proyecto NARILAR por las invitaciones a la Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.



“Necesitamos especialmente de la imaginación en las ciencias. No todo es matemáticas y no todo es simple lógica, también se trata de un poco de belleza y poesía...”

María Montessori



Resumen

En la investigación que se presenta en este trabajo de Tesis, se propone una metodología para analizar y caracterizar fluidos de trabajo para dos procesos termodinámicos de carácter cíclico, destinados a la generación de potencia y a la generación de frío. El análisis de estos procesos se realiza sobre los puntos operacionales fundamentales de los procesos Orgánicos Rankine (ORC) y Refrigeración por Absorción (ARC) con el fin de mejorar la eficiencia energética de los ciclos de potencia (ORC) y el coeficiente de desempeño en los sistemas de generación de frío (ARC).

Para los ciclos ORC fue posible comprobar que existe una transición óptima para la expansión y/o compresión de fluido isoentrópico, modelado en mezclas compuesta por dos fluidos de diferente clasificación según la pendiente de su diagrama T-S. Por otro lado, se logra desarrollar matemáticamente la expresión del punto de isoentropía a través de la teoría del desplazamiento de Malesinski aplicado a mezclas binarias, válido para toda ecuación de estado. Además, se logra encontrar la mezcla isoentrópica óptima para las condiciones de generación de energía en base a energías residuales, la cual fue el sistema n-propano + n-butano .

Para los ciclos “ARC” basados en el sistema amoníaco + líquido iónico, se evaluaron variables de eficiencia energética y razón másica de recirculación “f” para ocho líquidos iónicos, quien presenta un mayor COP y menor razón másica “f” es el líquido iónico [hmim] [PF₆]. Además, se logra realizar un método de estimación de propiedades termofísicas, mediante una modificación del método de contribución de grupos ([anión-],[catión+], número carbonos) basado en líquidos iónicos bien caracterizados aplicado los parámetros moleculares y energéticos aplicable a PC-SAFT.

El cálculo de las propiedades termofísicas y del equilibrio de fases requeridas en la evaluación de los ciclos ORC y ARC, proviene de ecuaciones de estado tradicionales de diferente naturaleza, como el caso de modelos cúbicos (vdW, PR, RK) y ecuaciones de estado moleculares tipo SAFT, en este caso PC-SAFT (Perturbed Chain Statical Associated Fluid Theory).

Tabla de Contenido

Resumen	iv
Índice de figuras	viii
Índice de tablas	xi
1. Introducción	1
1.1. Introducción a la generación de energía	1
1.2. Introducción a la generación de frío y líquidos iónicos	3
1.3. Hipótesis	5
1.4. Objetivos	5
1.4.1. Objetivo general	5
1.4.2. Objetivos específicos	5
2. Teoría: Ecuaciones de estado y propiedades termodinámicas	6
2.1. Introducción	6
2.2. Condiciones del equilibrio de fase	7
2.2.1. Transformada de Legendre	10
2.2.2. Diferenciación sistemática transformada de Legendre	13
2.3. Ecuaciones de estado	15
2.3.1. Ecuaciones cúbicas	15
2.3.1.1. Propiedades críticas de hidrocarburos	16
2.3.1.2. Correlación de propiedades críticas de hidrocarburos	18
2.3.1.3. Propiedades críticas de amoníaco y líquidos iónicos propuestos para modelación por Yokozeki	19
2.3.1.4. Método de contribución de grupos para propiedades críticas de IL	19
2.3.2. Aplicación de ecuación cúbica a mezcla	20
2.3.2.1. Reglas de mezclado para ecuaciones cúbicas	21
2.3.3. Ecuación de estado molecular PC-SAFT	22
2.3.3.1. Contribución ideal	23
2.3.3.2. Contribución cadena	23
2.3.3.3. Contribución dispersiva	24
2.3.3.4. Contribución asociativa	25
2.3.3.5. Parámetros moleculares PC-SAFT para hidrocarburos	26

2.3.3.6.	Parámetros moleculares PC-SAFT para líquidos iónicos	26
2.3.3.7.	Reglas de mezclado para PC-SAFT	28
2.3.3.8.	Otros parámetros moleculares PC-SAFT para sistema (1) amoníaco + (2) líquido iónico	30
2.3.4.	Capacidad calorífica de gas ideal	30
2.3.4.1.	Correlaciones de capacidad calorífica de gas ideal	31
2.3.5.	Capacidad calorífica para líquidos iónicos	31
3.	Generación de Energía	33
3.1.	Introducción a los ciclos termodinámicos	33
3.2.	Ciclos ORC	34
3.2.1.	Balance energía y materia en maquinas térmicas.	36
3.2.1.1.	Bomba centrífuga	36
3.2.1.2.	Hervidor o generador de vapor	36
3.2.1.3.	Turbina	37
3.2.1.4.	Condensador	38
3.2.1.5.	Eficiencia del ciclo	39
3.3.	Selección fluidos de trabajo en un ORC	39
3.4.	Desarrollo teórico del diagrama T-S para fluidos puros	40
3.4.1.	Ecuaciones y equilibrio de fases para fluidos vdW	40
3.4.1.1.	Función “ ψ ” y clasificación de geometría en hidrocarburos para vdW EoS.	42
3.4.2.	Ecuaciones y equilibrio para fluidos puros PC-SAFT	44
3.4.3.	Clasificación de fluidos PC-SAFT	47
3.5.	Comportamiento isoentrópico para mezclas	51
3.5.1.	Pendiente de entropía	51
3.5.2.	Equilibrio de fases	51
3.5.3.	Fluido pseudo puro	54
3.5.4.	Curvatura de la entropía en fase saturada de vapor	55
3.6.	Mezclas isoentrópicas	56
3.6.1.	Generación de mezclas isoentrópicas fluidos vdW.	56
3.6.2.	Función “ ψ ” y efecto de las coordenadas globales para la búsqueda de fluidos isoentrópicos.	57
3.6.3.	Equilibrio de fases y cálculo de isoentropía.	60
3.6.4.	Resultados de la geometría del diagrama T-S para mezclas binarias	62
3.6.4.1.	Análisis de comportamiento isoentrópico en la serie metano + n-alcano	63
3.6.5.	Generación de mezclas isoentrópicas con ecuaciones vdW y PR	66
3.6.6.	Evaluación de eficiencia de un proceso ORC.	70
3.6.6.1.	Utilización de EOS	70
3.6.6.2.	Suposiciones.	70
3.6.7.	Determinación de valores óptimos para ciclos ORC	71
3.6.8.	Generación de mezclas isoentrópicas para PC-SAFT	72
3.6.8.1.	Comportamiento función ψ para mezclas PC-SAFT	72
3.6.9.	Resultados	74

3.6.10. Criterios de concentración y temperaturas isentrópica.	81
4. Generación de Frío	82
4.1. Refrigeración por absorción	82
4.1.1. Balances de materia y energía: COP y f.	83
4.2. Nuevos solventes: Refrigeración por absorción en base a sistemas basados en líquido iónico (IL) y NH ₃	85
4.2.1. Equilibrio de fases sistema IL puro mediante ecuación SAFT	85
4.2.2. Parametrización $C_P^{g_i}$ mediante estados correspondientes para IL conocidos	86
4.3. Equilibrio de fases sistema IL+NH ₃ y simulación	90
4.3.1. Reproducción del equilibrio de fases para ecuación cúbica	90
4.3.2. Reproducción del equilibrio de fases para PC-SAFT	91
4.3.2.1. Optimización k_{ij} en base a solubilidad de amoníaco + [bmim][PF ₆] para PC-SAFT.	91
4.3.3. Suposiciones y resultados del ciclo de refrigeración por absorción.	93
4.3.3.1. Evaluación y comparación de absorbentes ecuación cúbica.	93
4.3.3.2. Evaluación y comparación de absorbentes PC-SAFT	94
4.4. Métodos de estimación de propiedades de IL mediante PC-SAFT y contribución de grupos.	95
4.4.1. Correlación de propiedades para líquidos iónicos	95
4.4.2. Contribución de grupos para parámetros PC-SAFT Líquidos iónicos.	99
4.4.3. Funciones adaptadas para el método de Valderrama modificado para SAFT.	101
4.4.3.1. Capacidades Calóricas para líquidos iónicos	103
4.4.4. Predicción de parámetros y propiedades termofísicas de IL desconocidos.	104
5. Conclusiones	106
Referencias	108
Apéndice A: Relaciones de Legendre para función de Gibbs	113

Índice de figuras

2.1. Interpretación geométrica de la transformada de Legendre. (—): función original; (—●—): línea tangente isoclina.	10
3.1. Transferencia de calor de ciclo de Carnot limitada junto a la fuente de calor y el disipador de calor	34
3.2. Ciclo Rankine para generación de potencia	35
3.3. Diagrama T-S de un ciclo Rankine Orgánico compuesto por Pentano	35
3.4. Diagrama de direcciones de flujo del fluido de trabajo a través de un Hervidor	36
3.5. Perfiles de temperatura en el proceso de intercambio: (A) punto de saturación líquido (B) punto saturación vapor	37
3.6. Diagrama turbina-generador	38
3.7. Diagrama de direcciones de flujo del fluido de trabajo a través de un condensador	38
3.8. Clasificación fluidos de trabajo según pendiente de diagrama T-S; Línea isentrópica (A)→(B)	40
3.9. Clasificación de fluidos de trabajo tipo vdW. (—): función ψ_{func} para Fluidos vdW (—): C_P^{ig}/R para tres primeros miembros de serie de alcanos lineales. (●): punto triple.(◇): punto crítico. (○): punto mínimo para la función ψ	42
3.10. Distribución de valor de C_P^{ig}/R a $0.72T_c$ y valor de función ψ_{func} para hidrocarburos con vdW EoS	43
3.11. Cálculo de diagrama T-S y función ψ para butano utilizando PC-SAFT EoS (—): función ψ para butano; (—): C_P^{gi}/R Butano; (○): puntos estacionarios diagrama T-S (A) y (C); (○): punto mínimo para la función ψ (B)	45
3.12. Función ψ aplicada a distintos modelos EoS para un sistema esférico y no polar ($m=1, \omega=0$) (—): función ψ para PC-SAFT EoS; (●): función ψ para vdW EoS (Δ): función ψ para vdW-S EoS. (\square): función ψ para PR-EoS (○): función ψ para RKS.	46
3.13. Función ψ para octano distintas ecuaciones de estado (—): función ψ para PC-SAFT ; (—●—): C_P^{ig}/R para n-octano. (Δ): función ψ para vdW-S EoS. (\square): función ψ para PR-EoS (○): función ψ para RKS	47
3.14. ψ_{min} en función de número de segmentos “m”. (—): función ψ_{min} para PC-SAFT EoS	48
3.15. Temperatura reducida de ψ_{min} en función de número de segmentos “m”. (—): Temperatura reducida para ψ_{min} aplicada a PC-SAFT EoS	49

3.16. Clasificación de fluidos de trabajo en función de número de segmentos “m” PC-SAFT. (-○-): Serie homóloga Fluorocarbonos. (-○-): Serie homóloga bencenos ;(-○-): Serie homóloga n-alcános	50
3.17. Evolución de Isopleta a partir de equilibrio de fases (○): estados en condición de rocío (○): estados en condición de burbuja;(-): línea crítica; (-●-): presión de rocío(-●-): presión de burbuja (···): presiones de vapor	54
3.18. Evolución función ψ en mezclas en conjunto C_p^{gi} de mezcla para sistema (1) metano + (2) propano	58
3.19. Diagrama T-S y función ψ de mezcla (1) metano + (2) propano a concentración isoentrópica	59
3.20. Función ψ y C_p^{gi} de mezcla en todo el rango de temperatura y composición	60
3.21. Diagrama T-S de los sistemas [A] metano y [B] n-decano utilizando ecuación de vdW . . .	62
3.22. Diagrama T-S sistema (1) metano + (2) n-decano a concentración isentrópica $x_1^*=0.8503$	63
3.23. Comportamiento isoentrópico sistema (1) Metano + (2) n-alcano $k_{ij}=0$	64
3.24. Evolución de la Isoentropía en función del cambio de concentración de componentes seco/húmedo. ($k_{ij} = 0$)	65
3.25. Concentración isoentrópica para (1) metano + (2) n-alcano	68
3.26. Concentración isoentrópica para (1) metano + (2) n-OH	68
3.27. Concentración isoentrópica para (1) metano + (2) $C_nF_{(2n+2)}$	69
3.28. Isoentropía con ecuación de estado PR y vdW para sistema [a] (1) metano + (2) n-alcano y [b] (1) etano + (2) n-alcano	70
3.29. Diagrama T-S del sistema pentano-etano a concentración isoentrópica $x_1^*=0.581$	71
3.30. Función ψ y C_p^{gi} sistema (1) metano + (2) butano mediante PC-SAFT a diferentes valores de x_1	73
3.31. Existencia de isoentropía corroborada en proyección 3D del sistema (1) metano + (2) butano PC-SAFT EoS	74
3.32. Efecto de función ψ_{mix} y C_p^{gi} en diagrama T-S del sistema (1) metano + (2) butano . . .	75
3.33. Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) metano + (2) n-alcano mediante PC-SAFT	76
3.34. Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) etano + (2) n-alcano mediante PC-SAFT	76
3.35. Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) propano + (2) n-alcano mediante PC-SAFT	77
3.36. Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) metano + (2) benceno (n=6), tolueno (n=7) y etilbenceno(n=8) mediante PC-SAFT	77
3.37. Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) etano + (2) benceno (n=6), tolueno (n=7) y etilbenceno(n=8) mediante PC-SAFT	78
3.38. Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) propano + (2) benceno (n=6), tolueno (n=7) y etilbenceno(n=8) mediante PC-SAFT	78
3.39. Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) CF_4 + (2) n-alcano mediante PC-SAFT	79
3.40. Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) CF_4 + (2) benceno (n=6), tolueno (n=7) y etilbenceno(n=8) mediante PC-SAFT	79

3.41. Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) C_3F_8 + (2) n-alcano mediante PC-SAFT	80
4.1. Ciclo de absorción convencional	83
4.2. Ejemplos de líquidos iónicos como absorbente	85
4.3. Densidad calculada mediante PC-SAFT del fluido [bmim][PF ₆]. (●): Datos experimentales de	86
4.4. Contribución ideal , residual y total de la capacidad calorífica para [bmim][PF ₆] modelado con	87
4.5. Cp de fase líquida [bmim][BF ₄] calculado mediante PC-SAFT	89
4.6. Diagrama de equilibrio PTx de mezcla (1) NH ₃ + (2) [bmim][BF ₄]; (-): línea de equilibrio	90
4.7. Diagrama de equilibrio PTx de mezcla NH ₃ + [bmim][PF ₆]; (-): línea de equilibrio calculado	91
4.8. Solubilidad sistema (1) amoníaco + (2) [bmim][PF ₆]; (-): línea de equilibrio calculado con	92
4.9. (●): optimización de parámetro de interacción k_{ij} para (1) amoníaco+ (2) [bmim][PF ₆] y su dependencia lineal con temperatura	93
4.10. Variables adimensionales en función de “m”	96
4.11. Envoltente de fase y presión de vapor para el sistema metano; (●): datos experimentales metano (DIPPR)	98
4.12. Envoltente de fase y presión de vapor para el sistema FREON-12; (●): datos experimentales FREON-12 (DIPPR)	99
4.13. (●): T_c , P_c , ω ajustado y calculado en base a parámetros moleculares de líquidos iónicos .	102
4.14. Algoritmo cálculo propiedades en base a método de contribución de grupos adaptado a PC-SAFT	102
4.15. Gráficas de comparación (●): valores de A,B y C ajustados en base a datos experimentales para 7 líquidos iónicos	104

Índice de tablas

2.1. Principales Transformadas de Legendre para energía de Helmholtz	15
2.2. correlaciones para función de cohesión $\alpha\{T_r\}$	16
2.3. Propiedades de hidrocarburos de estudio reportados por DIADEM ®	17
2.4. Valores de constantes de correlación alcoholes aplicados a ecuación 2.47 y 2.46	18
2.5. Parámetros moleculares para Amoniaco (1) y IL (2)	19
2.6. Grupos estructurales	19
2.7. Parámetros constantes método contribución de grupos para líquidos iónicos	20
2.8. Parámetros a_{ij} y b_{ij} para regla de mezclado	21
2.9. Parámetros interacción para Amoniaco (1) + IL (2)	21
2.10. Parámetros moleculares PC-SAFT para hidrocarburos	26
2.11. Parámetros moleculares PC-SAFT para líquidos iónicos	27
2.12. Parámetros de interacción de mezcla binaria de hidrocarburos para PC-SAFT	29
2.13. Parámetros moleculares para Amoniaco (1) y IL (2)	30
2.14. Tabla valores correlaciones $C_P^{g_i}$	31
2.15. Datos de C_P IL encontrados en literatura	32
3.1. Comportamiento de pendiente y clasificación de fluido	44
3.2. Correlación para distintos grupos funcionales	44
3.3. Valores de constantes de correlación alcoholes aplicados a ecuación 2.47 y 2.46	66
3.4. Valores de constantes de correlación fluorocarbonos	67
3.5. Valores óptimos para ORC	72
3.6. Valores óptimos para ORC	74
4.1. Capacidades caloríficas de [bmim][BF ₄]	88
4.2. Constantes de correlación óptimos	89
4.3. Condiciones para sistema $T_{ev}/T_{cond}/T_{abs}/T_{gen}/10/30/40/100$	94
4.4. Resultados evaluación ARC mediante PC-SAFT para el sistema NH ₃ + IL	95
4.5. Parámetros moleculares PC-SAFT para líquidos iónicos	97
4.6. Parámetros críticos para metano	97
4.7. Parámetros moleculares PC-SAFT obtenidos de ecuaciones 4.18 y 4.17	97
4.8. Parámetros críticos para IL calculados con método CG y con eq. 4.10	100
4.9. Constantes para correlación de IL utilizando método adaptado a PC-SAFT	101
4.10. Estimación de parámetros PC-SAFT y constantes de $C_P^{g_i}$	105



Nomenclatura

Caracteres alfabéticos

\tilde{A} Energía de Helmholtz (kJ/mol)

a parámetro cohesión

\tilde{a} Energía de Helmholtz molecular

$\tilde{a}^{asoc.}$ Aporte de asociación de monómeros de Energía de Helmholtz molecular

\tilde{a}^{cadena} Aporte de cadena de Energía de Helmholtz molecular

\tilde{a}^{ideal} Aporte ideal de Energía de Helmholtz molecular

\tilde{a}^{mono} Aporte del monómero de Energía de Helmholtz molecular

σ Diametro segmento (\AA)

g^{hs} Función de distribución radial cadena rígida

C_p^{gi} Capacidad calorífica de gas ideal (J/mol K)

$\epsilon^{A_i B_j}$ Energía de interacción entre un sitio A y B por molecula (J)

f Razón másica refrigerante

ϵ Profundidad del potencial (J)

\bar{G} Energía libre de gibbs molar parcial (kJ/mol)

\tilde{G} Energía libre de gibbs (kJ/mol)

$\Delta^{A_i B_j}$ Fuerza de interacción entre un sitio A y B

\tilde{H} Entalpía (kJ/mol)

m Número de segmentos por cadena

$k^{A_i B_j}$ Volumen de interacción entre un sitio A y B

$\dot{m}_{FC,in}$ Flujo másico fluido caliente a enfriar en la entrada (kg/s)

$\dot{m}_{FC,out}$ Flujo másico fluido caliente a enfriar en la salida (kg/s)

$\dot{m}_{FF,in}$ Flujo másico fluido frío a calentar en la entrada (kg/s)

$\dot{m}_{FF,out}$ Flujo másico fluido frío a calentar en la salida (kg/s)

\dot{Q}_{cond} Flujo de calor intercambiado en el condensador (kW)

\dot{m}_{WF} Flujo másico fluido de trabajo (kg/s)

n número moles (mol)

P Presión (bar)

P_C Presión crítica (bar)

Q Calor (kW)

\dot{Q}_{herv} Flujo de calor intercambiado en el hervidor (kW)

\dot{Q}_{abs} Flujo de calor intercambiado en el absorbedor (kW)

\dot{Q}_S Flujo de calor intercambiado sobrecalentador (kW)

\dot{Q}_{evap} Flujo de calor intercambiado en el evaporador (kW)

ARC Ciclo de refrigeración por absorción

IL Líquido iónico

ORC Ciclo Orgánico Rankine

\tilde{S} Entropía (kJ/mol K)

T temperatura (K)

T_C temperatura crítica (K)

\tilde{U} Energía interna (kJ/mol)

b Co volumen (cm^3)

R Constante gas ideal ($cm^3bar/mol K$)

\tilde{v} volumen (cm^3)

W Trabajo (kW)

X composición másica

x composición molar

Símbolos griegos

η eficiencia

μ Potencial químico (kJ/mol)

ρ_i Densidad (mol/m³)

ω Factor acéntrico



Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se presentan los primeros lineamientos que motivan el estudio y desarrollo de tecnologías basadas en la búsqueda de nuevos fluidos de trabajo, aplicados tanto para ciclos de generación de energía como para ciclos de generación de frío, donde se presentan las hipótesis formuladas y objetivos de esta investigación.

1.1. Introducción a la generación de energía

Los desafíos que enfrenta el sector energético nacional en el Chile contemporáneo son relevantes. Estamos frente a retos múltiples y complejos que exigen soluciones eficientes y sostenibles.

¿Cuáles son algunos de estos desafíos?: el crecimiento sostenido en la demanda de energía para sostener el desarrollo económico, la fuerte dependencia energética nacional en insumos extranjeros, los compromisos de un desarrollo nacional ambientalmente sostenible en un entorno de cambio climático y la necesidad de expansión del sistema eléctrico, entre otros. Frente a todos estos desafíos, la incorporación de políticas de eficiencia energética surgen como una solución factible y sustentable para Chile. Y es en este contexto que el Plan de Acción de Eficiencia Energética busca establecer los pilares sobre los que se debe asentar una estrategia país para el uso de la energía. Es necesario consignar que el consumo de energía entre los años 1991 y 2011 aumentó un 122% [1] y que, aún en esta condición, Chile está lejos del nivel de consumo que tienen países desarrollados. Si Chile planea alcanzar el desarrollo en las próximas décadas, deberá hacerlo en un marco de crecimiento económico sostenido y, por tanto, requerirá de mayor energía para materializarlo. Es así que se debe hacer frente a esta realidad con un suministro de energía seguro y confiable para los siguientes años.

Al igual que en Chile, a medida que los niveles de vida aumentan en el mundo, la demanda de energía también aumenta, alcanzando niveles sin precedentes. La Agencia Internacional de Energía (AIE[2]) ha previsto que la demanda de energía y de electricidad en el mundo se incrementará en un 1,7% a un 2,4% por año, respectivamente, en el período de 2000 a 2030. Sin embargo, la evolución de los

recursos energéticos se ha visto obstaculizada por las preocupaciones públicas sobre la protección del medio ambiente y la calidad de vida que dio lugar a una escasez a nivel mundial de la capacidad del servicio actual [3]. Bajo estas restricciones, en muchas situaciones en el mundo industrial y en el campo de generación de energía puede ser conveniente, o incluso necesario, recuperar calor de una fuente de calor de temperatura variable o utilizar nuevos tipos de fuentes de calor. Como resultado, varios tipos de fuentes de calor de baja calidad están disponibles, incluidos el calor residual industrial, la energía solar, la energía geotérmica, la energía de biomasa y el océano, etc. Debido a lo mencionado anteriormente, la recuperación y utilización del calor residual de grado bajo y medio (es decir, temperatura) se ha identificado como una vía principal hacia un futuro energético de alta eficiencia, bajo en carbono y sostenible. Dado que los ciclos convencionales de potencia de vapor no pueden ofrecer un mejor rendimiento para recuperar el calor residual de baja calidad, se propone el ciclo de Rankine orgánico (ORC) para recuperar el calor residual de baja calidad [4]. Los ORCs pueden usar diferentes fluidos de trabajo para utilizar fuentes de calor de bajo a medio grado para producir trabajo útil. Como ha sido establecido por Liu et al. [5], los fluidos de trabajo de ORC pueden clasificarse como húmedos, isoentrópico o secos, esta clasificación se basa en la pendiente de la entropía de la fase vapor en un diagrama T-S.

Algunos ejemplos de fluidos de trabajo con comportamiento húmedo se observan típicamente en agua, metano, dióxido de carbono, amoníaco y alcanoles lineales de bajo peso molecular [6], el comportamiento isoentrópico se encuentra en refrigerantes como R-134a, R-12, R-11 [7] y el comportamiento en seco pueden ser tolueno, pentano, hexano y R-114. Teniendo en cuenta la geometría del diagrama T-S, los fluidos de trabajo secos e isoentrópicos son mejores candidatos que los fluidos húmedos en aplicaciones ORC, ya que es más probable que estén en condiciones de sobrecalentamiento después de la expansión adiabática eliminando (a): el riesgo de superficie de la pala de turbina erosión inducida por choque de gotitas líquidas y (b): la necesidad de sobrecalentamiento para evitar la condensación en la turbina [6]. En trabajos recientes, Hung et al. [7] han encontrado que los fluidos isoentrópico pueden mostrar un mejor rendimiento general en la conversión energía que los fluidos secos, como se desprende del hecho de que estos últimos presentan áreas menores de integración en los puntos operacionales de un diagrama T-S. Aunque el uso de fluidos puros no se ha estudiado unívocamente en ciclos de ORC, el uso de mezclas no azeotrópicas, como fluidos de trabajo en ciclos de Rankine han sido propuestos [8, 9], solo con el objetivo de reducir las irreversibilidades térmicas en el proceso intercambio de calor, particularmente entre la fuente de calor y la energía del fluido de trabajo que se evapora. En un trabajo realizado el año 2012, Garrido et al. [10] demostraron que es posible realizar una clasificación de fluidos de trabajo puros basados en una teoría del desplazamiento [11] y desarrollos teóricos para obtener las expresiones de pendiente y curvatura del diagrama T-S. Donde el principal desafío es que aún este desarrollo no ha sido extendido a mezclas y tampoco se ha realizado un estudio fenomenológico de este diagrama, con el fin de demostrar que es posible obtener una caracterización del diagrama de T-S en mezclas de fluidos de trabajo y así obtener concentraciones exactas y específicas de mezclas isoentrópicas, aplicando la teoría del desplazamiento para caracterizar la curvatura y pendiente del diagrama T-S. Bajo este escenario, tampoco se ha extendido el trabajo de búsqueda de mezclas isoentrópicas basada en ecuaciones de estado moleculares como por ejemplo PC-SAFT.

1.2. Introducción a la generación de frío y líquidos iónicos

Desde comienzos del siglo pasado, la temperatura global promedio del mundo ha aumentado[12], el consumo de energía para iluminación y acondicionamiento ambiental en los edificios se incrementado con el desarrollo de la economía mundial, llegando a representar el 30 % de la energía total utilizada [13]. Así la energía solar integrada con los edificios ha sido pensada para ser un medio eficaz para reducir el consumo energético. La energía solar puede proporcionar calefacción, refrigeración, agua caliente, e incluso electricidad y e iluminación de los edificios.

Habiendo comprendido la grave amenaza del impacto de la emisión de gases invernadero en el clima global, la comunidad internacional ha emprendido iniciativas que propenden a mitigar el proceso de calentamiento global planetario. Uno de esos esfuerzos es el Protocolo de Kyoto, un acuerdo jurídicamente vinculante en virtud del cual los países industrializados se han comprometido a reducir sus emisiones colectivas de gases de efecto invernadero en un 5.2 %, en comparación con el año 1990.

La industria de la refrigeración es una de las más afectadas por el efecto del protocolo de Kyoto. En los países industrializados, es servicio de refrigeración y de aire acondicionado constituye uno de los mayores grupos de fabricación industrial, y pese a las diferencias significativas en el consumo per cápita, hay una creciente tendencia hacia un mayor consumo de estos servicios debido al cambio climático, con el consiguiente aumento en los impactos ambientales y un impacto significativo son las emisiones de gases de efecto invernadero.

Las fuentes de emisiones de gases de efecto invernadero de este tipo de industria, incluyen las emisiones de CO₂, por quema o combustión de combustibles fósiles, de la energía utilizada en los procesos de fabricación y las emisiones de los refrigerantes de los equipos de refrigeración y aire acondicionado. La mayor parte de los procesos industriales de generación de frío utilizan una gran cantidad de energía térmica por la quema de combustibles fósiles para producir vapor o calor para este fin. Después del proceso, el calor se elimina a los alrededores como residuo. Este calor residual se puede convertir en frío útil mediante un sistema de refrigeración operado por el calor, tal como un ciclo de refrigeración por absorción (ARC). El uso de sistemas de refrigeración operando con calor puede ayudar a reducir problemas relacionados con el medio ambiente, como el efecto invernadero, reduciendo así las emisiones de CO₂ procedentes de la quema de combustibles fósiles en centrales termoeléctricas en servicio, por lo que estas tecnologías de refrigeración estarían contribuyendo a una forma “medioambientalmente amigable” de generar frío, utilizándose comúnmente los sistemas LiBr + agua y amoníaco + agua [14].

Yokozeki [15] en el año 2005, propone un ciclo de refrigeración por absorción basado en líquidos iónicos, con la idea de reemplazar el agua como absorbente por líquidos iónicos en un sistema agua + amoníaco, esto con el fin de eliminar la zona de rectificación que posee el ciclo convencional de refrigeración compuesta esta mezcla, debido a que la separación del absorbente/refrigerante no es completa, aumentando el interés del uso de líquidos iónicos en estos ciclos.

Los líquidos iónicos son sales orgánicas con iones reconocibles y actúan como sales fluidas o fundidas en amplios rangos de temperatura. Corresponden a sistemas condensados fluidos de interfaz estable conformados exclusiva o casi exclusivamente de iones. Por lo tanto, exhiben conductividad iónica y la baja presión de vapor es una característica fundamental de su comportamiento. Durante las últimas dos décadas, el uso del término "líquidos iónicos" generalmente se ha limitado a los líquidos que, como se define anteriormente, tienen puntos de fusión o temperaturas de transición vítrea por debajo de 100° C. Por lo general los líquidos iónicos son sales orgánicas o mezclas eutécticas de una sal orgánica y sal inorgánica.

En contraste, las soluciones acuosas de sales solubles no están clasificados como líquidos iónicos, ya que no consisten exclusivamente de iones de iones.

Desde fines de la década de los 90, los líquidos iónicos son especies químicas de carácter neotérico que han atraído la atención de los químicos y científicos de materiales alrededor del mundo por diversas razones:

- son compuestos que han abierto nuevas posibilidades en la química de los sistemas iónicos, los que normalmente se encuentran en fase sólida. Antes de 1998 hubo relativamente pocos estudios de investigación en la química de los sistemas iónicos a temperaturas bajo los 100°C, dada la poca evidencia experimental respecto de que un líquido fuera completamente iónico en comparación a las especies de carácter molecular.

- a diferencia de disolventes orgánicos moleculares, los líquidos iónicos tienen presión de vapor insignificante y, por lo tanto, su evaporación en condiciones normales es completamente despreciable.

- tienen ventajas y posibilidades de miscibilidad y fluidez más amplias que los disolventes líquidos moleculares. Por ejemplo, algunos líquidos iónicos son hidrófilos, mientras que otros son hidrófobos

las propiedades físicas, químicas y biológicas de los líquidos iónicos pueden ser "hechas a medida" para aplicaciones específicas a través de la selección adecuada de los aniones o cationes que los componen. También tienen propiedades conmutables que se logran mediante la mezcla de dos o más especies capaces de intercambiar pares iónicos.

La idea desarrollada por Yokozeki [14, 15, 16, 17], sólo considera el cálculo del equilibrio de fase basado en la ecuación RKS. Chen [18] en el año 2012 caracteriza mediante una ecuación molecular, específicamente PC-SAFT, líquidos iónicos puros y la mezcla de CO₂ + líquido iónico. El uso de una ecuación molecular no ha sido aplicada en sistemas de refrigeración por absorción, por lo que aplicar parámetros moleculares, puede ayudar a entender fenomenológicamente el comportamiento del líquido iónico con el amoníaco y, además encontrar comportamientos en común de estos líquidos iónicos, los cuales pueden ser aplicados en estos ciclos.

Según lo estipulado por Yokozeki[16], para realizar la simulación del ciclo de refrigeración por absorción, no sólo se requieren los parámetros de equilibrio de fase, que son aportados mediante los parámetros moleculares de la ecuación de estado utilizando PC-SAFT o las propiedades críticas en una ecuación cúbica, sino que también se requiere la capacidad calorífica del líquido iónico para evaluar el COP, donde solo existen datos para un número reducido de líquidos iónicos. La oportunidad que se tiene, es predecir las capacidades caloríficas mediante el uso contribución de grupos y estados correspondientes de líquidos iónicos bien caracterizados.

El método más común para predecir las propiedades de los líquidos iónicos, es un método de contribución de grupos propuesto por Valderrama et al. [19, 20]. Inicialmente propusieron un método de contribución grupal desarrollado en base a los conceptos conocidos de Lydersen y de Joback y Reid[20] para predecir las propiedades críticas de 50 líquidos iónicos. El método no requiere ningún dato adicional además del conocimiento de la estructura de la molécula y su masa molar. Su última revisión se realizó en 2013[21] y se consideran un total de 1130 líquidos iónicos. En este trabajo, se desarrollará una extensión método de contribución de grupo basado en la masa molar del anión, catión y número de carbonos del líquido iónico, para predecir los parámetros moleculares utilizando PC-SAFT y un método de predicción de C_p^{gi} considerando la ecuación de estados correspondientes, con el fin de poder parametrizar cualquier líquido iónico y aplicarlo a una simulación ciclo de refrigeración por absorción.

1.3. Hipótesis

- Encontrar las condiciones termodinámicas (temperatura, presión, adición y/o inhibición de solventes) para determinar transiciones de seco a húmedo sobre fluidos de trabajo, podría ser llevada a cabo utilizando una formulación matemática compatible con modelos de ecuaciones de estado.
- Modificaciones sobre un ciclo de refrigeración por adsorción pueden ser llevadas a cabo con un modelo de ecuación de estado, con la finalidad de optimizar su COP, y como estos podrían compararse sobre la base de un sistema Kalina.
- Es posible generar un método de contribución de grupo aplicado a diversas familias de líquidos iónicos basado en el modelo PC-SAFT y en una teoría de estados correspondientes.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

- Generar protocolos teóricos de modelado termodinámico que, basado en la topología del comportamiento de las fases fluidas de las mezclas, en las características de sus propiedades termofísicas en solución y en las propiedades que eventualmente puedan conferir a nuevos fluidos de trabajo, permita controlar y mejorar el desempeño de las innovaciones más tradicionales a ciclos de producción de potencia y frío.

1.4.2. Objetivos específicos

1. Realizar un estudio riguroso, cualitativo y fenomenológico de la geometría del diagrama T-S para obtener mezclas isoentrópicas, en base a las características del comportamiento del diagrama T-S de hidrocarburos para ecuaciones de estado tipo vdW y SAFT
2. Determinar las propiedades termofísicas del equilibrio de fases, para fluidos de trabajo en condiciones isoentrópicas de mezclas binarias de hidrocarburos utilizando ecuaciones de estado tipo vdW y SAFT.
3. Determinar valores de variables de concentración y temperatura para conseguir condiciones de isoentropía de mezclas para distintos grupos funcionales. Evaluar factibilidad y variables del proceso para fluidos de trabajo en condición de isoentropía.
4. Calcular mediante ecuaciones cúbicas y PC-SAFT el equilibrio de fases del sistema amoníaco + líquido iónico, aplicado para distintos líquidos iónicos y evaluar las variables del proceso en un ciclo "ARC". Optimizar los parámetros PC-SAFT asociativos entre un líquido iónico conocido [bmim][PF₆] + amoníaco y aplicarlo a otros líquidos iónicos para evaluar el ciclo "ARC".
5. Realizar una modificación del método de contribución de grupos, aplicable en PC-SAFT para líquidos iónicos, basado en correlaciones de propiedades críticas y parámetros moleculares, con el fin de predecir propiedades termofísicas como $C_P^{g_i}$, basado en la ley de los estados correspondientes.

Capítulo 2

Teoría: Ecuaciones de estado y propiedades termodinámicas

Este capítulo presenta una descripción general de las ecuaciones de estado que se utilizan para realizar la predicción del equilibrio de fases, comenzando con el fundamento de la transformación al espacio Helmholtz, luego se introduce a ecuaciones cúbicas tipo van der Waals y se presenta la base estructural de las ecuaciones de estado tipo molecular SAFT con especial énfasis en PC-SAFT, para el cálculo de propiedades termofísicas tanto para fluidos puros como para mezclas binarias

2.1. Introducción

En los ciclos de generación de frío y energía, las ecuaciones de estado son una importante herramienta para analizar y correlacionar propiedades físicas, permitiendo predecir cuantitativamente densidades, equilibrio de fases, propiedades energéticas y el comportamiento interfacial, aplicables para la evaluación de los puntos operacionales en un ciclo. Una ecuación de estado corresponde a una relación entre dos o más propiedades termodinámicas en un sistema en equilibrio.

La primera ecuación de estado capaz de describir cualitativamente el comportamiento de fluidos fue la propuesta por van der Waals en el año 1873, donde describía las propiedades macroscópicas de un fluido en términos de las propiedades microscópicas de las moléculas a un nivel elemental.

Las ecuaciones de estado existentes en la literatura se pueden clasificar en dos grandes grupos: las ecuaciones macroscópicas (o semi-empíricas) y las aproximaciones teóricas de base molecular. Las ecuaciones macroscópicas tienen como punto de partida la teoría de van der Waals, considerando ciertas modificaciones para tratar de mejorar las predicciones del comportamiento de sistemas reales y son ecuaciones fenomenológicas que contienen un determinado número de parámetros ajustables, de carácter correlativo.

Existen varias ecuaciones macroscópicas que se utilizan en la industria química, las más usadas son las ecuaciones Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (RKS) y Peng- Robinson(PR). Todas ellas se basan en modificaciones sobre el término atractivo de la ecuación de van der Waals. Si bien las modificaciones realizadas con el factor acéntrico mejoran considerablemente las predicciones de la presión de vapor, persisten dificultades para el cálculo de la densidad de líquido, e incluso del vapor, con estos modelos.

Sin embargo, factores moleculares que influyen el comportamiento de los fluidos reales con naturaleza electrostática (puentes de hidrógeno, interacciones polares, dipolares, etc) y diferente flexibilidad de sus cadenas moleculares no aparecen detalladamente descritos en la derivación de los modelos cúbicos. Debido a estos problemas, las ecuaciones de estado moleculares parten de un planteamiento completamente diferente, ya que se basan en una visión microscópica más detallada del sistema y en el conocimiento de las fuerzas de interacción que se ejercen las moléculas entre sí. Estas fuerzas dependen de parámetros con significado físico, como tamaño molecular y energía de dispersión. Mediante las técnicas de la mecánica estadística y los avances de la simulación molecular ha sido posible resolver el modelo propuesto y obtener una ecuación de estado ad hoc con lo observable experimentalmente. La ventaja fundamental de este procedimiento es que permiten incorporar todo el detalle de los efectos moleculares (tamaño molecular, energía de dispersión, fuerzas de asociación, momentos dipolares, etc.) que determinan el comportamiento macroscópico del sistema.

2.2. Condiciones del equilibrio de fase

Antes de presentar las bases del modelo utilizado para la determinación de las propiedades termodinámicas en el equilibrio de fases y aplicarlo a cualquier tipo de ciclo termodinámico, es necesario establecer las condiciones que rigen dicho estado. En un sistema cerrado, la termodinámica entrega la siguiente relación, que corresponde a la ecuación fundamental de una masa fija de un material puro, caracterizado por una concentración constante:

$$d\tilde{U} = Td\tilde{S} - Pd\tilde{v} \quad (2.1)$$

que implica que la variación de la energía interna de un sistema cerrado es función de la variación de entropía del sistema y de la variación de volumen molar, sabiendo que las funciones termodinámicas son continuas, diferenciables y dichas derivadas son continuas también.

Para formar una mezcla de una concentración determinada, deben combinarse masas definidas de fluidos puros, lo que añade a las fronteras de un sistema cerrado la capacidad de transferir masa. Como se sigue de la interpretación molecular, la energía interna U es una manifestación de la energía mecánica asociada a las moléculas constituyentes de la masa de un material. De esta forma, el agregado de masa a un sistema también modifica la energía interna, de la misma forma que lo hace la capacidad de transferir calor o trabajo mecánico. De la ecuación para $d\tilde{U}$ se sigue que, en el caso de un sistema abierto

$$\tilde{U} = \tilde{U}(S, V, \underline{n})$$

donde \underline{n} corresponde al número de moles de cada especie que componen la mezcla. Como la energía interna depende de una variable más, la expresión $d\tilde{U}$ también tendrá otro componente. Para la derivada con respecto al número de moles, se introduce la siguiente notación

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} \quad (2.2)$$

donde μ_i corresponde al potencial químico del componente i , que se define como la variación de energía interna observada al agregar una cantidad diferencial de moles de la i -ésima especie, en un proceso a entropía o volumen constante. Es así que la ecuación fundamental de un sistema abierto es

$$d\tilde{U} = Td\tilde{S} - Pd\tilde{v} + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dn_i \quad (2.3)$$

Se puede aplicar *Transformadas de Legendre (Punto 2.2.1)* para obtener nuevas relaciones de funciones termodinámicas, lo que permite obtener las siguientes expresiones:

$$d\tilde{A} = -Pd\tilde{v} - \tilde{S}dT + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dn_i \quad (2.4)$$

$$d\tilde{G} = \tilde{v}dP - \tilde{S}dT + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dn_i \quad (2.5)$$

dónde \tilde{A} corresponde a la función de estado termodinámico denominada energía libre de Helmholtz, que mide el trabajo obtenible en un sistema cerrado y \tilde{G} corresponde a otra función de estado denominada energía libre de Gibbs, que da la condición de equilibrio y espontaneidad para una reacción química. La ecuación (2.4) se puede expandir sabiendo que los términos de presión y de entropía pueden ser expresados en función de la energía de Helmholtz, dando origen a lo siguiente

$$d\tilde{A} = \left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial \tilde{v}} \right) d\tilde{v} + \left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} dT + \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial n_i} \right)_{T,\tilde{v}} dn_i \quad (2.6)$$

Los términos de presión, entropía y potencial químico se definirán de la siguiente manera desde ahora:

$$P = -\tilde{A}_{\tilde{v}} \quad (2.7)$$

$$\tilde{S} = -\tilde{A}_T \quad (2.8)$$

$$\mu_i = -\tilde{A}_{n_i} \quad (2.9)$$

donde el término $\tilde{A}_{\tilde{v}}$ corresponde a la derivada de la energía de Helmholtz con respecto al volumen molar del sistema, es decir $\partial \tilde{A} / \partial \tilde{v}$, \tilde{A}_T con respecto a la temperatura y \tilde{A}_{n_i} con respecto al número de moles. La condición necesaria del equilibrio de fases sin restricción de interfase, corresponde a la anulación de los gradientes de temperatura, presión y potenciales químicos de las fases. Para el caso de un equilibrio bifásico (fase α y fase β) para un compuesto puro se tiene el siguiente grupo de igualdades:

$$T^\alpha = T^\beta \quad (2.10)$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad (2.11)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.12)$$

Estas condiciones se reducen cuando se considera el estado de equilibrio, por ejemplo en el caso isotérmico se elimina la primera ecuación, mientras que en el caso de equilibrio isobárico se elimina la segunda ecuación, por lo tanto es necesario dejar el sistema de ecuaciones de equilibrio presentado en las ecuaciones 2.10, 2.11 y 2.12 en función de la energía de Helmholtz. Para el caso isotérmico, la segunda igualdad del sistema se puede reemplazar por la relación presentada en la ecuación (2.7), mientras que para la tercera igualdad es necesario recurrir a una de las identidades termodinámicas que relaciona la energía de Helmholtz con la energía de Gibbs, para representar el potencial químico, la cual tiene la siguiente forma:

$$\tilde{G} = \tilde{A} + P\tilde{v} \quad (2.13)$$

De esta manera se pueden reescribir las condiciones de equilibrio desde el enfoque de energía libre de Helmholtz para el caso isotérmico, las cuales deberán resolverse simultáneamente para así poder encontrar el equilibrio de fases deseado. Para el caso de una mezcla binaria, es necesario establecer las condiciones de presión y de potencial químico para el equilibrio termodinámico, que consisten en igualar la presión según la ecuación (2.7) e igualar el potencial químico de cada componente en ambas fases:

$$-\tilde{A}_{\tilde{v}}^{\alpha} = -\tilde{A}_{\tilde{v}}^{\beta} \quad (2.14)$$

$$(\tilde{A} - \tilde{v}\tilde{A}_{\tilde{v}} + x_2\tilde{A}_x)^{\alpha} = (\tilde{A} - \tilde{v}\tilde{A}_{\tilde{v}} + x_2\tilde{A}_x)^{\beta} \quad (2.15)$$

$$(\tilde{A} - \tilde{v}\tilde{A}_{\tilde{v}} - x_1\tilde{A}_x)^{\alpha} = (\tilde{A} - \tilde{v}\tilde{A}_{\tilde{v}} - x_1\tilde{A}_x)^{\beta} \quad (2.16)$$

Dónde la primera expresión corresponde al equilibrio mecánico, mientras que la segunda y tercera corresponden a la restricción del potencial químico (forma de una función de mezclado). El desarrollo completo para la obtención de propiedades termofísicas en mezclas como \tilde{H} , C_P se presentan en el siguiente punto.

2.2.1. Transformada de Legendre

Se sigue de la teoría de las ecuaciones diferenciales que cualquier función puede ser construida matemáticamente cuando conocemos su pendiente puntual, lo que es posible en base al conocimiento de las rectas tangentes locales de una función, y cuando además se conocen los interceptos de esas rectas de tangencia[22]. A este tipo de curvas se les denomina típicamente “familia de isoclinas” en la teoría de ecuaciones diferenciales ordinarias. La interpretación geométrica de esta afirmación se muestra en la figura 2.1,

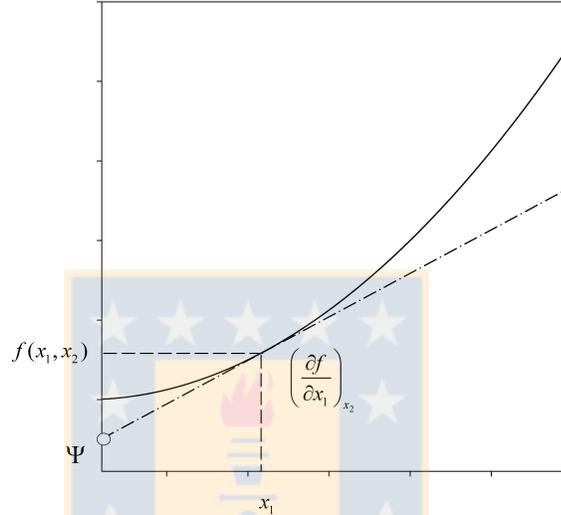


Figura 2.1: Interpretación geométrica de la transformada de Legendre. (—): función original; (—•—): línea tangente isoclina.

Fuente: Elaboración propia.

Al conocer el intercepto Ψ y la derivada parcial $\partial f/\partial x_1$, es perfectamente posible trazar el grupo de isoclinas tangentes a la función, y de allí obtener inequívocamente su geometría. En una interpretación distinta, es atractivo saber qué tipo de función es el intercepto. De la figura 2.1 se deduce:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} = \frac{f - \Psi}{x_1} = \vartheta_1 \quad (2.17)$$

$$f^{(1)} = \Psi = f - x_1 \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} = f - x_1 \vartheta_1$$

La ecuación 2.17 define un operador de intercepto que se conoce como transformada de Legendre de 1° orden de la función f . Tomando la diferencial sobre la función del intercepto se obtiene:

$$\begin{aligned} d\Psi &= df - x_1 d\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} - \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1} dx_2 - x_1 d\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} - \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_2} d - x_1 d \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2}$$

de esta última relación se deduce que Ψ es una nueva función transformada dependiente de las variables x_2 y la parcial $\partial f/\partial x_1$. Es así que podemos expresar el operador intercepto de forma general como:

$$\Psi = \Psi \left(x_2, \left[\frac{\partial f}{\partial x_1} \right]_{x_2} \right) \quad (2.19)$$

La transformada de Legendre es una herramienta matemática de gran importancia en la transformación de coordenadas en la Física, particularmente en la teoría Hamiltoniana. En termodinámica, nos permitirá obtener naturalmente el conjunto de funciones clásicas o potenciales termodinámicos asociados a la ecuación fundamental de energía interna, o bien relaciones matemáticas que permiten conectar funcionalmente diferentes tipos de espacio termodinámico.

La ecuación 2.19 nos entrega una nueva dependencia de parámetros, que por aplicación recurrente nos permite la obtención de transformadas superiores de la función original f . La k -ésima transformada de Legendre para la función original f está dada por la definición:

$$f^{(k)} = f^{(0)} - \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} = f^{(0)} - \sum_{i=1}^k x_i \vartheta_i \quad (2.20)$$

La aplicación sistemática de las ecuaciones 2.17 y 2.20 permite generar todo el conjunto conocido de ecuaciones fundamentales de la termodinámica a partir de

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (2.21)$$

La ecuación 2.21 corresponde a la ecuación fundamental de energía interna para un sistema abierto, donde observamos la siguiente dependencia,

$$U = U(S, v, \underline{n}) \quad (2.22)$$

Obviamente, la definición en la ecuación 2.20 establece una conectividad directa con la ecuación fundamental en la ecuación 2.22, donde reconocemos que la primera transformada de Legendre para la energía interna permite obtener el modelo termodinámico de la función de Helmholtz. Por un lado, esta función corresponde al mecanismo en el cual desarrollamos matemáticamente toda esta investigación y, por otro lado, mediante transformadas superiores de Legendre [23] podemos también obtener identidades derivativas que permiten extraer propiedades de modelos de ecuación de estado de alto grado de complejidad.

$$f^{(0)} = U = U(S, V, \underline{n}) \quad (2.23)$$

$$f^{(1)} = f^{(0)} - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \underline{n}} = U - TS = A(T, V, \underline{n})$$

que diferencialmente se puede escribir como,

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (2.24)$$

Una de las características de la función anterior es la dependencia que posee, ya que la mayoría de las ecuaciones de estado está expresada en las mismas variables naturales de la función de Helmholtz y, además, correlaciona de manera directa con colectivos de la dinámica molecular (NVT).

Derivando parcialmente la función de Helmholtz, se deduce:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \underline{n}} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \underline{n}} dV + \sum_{i=1}^C \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right) dn_i \quad (2.25)$$

y luego comparando la expresión anterior con la propiedad fundamental se obtiene:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \underline{n}} = S; \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \underline{n}} = P; \quad \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right) = \mu_i \quad (2.26)$$

Las ecuaciones en 2.26 reciben el nombre de “Ecuaciones de Estado de la fundamental en A”. Una segunda propiedad matemáticamente importante de las funciones diferenciables es la permutación del orden de diferenciación

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \right)_{x_2} \quad (2.27)$$

es decir, existe una relación de igualdad entre las segundas diferenciales parciales cruzadas, condición que es generalizable a toda función diferenciables de 2º orden. Aplicando esta propiedad a la ecuación fundamental A, se deduce:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \underline{n}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{n}} \quad (2.28)$$

La obtención de nuevas propiedades termodinámicas se efectúa al realizar un re-ordenamiento de las variables dado por la expresión 2.23, podemos obtener que las transformadas de Legendre de la energía de Helmholtz es:

$$f^{(0)} = A(T, V, \underline{n}) \quad (2.29)$$

$$f^{(1)} = f^{(0)} - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \underline{n}} \implies U = A - TA_T \quad (2.30)$$

$$f^{(2)} = f^{(0)} - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \underline{n}} - V \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right) \implies H = A - TA_T - VA_V \quad (2.31)$$

Sin tener una pérdida de generalidad en el procedimiento, la alternación de la temperatura y el volumen como variables naturales produce la siguiente transformación

$$f^{(0)} = A(T, V, \underline{n}) \quad (2.32)$$

$$f^{(1)} = f^{(0)} - V \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \underline{n}} \implies G = A - V A_V \quad (2.33)$$

Según las expresiones derivadas anteriormente y dada la dependencia que posee la energía de Helmholtz en variables naturales de modelos de ecuación de estado y simulación molecular, es considerada como una función generatriz en esta investigación para la obtención de propiedades termodinámicas y derivadas de orden superior para la función de energía de Gibbs.

2.2.2. Diferenciación sistemática transformada de Legendre

El punto de partida corresponde a la función $f^{(0)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$, la cual es una base utilizada para cambiar a nuevas alternativas de coordenadas sin perder ninguna información. La transformación más simple que se puede obtener de la función original corresponde a $f^{(1)}(\vartheta_1, x_2, \dots, x_n)$, a continuación se compara esta función con el diferencial $f^{(1)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$, con el objetivo de comparar los términos similares, a fin de sistematizar la diferenciación[23].

$$df^{(1)}(\vartheta_1, x_2, \dots, x_n) = \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vartheta_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} d\vartheta_1 + \sum_{i=2}^n \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{\vartheta_1, x_j \neq i} dx_i \quad (2.34)$$

Podemos notar que el diferencial total de $f^{(1)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$, es independiente del sistema coordinado, por lo cual su diferencial expande de la siguiente forma,

$$df^{(1)}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} dx_1 + \sum_{i=2}^n \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{\vartheta_1, x_j \neq i} dx_i \quad (2.35)$$

Las dos ecuaciones anteriores se comparan entre si para excluir términos comunes, en primera instancia es necesaria una expresión del diferencial total de la transformada, donde utilizando la definición en 2.17 y definiendo las derivadas parciales de la función original como:

$$f_{lm \dots p}^{(0)} = \frac{\partial^n f^{(0)}}{\partial x_l \partial x_m \dots \partial x_p} \quad (2.36)$$

$$d\vartheta_1 = d \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \quad (2.37)$$

$$= \left(f_{11}^{(0)} \right)_{x_2, \dots, x_n} dx_1 + \sum_{i=2}^n \left(f_{i1}^{(0)} \right)_{x_j \neq 1, i} dx_i$$

Sustituyendo la ecuación 2.37 en 2.34 y posteriormente relacionando con 2.35, se tiene que:

$$\begin{aligned} df^{(1)} &= \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \xi_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \left(f_{11}^{(0)} \right)_{x_2, \dots, x_n} dx_1 \\ &+ \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \xi_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \sum_{i=2}^n \left(f_{i1}^{(0)} \right)_{x_j \neq 1, i} dx_i \\ &+ \sum_{i=2}^n \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{\xi_1, x_j \neq i} dx_i \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$= \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} dx_1 + \sum_{i=2}^n \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{x_1, x_j \neq i} dx_i$$

Los términos similares para dx_1 están dados por:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \xi_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \left(f_{11}^{(0)} \right)_{x_2, \dots, x_n} &= \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \\ \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \xi_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} &= \left(f_{11}^{(0)} \right)_{x_2, \dots, x_n}^{-1} \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \end{aligned} \quad (2.39)$$

lo cual permite obtener un operador derivativo de la siguiente naturaleza,

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta_1} \Big|_{x_j \neq 1} = \frac{1}{f_{11}^{(0)}} \frac{\partial}{\partial x_1} \Big|_{x_j \neq 1} \quad (2.40)$$

La relación para dx_i es algo más sutil que la obtenida para su par dx_1 pues una simple inspección revela que los términos incluidos en las sumatorias corresponden a expresiones independientes de la transformación, por lo tanto cada término de la suma tendrá la misma expresión, lo cual lleva a su posterior simplificación.

De esta manera una expresión simplificada corresponde a:

$$\left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vartheta_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \left(f_{i1}^{(0)} \right)_{x_j \neq 1, i} + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{\vartheta_1, x_j \neq i} = \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{x_1, x_j \neq i} \quad \forall i = \overline{2, n} \quad (2.41)$$

Considerando las deducciones obtenidas de la expresión 2.40, podemos obtener de forma rigurosa la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{\vartheta_1, x_j \neq i, 1} &= \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{x_1, x_j \neq i, 1} - \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vartheta_1} \right)_{x_j \neq 1} \left(f_{i1}^{(0)} \right)_{x_j \neq 1, i} \\ &= \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{x_1, x_j \neq i} - \frac{\left(f_{i1}^{(0)} \right)_{x_j \neq 1, i}}{\left(f_{11}^{(0)} \right)_{x_j \neq 1}} \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_1} \right)_{x_j \neq 1} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Lo cual produce un nuevo operador derivativo que corresponde geoméricamente a un operador ortogonal restringido para la función transformada y permite la generación de las derivadas superiores. Simbólicamente, el operador expande como,

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \Big|_{\vartheta_1, x_j \neq i, 1} = \frac{\partial}{\partial x_i} \Big|_{x_1, x_j \neq i} - \frac{f_{1i}^{(0)}}{f_{11}^{(0)}} \frac{\partial}{\partial x_1} \Big|_{x_j \neq i} \quad (2.43)$$

La aplicación sistemática de las transformaciones en las ecuaciones 2.39 a 2.43 permite obtener el conjunto completo de derivadas de funciones termodinámicas, en particular para el uso de la energía de Helmholtz como modelo termodinámico para las propiedades de un fluido, que se resumen en la siguiente tabla resumen.

Tabla 2.1: Principales Transformadas de Legendre para energía de Helmholtz

Propiedad	Relación	Transformada de Legendre
Entropía, \tilde{S}	$-\left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial T}\right)_{\tilde{v}, \underline{x}}$	$-\tilde{A}_T$
Presión, P	$-\left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial v}\right)_{T, \underline{x}}$	$-\tilde{A}_v$
Energía Interna, \tilde{U}	$-T^2 \left(\frac{\partial [\tilde{A}/T]}{\partial T}\right)_{\tilde{v}, \underline{x}}$	$\tilde{A} - T\tilde{A}_T$
Entalpía, \tilde{H}	$\tilde{U} + P\tilde{v}$	$\tilde{A} - T\tilde{A}_T - v\tilde{A}_v$
Energía de Gibbs \tilde{G}	$\tilde{H} - \tilde{S}T$	$\tilde{A} - v\tilde{A}_v$
Capacidad calorífica a volumen constante \tilde{C}_v	$-\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_{\tilde{v}, \underline{x}}$	$-T\tilde{A}_{2T}$
Capacidad calorífica a presión constante \tilde{C}_p	$-\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_{P, \underline{x}}$	$-T \left(\tilde{A}_{2T} - \frac{\tilde{A}_{vT}^2}{\tilde{A}_{2v}}\right)$

Fuente: Elaboración propia.

2.3. Ecuaciones de estado

Para la modelación del equilibrio de fase y cálculo de las propiedades descritas en la tabla 2.1 aplicable a un ciclo termodinámico, es necesario comenzar a definir el tipo de ecuación de estado a utilizar, según el tipo de análisis que se requiere. Las ecuaciones de estado cúbicas son quizás la herramienta más usadas en la predicción de los estados en equilibrio termodinámico de sustancias puras y sus mezclas, donde la caracterización del fluido o parametrización de la ecuación de estado se basa en las propiedades críticas del fluido. En algunos casos no es posible conocer las propiedades críticas de un fluido, como es para los líquidos iónicos, para ello, existen métodos que pueden estimar los valores críticos del fluido. Por otro lado, si se requiere una modelación que describa el equilibrio de fases en base a un análisis tipo molecular del fluido, ya sea mezcla o fluido puro, existen ecuaciones de estado SAFT, las cuales están basadas en la teoría y parámetros moleculares del fluido.

2.3.1. Ecuaciones cúbicas

El desarrollo esta ecuación se ha fundamentado en el trabajo presentado por van der Waals en 1873, quien propuso corregir el comportamiento ideal de los gases en forma aditiva, al incluir los efectos de las fuerzas de atracción-repulsión y el volumen de las moléculas mediante los términos a y b. Los resultados obtenidos en los trabajos de Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (RKS)[24] y Peng-Robinson(PR) pueden ser generalizados mediante la siguiente ecuación[25].

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{(\tilde{v} + c_1b)(\tilde{v} + c_2b)}; \quad a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T); \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.44)$$

donde c_1 y c_2 son constantes que definen un tipo particular de EOS y cada autor (en caso de la ecuación de van der Waals $c_1=0$ y $c_2=0$). Los valores a y b para un fluido de trabajo puro se calculan mediante la definición en eq. 2.44. para la función de cohesión “ $\alpha(T)$ ” se tienen las expresiones descritas en la tabla 2.2 con desarrollos de distintos autores. En eq. 2.44, T_C , P_C y T_r son los valores de temperatura crítica, presión crítica y temperatura reducida respectivamente. m es un factor en función del factor acéntrico característico de cada fluido y las constantes críticas “ Ω_{ac} , Ω_{bc} ” al igual que las constantes c_1 y c_2 , tendrán distintos valores característicos dependiendo del tipo de ecuación de estado .

 Tabla 2.2: correlaciones para función de cohesión $\alpha\{T_r\}$

$\alpha\{T_r\}$	Referencia
$\left[1 + m(\omega) \left(1 - T_r^{1/2}\right)\right]^2$	[24]
$T_r \left[1 - \frac{m}{n-1} \left(1 - T_r^{1-n}\right)\right]$	[26]
$\sum_{k=0}^{\leq 3} \beta_k (1/T_r - T_r)^k$	[16]

Fuente: Elaboración propia.

La obtención de la función de Helmholtz de una ecuación cúbica, pueden derivarse directamente de la definición adoptada en eq. 2.7. Realizando el “camino inverso”, es decir, la obtención de la función de Helmholtz desde la presión de un modelo de ecuación de estado prosigue en base a una serie integración de contribuciones, donde consideramos una mezcla de gases ideales puros hasta la conformación del estado del material real de la manera :

$$\tilde{A} = \int_{\tilde{v}}^{\infty} \left(P - \frac{RT}{\tilde{v}} \right) d\tilde{v} - RT \ln \left(\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}_0} \right) + \sum x_i \ln x_i - \sum x_i \left[\int_{T_0}^T \left[\int_{T_0}^T \frac{C_P^{gi} - R}{T} dT \right] dT + G_{0,i}^f \right] - RT_0 \quad (2.45)$$

donde los subíndices “0” corresponden estados de referencias que luego son eliminados producto de las derivaciones con respecto a las variables dependientes de esta función de estado .

2.3.1.1. Propiedades críticas de hidrocarburos

Para modelar el equilibrio de fases de fluidos puros y mezclas de hidrocarburos, es necesario tener las propiedades críticas y factores acéntricos de los fluidos de trabajo que se requieren analizar. Para este trabajo y para el desarrollo de ciclos ORC, se tienen las propiedades críticas y factor acéntrico de los hidrocarburos en la Tabla 2.3

Tabla 2.3: Propiedades de hidrocarburos de estudio reportados por DIADEM [®]

Nombre	Tipo	n° Carbonos	M _w	T _c	P _c	ω
Metano	alcano	1	16.043	190.564	46	0.011
Etano	alcano	2	30.07	305.32	48.84	0.099
Propano	alcano	3	44.097	369.83	42.46	0.152
Butano	alcano	4	58.124	425.12	38	0.200
Pentano	alcano	5	72.151	469.7	33.74	0.252
Hexano	alcano	6	86.178	507.6	29.69	0.301
Heptano	alcano	7	100.205	540.2	27.36	0.349
Octano	alcano	8	114.232	568.7	24.82	0.399
Nonano	alcano	9	126.243	594.6	23.1	0.443
Decano	alcano	10	142.286	617.7	21.08	0.492
Metanol	alcohol	1	32.0422	512.5	80.84	0.565
Etanol	alcohol	2	46.069	514	61.37	0.643
Propanol	alcohol	3	60.0959	536.8	51.69	0.620
Butanol	alcohol	4	74.1228	563	44.14	0.589
Pentanol	alcohol	5	88.1497	588.1	38.97	0.573
Hexanol	alcohol	6	102.177	610.3	34.17	0.576
Heptanol	alcohol	7	116.203	632.6	30.58	0.567
Octanol	alcohol	8	130.23	652.5	27.77	0.582
Nonanol	alcohol	9	144.257	670.7	25.28	0.599
Decanol	alcohol	10	158.284	687.3	23.15	0.622
Tetrafluorocarbono	Fluorocarbono	1	88.0046	386.35	23.23	0.372
Hexafluoroetano	Fluorocarbono	2	138.012	292.8	29.8	0.249
Octafluoropropano	Fluorocarbono	3	188.02	345.05	26.8	0.327
decafluorobutano	Fluorocarbono	4	238.028	386.35	23.23	0.372

Fuente: Elaboración propia.

Las propiedades descritas en la Tabla 2.3 se deben correlacionar según el número de carbonos, con el fin modelar cada grupo funcional sólo en una variable, para ello se puede generalizar una correlación desarrollada por Bidart [27]

2.3.1.2. Correlación de propiedades críticas de hidrocarburos

Según indica Bidart [27], es posible observar que a partir de etano la presión crítica disminuye sistemática a medida que la cadena de hidrocarburos incorpora un nuevo átomo de carbón. En el caso de la temperatura crítica el comportamiento es monótono creciente con respecto al número de carbonos y una posible forma de correlacionarlos es,

$$T_c/K = \sum_{i=1}^8 c_i^{(T)} n^{(i-1)/2} \tag{2.46}$$

$$P_c/bar = \frac{\sum_{i=1}^3 c_{2i-1}^{(P)} n^{(i-1)/2}}{1 + \sum_{i=2}^3 c_{2i-2}^{(P)} n^{(i-1)/2}} \tag{2.47}$$

Donde las constantes tanto para temperatura crítica “ $c_i(T)$ ” y presión crítica “ $c_i(P)$ ” son resumidos en la siguiente tabla válida para un número de carbonos entre $1 < n < 32$

Tabla 2.4: Valores de constantes de correlación alcoholes aplicados a ecuación 2.47 y 2.46

$c_i(T)$	$c_i(P)$
-440.3571540	19.353813
-11.9446194	-1.7080074
1169.1586170	0.0624194
-0.9582342	0.7079303
-848.0502740	-4.1484593
50.5748318	
409.6516068	
-117.2186560	

Fuente: Elaboración propia.

Además, dado que el factor acéntrico posee un comportamiento monótono creciente con respecto al largo de la cadena este puede ser modelado utilizando una expresión similar a la de temperatura crítica

$$\omega = \sum_{i=1}^{10} c_i^{(w)} n^{(i-1)/2} \tag{2.48}$$

La cual debe optimizarse con valores de factores acéntricos y número de carbono de las distintas cadenas a estudiar.

2.3.1.3. Propiedades críticas de amoníaco y líquidos iónicos propuestos para modelación por Yokozeki

Para la modelación de un ciclo ARC, es necesaria la utilización de otro tipo de fluidos, como por ejemplo líquidos iónicos y amoníaco, para este caso, Yokozeki, propone la utilización EOS Cúbica RK, por lo que en la ecuación 2.44 los valores de c_1 y c_2 son $c_1 = 0$ y $c_2 = 1$ respectivamente. Además el factor de cohesión $\alpha(T_r)$ puede tener modificaciones, como la que se consideran en la tabla 2.2 y referencia [24, 16], tanto para [Bmim][PF₆] y [Bmim][BF₄].

Tabla 2.5: Parámetros moleculares para Amoniaco (1) y IL (2)

Sustancia	M_w	T_c	P_c	β_0	β_1	β_2	β_3
Amoniaco[28]	17.030	406	114.24	1.00027	0.45689	-0.05772	0
[Bmim][PF ₆][28]	284.18	860.5	26.45	1	0.62627	0	0
[Bmim][BF ₄][15]	226.02	894.9	30.19	1	0.60860	0	0

Fuente: Elaboración propia.

2.3.1.4. Método de contribución de grupos para propiedades críticas de IL

Modelar otro tipo de líquidos iónicos mediante ecuaciones cúbicas, tanto para componentes puros y mezclas, requieren del conocimiento de las propiedades críticas y otros parámetros físicos. En este caso estas propiedades no pueden ser medidas, pero siguen siendo necesarias para el modelamiento y correlación experimental de datos. Los llamados métodos de contribución de grupos han sido comúnmente usados para estimar las propiedades críticas de muchas sustancias para las cuales estas no están disponibles. Ningún intento había sido hecho para aplicar estos métodos con el fin de estimar las propiedades críticas de los líquidos iónicos. Valderrama [19] propone un método en base a los trabajos de Lyndersen y Joback-Ried definido para 43 y 41 grupos estructurales respectivamente con el fin de calcular las propiedades críticas[19]. los grupos estructurales se proponen en la Tabla 2.6 cada uno con los valores estipulados en el año 2007 [20]

Tabla 2.6: Grupos estructurales

	Sin Anillo	Anillo
-CH ₃	-O- [-O] ⁻	=N-
-CH ₂ -	>C=O	-CN
>CH-	-CHO	-NO ₂
>C< [C-] ⁻	-COOH	-F
=CH ₂	-COO-	-Cl
=CH-	-HCOO-	-Br
=CH<	O (cualquier otro)	-I
=CH=	-NH ₂	-P
≡CH	-NH ₃	-B
≡C-	-NH-	-S-
-OH	>NH-	O=S=O
		=N- [N<] ⁺
		=N- [N=] ⁺

Fuente: Elaboración propia.

Cada uno de estos grupos tiene valores para cada parámetro propuesto en trabajo desarrollado por Valderrama[20](ΔT_b , ΔT_c , ΔP_c , ΔV_c) donde se tienen contribuciones para el cálculo de temperaturas de ebullición, temperatura crítica, presión crítica y volumen crítico.

$$T_b(K) = 198,2 + \sum n\Delta T_b \quad (2.49)$$

$$T_c(K) = \frac{T_b}{\left[A + B \sum n\Delta T_c - (\sum n\Delta T_c)^2\right]} \quad (2.50)$$

$$P_c(bar) = \frac{M}{\left[C + \sum n\Delta P_c\right]^2} \quad (2.51)$$

$$V_c(cm^3/mol) = D + \sum n\Delta V_c \quad (2.52)$$

Las constantes se resumen en la tabla 2.7

Tabla 2.7: Parámetros constantes método contribución de grupos para líquidos iónicos

Constante	valor
A	0.5703
B	1.0121
C	0.2573
D	6.75

Fuente: Elaboración propia.

Para completar el modelo cúbico del líquido iónico, el factor acéntrico es determinado utilizando la ecuación de Rudkin [29], que relaciona las presiones y temperaturas críticas estimadas además del punto de ebullición normal

$$\omega = \frac{(T_b - 43)(T_c - 43)}{(T_c - T_b)(0,72T_c - 43)} \text{Log} \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - \frac{(T_c - 43)}{(T_c - T_b)} \text{Log} \left[\frac{P_c}{P_b} \right] + \text{Log} \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - 1 \quad (2.53)$$

Mediante el método de contribución de grupos de líquidos iónicos, es posible completar la modelación a través de ecuaciones cúbicas, utilizando los líquidos iónicos como fluido de trabajo para un ciclo de refrigeración por absorción.

2.3.2. Aplicación de ecuación cúbica a mezcla

Debido a que en las evaluaciones y desarrollos matemáticos de los ciclos ORC o ARC no sólo se trabaja con fluidos puros, es necesario profundizar la modelación de mezclas y observar las reglas de mezclado que se utilizan. La regla va a depender del tipo de ecuación de estado que se emplea y del tipo de fluido de trabajo.

2.3.2.1. Reglas de mezclado para ecuaciones cúbicas

Las propiedades termodinámicas de una mezcla se obtienen a partir de la misma estructura general de las ecuaciones de estado, pero haciendo que los parámetros representativos de la cohesión (a) y el covolumen (b) dependan de la fracción molar. Esto se logra mediante el uso de reglas de mezcla sobre los parámetros que caracterizan a los componentes puros, más la adopción de parámetros de interacción. En el caso más simple, las reglas de mezclado dependen cuadráticamente de la fracción molar de acuerdo a

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (2.54)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (2.55)$$

Dentro del desarrollo de estos términos se encuentran la contribución de la mezcla a los parámetros (a_{ij} y b_{ij}), la cual puede considerar distintos tipos operaciones entre parámetros del fluido puro (media armónica, media aritmética, ponderaciones),

Tabla 2.8: Parámetros a_{ij} y b_{ij} para regla de mezclado

a_{ij}	b_{ij}	Otros parámetro	Referencia
$(1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}}$	$\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}$.	[24]
$(1 - K_{ij} x_i - K_{ij} x_j) \sqrt{a_{ii} a_{jj}}$	$\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}$	$K_{ij} = M_{ij} + N_{ij} T$	[26]
$\sqrt{a_i a_j} f_{ij}(T) (1 - k_{ij}) x_i x_j$	$(b_i + b_j) (1 - k_{ij}) (1 - m_{ij}) x_i x_j$	$f_{ij}(T) = 1 + \tau_{ij}/T$ $k_{ij}(T) = \frac{l_{ij} l_{ji} (x_i + x_j)}{l_{ji} x_i + l_{ij} x_j}$	[16]

Fuente: Elaboración propia.

Para la modelación de mezclas de hidrocarburos con ecuaciones cúbicas se utiliza regla de mezclado convencional propuesta en referencia [24]. Para los líquidos iónicos, la regla de mezclado que se utiliza corresponde a la referencia [24, 17] de la tabla 2.8. Para estos efectos se han tomado en cuenta los siguientes valores reportados por Yokozeki de la tabla 2.9

Tabla 2.9: Parámetros interacción para Amoniaco (1) + IL (2)

Mezcla	l_{12}	l_{2c1}	$m_1 2c = m_2 1c$	$\tau_{12} = \tau_{21}$
[Bmim][PF ₆] + NH ₃	-0.11000	-0.13873	0.15975	0.62627
[Bmim][BF ₄] + NH ₃	-0.06374	-0.11173	0.06888	0.60860

Fuente: Elaboración propia.

2.3.3. Ecuación de estado molecular PC-SAFT

En este trabajo, para la determinación de la estructura de la energía de Helmholtz se utilizará una ecuación de estado de fundamento molecular denominada SAFT, que significa Statistical Associated Fluid Theory (Teoría estadística de fluidos asociados) que fue desarrollada por Chapman et al. (1988, 1989, 1990) [30, 31] basados en la teoría de perturbación de primer orden de Wertheim (1987) [32, 33, 34, 35].

La teoría de Wertheim permite expresar la energía de Helmholtz residual como la suma de cuatro contribuciones que reúnen los efectos de repulsión de corto alcance, las fuerza dispersión de largo alcance, la agregación química de enlaces (v.g., formación de cadenas químicamente estables) y la asociación y/o solvatación (v.g., puentes de hidrógeno) entre diferentes moléculas (o cadenas). A manera de ilustración, la formación de cadenas estables con asociación se puede visualizar como un proceso conformado por cuatro etapas: inicialmente, un fluido de igual diámetro (esferas simples) es sometido a la presencia de fuerzas intermoleculares. Este efecto es representado por un potencial apropiado (v.g., potencial de pozo cuadrado o square-well), luego a cada esfera se le adiciona uno, dos, o varios puntos ligantes, dichos puntos le dan la capacidad a cada esfera para unirse a otras esferas formando estructuras más complejas como dímeros, trímeros, o agregados más estables como cadenas. Este efecto es equivalente a la unión de cuerpos mediante enlaces covalentes. Finalmente, el proceso de asociación es introducido mediante la adición de interacciones de tipo atractivas en posiciones específicas de las cadenas, con lo cual dos o más cadenas pueden asociarse.

La versión original de la ecuación de estado SAFT a lo largo del tiempo ha tenido diversas variaciones, las cuales se han utilizado extensivamente para correlacionar datos experimentales de compuestos puros y mezclas de fluidos. Una de las versiones más utilizada para modelar líquidos iónicos corresponde a la PC-SAFT[36].

Como se mencionó previamente, la formulación de esta ecuación de estado está hecha desde el enfoque de la energía de Helmholtz, y al ser molecular se empleará la siguiente notación:

$$\tilde{a} = \frac{\tilde{A}}{Nk_bT} \quad (2.56)$$

dónde N corresponde al número de partículas, k_b a la constante de Boltzmann y T es la temperatura del sistema.

Según la EoS SAFT, la energía de Helmholtz se puede expresar como la siguiente suma[36]

$$\tilde{a} = \tilde{a}^{ideal} + \tilde{a}^{mono} + \tilde{a}^{cadena} + \tilde{a}^{asoc}. \quad (2.57)$$

donde \tilde{a}^{ideal} corresponde a la contribución ideal de la energía libre, \tilde{a}^{mono} es la energía debida a los segmentos del monómero o interacciones dispersivas entre monómeros, \tilde{a}^{cadena} es la contribución correspondiente al aporte de las cadenas formadas por monómeros y \tilde{a}^{asoc} es la contribución entregada por la asociación intermolecular.

2.3.3.1. Contribución ideal

Este primer término corresponde a el aporte dado por el gas ideal, el cual está basado en la integración de la compresibilidad $Z = 1$, $Z = P\tilde{v}/RT$ con como la suma de todas las especies i de la mezcla:

$$\tilde{a}^{ideal} = \ln \frac{1}{\tilde{v}} + \left(\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \right) = \ln \rho + \left(\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \right) \quad (2.58)$$

donde $\rho_i = N_i/V$ es la densidad molecular, $x_i = N_i/N$ es la fracción molar, N_i es el número de moléculas, n es el número de componentes de la mezcla.

2.3.3.2. Contribución cadena

Basado en la teoría termodinámica de perturbación de primer grado de Wertheim, Chapman et al. desarrollaron una ecuación de estado, la cual, para cadenas de esferas rígidas homonucleares comprendidas en “m” segmentos esta dado por,

$$\tilde{a}^{cadena} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (2.59)$$

y

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (2.60)$$

donde x_i es la fracción molar de cadenas del componente i , m_i es el numero de segmentos en una cadena del componente i , \bar{m} es corresponde al numero de segmento en la mezcla, g_{ii}^{hs} es la función de distribución radial de pares de segmentos del componente i en el sistema de esfera rígida, y el superíndice ha indica la cantidad en el sistema de esferas rígidas.

La energía libre de Helmholtz de la esfera rígida esta dada en una base por segmento

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (2.61)$$

la función de distribución radial del fluido de esfera rígida es

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (2.62)$$

con ζ_n definido como

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (2.63)$$

La referencia del fluido es dada por la cadena rígida del fluido y $d(T)$ es el diámetro de colisión efectiva de los segmentos de la cadena, la dependencia de la temperatura del diámetro del segmento d_i del componente i esta dado de acuerdo a,

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0,12 \exp \left(-3 \frac{\epsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (2.64)$$

2.3.3.3. Contribución dispersiva

Después de que la referencia de la cadena del fluido ha sido definida (esta referencia es idéntica al del fluido SAFT) la teoría de perturbación de Barker y Henderson puede ser usada para calcular la parte atractiva de las interacciones de cadena. Esto es utilizando una teoría de segundo orden, donde la energía libre de Helmholtz esta dada por la suma de una contribución de primer y segundo orden respectivamente.

$$\tilde{a}^{disp} = \frac{A_1}{kTN} + \frac{A_2}{kTN} \quad (2.65)$$

Esta teoría puede ser extendida para moléculas en cadena, como cada segmento de la cadena considerada nuevamente es de forma esférica. La interacción total entre dos moléculas en cadena requiere de una teoría de perturbación, esta es dada entonces por la suma de todas las interacciones individuales segmento-segmento, donde se puede encontrar una expresión para la función de distribución radial segmento-segmento $g_{\alpha\beta}^{hc}(m, r_{\alpha\beta}, \rho)$, la cual representa la función de distribución para un segmento α de una cadena y un segmento β de otra cadena separados mediante un radio de distancia $r_{\alpha\beta}$, además de una función de distribución radial promedio de la interacción segmento-segmento $g_{\alpha\beta}^{hc}(m, r, \rho)$, donde diferentes segmentos en la cadena son indistinguibles. Es conveniente determinar las interacciones totales entre dos cadenas aplicando esta función de distribución radial promedio. La ecuación apropiada puede ser fácilmente escrita para todos los potenciales como,

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \sigma^3 \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m, x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx \quad (2.66)$$

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho m \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} m^2 \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2 \times \sigma^3 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{hc} \left(m, x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx \right] \quad (2.67)$$

donde x es la distancia reducida alrededor de un segmento ($x = r/\sigma$), $\tilde{u}(x) = u(x)/\epsilon$ denota la función de potencial reducida y $g^{hc}(m, x \frac{\sigma}{d})$ es la función de distribución radial media de la cadena rígida del fluido con dependencia en la temperatura del diámetro del segmento.

Los términos en base a la compresibilidad de la ecuación 2.67 pueden escribirse de la siguiente forma,

$$1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} = \left(1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta^2)} + (1 - m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2}\right)^{-1} \quad (2.68)$$

donde η es igual a ζ_3 definido anteriormente en la contribución de la cadena (eq 2.61)

La expresión de la función de distribución radial para el sistema de cadena rígida esta disponible en forma analítica, sin embargo, estas expresiones son extensas y conlleva un trabajo tedioso el cálculo de estas requeridas en las ecuaciones 2.66 y 2.67. Esto es deseable además, para simplificar la ecuación de estado, y para ello, primero se introduce las siguientes abreviaciones de las integrales de las eq 2.66 y 2.67,

$$I_1 = \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m, x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \quad (2.69)$$

$$I_2 = \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{hc} \left(m, x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \right] \quad (2.70)$$

Para cadenas de potencial pozo cuadrado, estas integrales son soluciones en funciones solución de la densidad y numero de segmentos. Para moléculas que tienen repulsiones suaves las integrales I_1 e I_2 son también funciones de la temperatura. Sin embargo, la dependencia de la temperatura, debido a $g^{hc}(m, x \frac{\sigma}{d})$, es moderada y será despreciable. Con estos supuestos, es posible sustituir las integrales I_1 e I_2 por series de potencia en densidad η donde los coeficientes de la serie son funciones del tamaño de la cadena,

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \quad (2.71)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \quad (2.72)$$

donde $a_i(m)$ y $b_i(m)$ corresponden a expresiones dependientes del numero de segmentos, dada por

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} a_{2i} \quad (2.73)$$

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_{2i} \quad (2.74)$$

donde las constantes del modelo pueden encontrarse en el trabajo de Gross y Sadowski (2001)[37].

2.3.3.4. Contribución asociativa

Gross y Sandowski[38] desarrollaron una extensión de la ecuación de estado para PC-SAFT considerando sistemas asociativos basado en el trabajo de Huang y Radosz [39] tanto para fluidos puros como mezclas[40], en el cual la energía libre de Helmholtz debido a asociación es un promedio que es lineal con respecto a la fracción molar,

$$\tilde{a}^{asoc.} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left[\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (2.75)$$

donde X^{A_i} es la fracción molar de moléculas i no enlazadas en el sitio A , en mezclas con otros componentes esta dado por,

$$X^{A_i} = \sum_i x_i \left[1 + N_{Av} \sum_i \sum_{B_j} \rho X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (2.76)$$

donde \sum_{B_j} significa la sumatoria sobre todos los sitios en la molécula j : A_j, B_j, C_j, \dots y \sum_j significa sumatoria sobre todos los componentes.

Como podemos ver X^{A_j} depende de la densidad molar ,

$$\rho_j = x_j \rho \quad (2.77)$$

y la fuerza de asociación $\Delta^{A_i B_j}$

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij} (d_{ij})^{seg} \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] (\sigma_{ij})^3 k^{A_i B_j} \quad (2.78)$$

donde σ_{ij} fue definida en eq 2.83, $k^{A_i B_j}$ es el volumen efectivo de asociación y $\epsilon^{A_i B_j}$ es la energía de asociación de los sitios.

2.3.3.5. Parámetros moleculares PC-SAFT para hidrocarburos

Para el cálculo del equilibrio de fases mediante PC-SAFT, se tiene que para hidrocarburos de cadena y aromáticos los parámetros moleculares se encuentran reportados por Gross y Sadowski (2001)[37]. Con respecto a los parámetros para fluorocarbonos estos son obtenidos del estudio reportado por Aparicio [41, 42], donde los parámetros se resumen la tabla 2.10

Tabla 2.10: Parámetros moleculares PC-SAFT para hidrocarburos

Nombre	m	ϵ/k	σ	Referencia
n-C ₁	1	150.03	3.7039	[37]
n-C ₂	1.6069	191.42	3.5206	[37]
n-C ₃	2.002	208.11	3.6184	[37]
n-C ₄	2.3316	222.88	3.7086	[37]
n-C ₅	2.6896	231.2	3.7729	[37]
n-C ₆	3.0576	236.77	3.7983	[37]
n-C ₇	3.4831	238.4	3.8049	[37]
CF ₄	2.2474	120.36	3.106	[41, 42]
C ₂ F ₆	2.8559	139.14	3.307	[41, 42]
C ₃ F ₈	3.433	151.14	3.4139	[41, 42]
Benceno	2.4653	287.35	3.6478	[37]
Tolueno	2.8149	285.69	3.7169	[37]
Etilbenceno	3.0799	287.35	3.7974	[37]

Fuente: Elaboración propia.

2.3.3.6. Parámetros moleculares PC-SAFT para líquidos iónicos

El cálculo del equilibrio de fase mediante PC-SAFT para líquidos iónicos, se emplean los parámetros moleculares reportados por Chen[18]. Esta parametrización se basa en una optimización de datos de densidad para los líquidos iónicos de la tabla 2.11.

Tabla 2.11: Parámetros moleculares PC-SAFT para líquidos iónicos

Nombre	M_w	m	ϵ/k	σ
[C ₂ -mim][BF ₄]	197.97	5.45	354.39	3.48
[C ₄ -mim][BF ₄]	226.03	6	369	3.62
[C ₈ -mim][BF ₄]	282.13	7.14	389.4	3.81
[C ₄ -mim][PF ₆]	284.18	6.25	391.7	3.71
[C ₆ -mim][PF ₆]	312.24	6.74	395.6	3.81
[C ₈ -mim][PF ₆]	340.29	7.14	395.5	3.91
[C ₂ -mim][Tf ₂ N]	391.32	7.83	390.60	3.71
[C ₃ -mim][Tf ₂ N]	405.33	8.04	391.34	3.76
[C ₄ -mim][Tf ₂ N]	419.37	8.23	393.80	3.81
[C ₅ -mim][Tf ₂ N]	433.35	8.42	393.50	3.85
[C ₆ -mim][Tf ₂ N]	447.36	8.59	395.00	3.90
[C ₇ -mim][Tf ₂ N]	461.45	8.81	395.48	3.94
[C ₈ -mim][Tf ₂ N]	475.48	9.00	396.40	3.97
[C ₂ -mim][SCN]	169.25	5.3	346.7	3.48
[C ₄ -mim][SCN]	197.3	5.5	356	3.68
[C ₂ -mim][CF ₃ SO ₃]	260.24	6.15	390	3.61
[C ₄ -mim][CF ₃ SO ₃]	288.29	6.1	392.3	3.82
[C ₆ -mim][CF ₃ SO ₃]	316.34	7.14	390.5	3.81
[C ₈ -mim][CF ₃ SO ₃]	345.41	7.54	398.9	3.91
[C ₄ -mim][NO ₃]	201.23	5.65	365.8	3.59
[C ₂ -mim][TFA]	224.18	6.15	386	3.51
[C ₄ -mim][TFA]	252.24	6.34	414	3.71
[C ₂ -mim][DCA]	177.21	4.7	364	3.7
[C ₄ -mim][DCA]	205.26	5.7	383.4	3.72
[C ₆ -mim][DCA]	233.31	6.3	404	3.82
[C ₄ -mim][C ₁ SO ₄]	250.32	6.74	376.9	3.61
[C ₂ -mim][C ₂ SO ₄]	236.29	5.66	384	3.71
[C ₄ -mim][Cl]	174.67	5.66	359	3.49
[C ₆ -mim][Cl]	202.37	5.8	366.4	3.7
[C ₈ -mim][Cl]	230.78	5.81	391.9	3.92
[C ₂ -mim][AC]	170.21	5.5	364.5	3.48
[C ₄ -mim][AC]	198.27	5.51	378	3.72
[C ₆ -mim][Br]	247.18	6.54	391.9	3.74

Fuente: Elaboración propia.

2.3.3.7. Reglas de mezclado para PC-SAFT

En un sistema binario, la contribución dispersiva “ \tilde{a}^{disp} ” a la energía libre de Helmholtz, considera la definición presentada por Gross y Sadowski [37] donde se aplican las reglas de mezclado en las ecuaciones 2.81 y 2.82

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m})\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} - 2\pi\rho C_1 I_2(\eta, \bar{m})\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} \quad (2.79)$$

donde

$$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta^2)} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2} \right) \quad (2.80)$$

y se tienen las definiciones

$$\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (2.81)$$

$$\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (2.82)$$

donde la regla convencional de mezclado para pares de segmentos distintos se presentan en las ecuaciones 2.84 y 2.83

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.83)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 + k_{ij}) \quad (2.84)$$

Para el cálculo del equilibrio de fases en mezclas, con lo que respecta a los sistemas líquidos iónicos/amoniaco, no se tiene información para los parámetros de interacción basados en PC-SAFT, por lo que se debe optimizar este parámetro en base a información experimental. En cambio que para mezclas hidrocarburos se utilizan tanto valores parámetro de interacción (k_{ij}) de las referencias[37, 43, 41, 44, 45, 42], como estimaciones realizadas mediante el método QSPR propuesto por Stavrou et al. [46], donde se desarrolla el parámetro de interacción como una función del diámetro de segmento y los potenciales de ionización de dos fluidos Lenard-Jones en la mezcla donde se obtiene la expresión mostrada la ecuación 2.85,

$$k_{ij} = 1 - \left[2 \cdot \frac{(I_i I_j)^{1/2}}{(I_i + I_j)} \right] \cdot \left[2^6 \cdot \frac{(\sigma_i I_j)^{1/2}}{(I_i + I_j)} \right] \quad (2.85)$$

los parámetros para hidrocarburos se aplicados se resumen en la tabla 2.12

Tabla 2.12: Parámetros de interacción de mezcla binaria de hidrocarburos para PC-SAFT

Nombre	k_{ij}	Referencia
n-C ₁ + n-C ₄	0.022	[37]
n-C ₁ + n-C ₅	0.024	[37]
n-C ₁ + n-C ₆	0.021	[37]
n-C ₁ + n-C ₇	0.016	[37]
n-C ₁ + Benceno	0.037	[37]
n-C ₁ + Tolueno	0.052	[37]
n-C ₁ + Etilbenceno	0.016720017	[46]
n-C ₁ + C ₃ F ₈	0.007636323	[46]
n-C ₂ + n-C ₄	0.0243	[43]
n-C ₂ + n-C ₅	0.0207	[43]
n-C ₂ + n-C ₆	0.0274	[43]
n-C ₂ + n-C ₇	0.028	[43]
n-C ₂ + Benceno	0.006965551	[46]
n-C ₂ + Tolueno	0.010975917	[46]
n-C ₂ + Etilbenceno	0.013473808	[46]
n-C ₂ + C ₃ F ₈	0.007681724	[46]
n-C ₃ + n-C ₄	0.0034	[45]
n-C ₃ + n-C ₅	0.0157	[42]
n-C ₃ + n-C ₆	-0.0025	[44]
n-C ₃ + n-C ₇	0.0061	[44]
n-C ₃ + Benceno	0.003586453	[46]
n-C ₃ + Tolueno	0.00626146	[46]
n-C ₃ + Etilbenceno	0.007815327	[46]
n-C ₃ + C ₃ F ₈	0.012830022	[46]
CF ₄ + n-C ₄	0.098	[41]
CF ₄ + n-C ₅	0.1080	[41]
CF ₄ + n-C ₆	0.1080	[41]
CF ₄ + n-C ₇	0.1080	[41]
CF ₄ + Benceno	0.04498771	[46]
CF ₄ + Tolueno	0.054747714	[46]
CF ₄ + Etilbenzene	0.061270411	[46]
CF ₄ + C ₃ F ₈	0.006681378	[46]

2.3.3.8. Otros parámetros moleculares PC-SAFT para sistema (1) amoniaco + (2) líquido iónico

Para modelar el equilibrio de fases del sistema amoniaco-líquido iónico mediante PC-SAFT, los parámetros moleculares de los fluidos puros deben ser determinados. En este trabajo los líquidos iónicos son tratados como fluidos no asociantes, esto quiere decir que están siendo representados por los tres parámetros moleculares m , σ (Å) and ϵ/k (K). Considerando que la PC-SAFT puede predecir las propiedades de los líquidos iónicos es importante entender que la modelación molecular como generalmente lo hace la ecuación SAFT, es una suma de contribuciones en base a la energía de Helmholtz (Eq 2.57). Para el amoniaco puro se consideran todas las contribuciones del modelo debido a que está bien caracterizado en la literatura,

Para la mezcla de líquido iónico- amoniaco es considerada como contribución directa la asociación cruzada entre los dos componentes en el cual la energía de asociación y volumen de asociación son fijados y tomados de la literatura [18] utilizando la regla de mezclado de Wolbach and Sandler[47],

$$\epsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\epsilon^{A_i, B_i} + \epsilon^{A_j, B_j}) \tag{2.86}$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{1/2(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \tag{2.87}$$

donde el parámetro de interacción de la regla de mezclado k_{ij} varía y se ajusta a los datos de solubilidad que se tienen. .

Los parámetros para el modelado de la mezcla se resumen en la siguiente tabla

Tabla 2.13: Parámetros moleculares para Amoniaco (1) y IL (2)

Sustancia	M_w	ϵ	σ	m	κ^{AB}	ϵ_{psilon}^{AB}/k
Amoniaco[16]	17.03	199.167	2.416	2.31055	0.000184	947.5
Líquido iónico	Tabla 4.8	Tabla 4.8	Tabla 4.8	Tabla 4.8	0.00225	3450

Fuente: Elaboración propia.

2.3.4. Capacidad calorífica de gas ideal

En la ecuación 2.45 principal de una ecuación de estado, es posible observar que un parámetro aún no descrito es la capacidad calorífica en estado de gas ideal. Los cálculos que involucran capacidades caloríficas de gas ideales “ C_P^{gi} ” son una parte importante para la determinación de los cambios de entalpía en diferentes procesos, ya que es una propiedad termofísica fundamental para desarrollar los balance de energía basados en modelos de ecuación de estado, por lo que dependen de algún formalismo estable para las especies moleculares implicadas en simulación de los procesos “ORC” y “ARC”. Los ordenes de magnitud de la capacidad calorífica de gas ideal dependen principalmente de la geometría de las moléculas y los grados de libertad de movimientos asociados a traslación, rotación y vibración. Donde existen distintos tipos de correlaciones de esta variable en función de la temperatura.

2.3.4.1. Correlaciones de capacidad calorífica de gas ideal

Una forma satisfactoriamente precisa para correlacionar C_p^{gi} es lo que se propone por Spencer[48],

$$C_p^{gi} = A + BT + CT^2 + \frac{D}{T^2} \tag{2.88}$$

Otra manera de correlacionar la capacidad calorífica de gas ideal es basado lo reportado por el programa DIADEM ®, esto es una base de datos experimentales extraídos del DIPPR, el cual nos entrega datos de capacidad calorífica correlacionada de la forma,

$$C_p^{gi}(T) = A + B \left[\frac{\left(\frac{C}{T}\right)}{\text{Sinh}\left(\frac{C}{T}\right)} \right]^2 + D \left[\frac{\left(\frac{E}{T}\right)}{\text{Sinh}\left(\frac{E}{T}\right)} \right]^2 \tag{2.89}$$

donde A,B,C,D y E son constantes reportadas en tabla 2.14

Tabla 2.14: Tabla valores correlaciones C_p^{gi}

Nombre	A	B	C	D	E
n-C ₁	33298	79933	2086.9	41602	991.96
n-C ₂	40326	134220	1655.5	73223	752.87
n-C ₃	51920	192450	1626.5	116800	723.6
n-C ₄	71340	243000	1630	150330	730.42
n-C ₅	88050	301100	1650.2	189200	747.6
n-C ₆	104400	352300	1694.6	236900	761.6
n-C ₇	120150	400100	1676.6	274000	756.4
CF ₄	33540	74333	809.32	40931	384.83
C ₃ F ₈	42262	207350	661.86	140870	273.64
n-Benceno	44767	230850	1479.2	168360	677.66
n-Tolueno	58140	286300	1440.6	189800	-650.43
n- Etilbenceno	78440	339900	1559	242600	-702

Fuente: Elaboración propia.

2.3.5. Capacidad calorífica para líquidos iónicos

La estimación de la capacidad calorífica (C_p) de los líquidos iónicos según Coutinho et al.[49] se puede basar en las contribuciones que componen el cálculo de la capacidad calorífica total, mediante una ecuación de estado, la cual considera contribuciones residuales (calculadas por el modelo de ecuación de estado) y una contribución ideal (para fluidos conocidos está determinado de forma experimental, en el caso de los líquidos iónicos no se tiene información). Esto quiere decir que la capacidad ideal calorífica puede ser calculada y/o estimada en base a la Energía libre de Helmholtz, considerando como definición la ecuación 2.45, y la definición de capacidad calorífica de la tabla 2.1, es posible definir que el C_p tiene la forma

$$C_p = C_p^r + C_p^{gi} \tag{2.90}$$

esto quiere decir la capacidad calorífica puede analizarse desde la “ley de los estados correspondientes”, por lo que es posible calcular la capacidad calorífica residual, anulando el término de capacidad calorífica de gas ideal en “0”, en consecuencia, el modelo ecuación de estado basado en el equilibrio de fases y energía libre de Helmholtz entregará un valor residual de la capacidad calorífica, por lo que es posible mediante datos experimentales de capacidades caloríficas de fluidos puros obtener el valor del C_p^{gi} , esto es despejando la componente de C_p^{gi} como se muestra en la ecuación 2.91 y luego correlacionarlos según la ecuación 2.88.

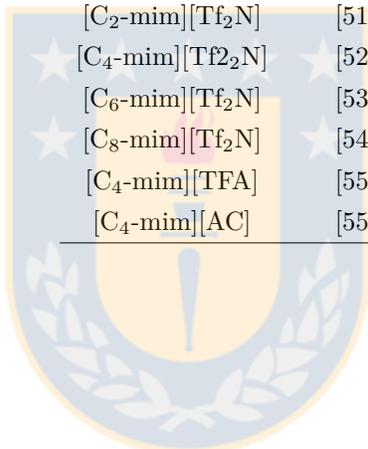
$$C_p^{gi} = C_p - C_p^r \quad (2.91)$$

donde los datos experimentales son obtenidos de las siguientes referencias

Tabla 2.15: Datos de C_P IL encontrados en literatura

IL	referencia
[C ₄ -mim][BF ₄]	[49]
[C ₄ -mim][PF ₆]	[50]
[C ₂ -mim][Tf ₂ N]	[51]
[C ₄ -mim][Tf ₂ N]	[52]
[C ₆ -mim][Tf ₂ N]	[53]
[C ₈ -mim][Tf ₂ N]	[54]
[C ₄ -mim][TFA]	[55]
[C ₄ -mim][AC]	[55]

Fuente: Elaboración propia.



Capítulo 3

Generación de Energía

Este capítulo presenta una descripción teórica de los puntos operacionales de un ciclo ORC, presentando las expresiones de eficiencia energética y trabajo, en base a valores entálpicos de los puntos operacionales de expansión, condensación, bombeo y adición de calor, donde se presenta el desarrollo matemático de la pendiente del diagrama T-S tanto para fluidos puros, como para mezclas y distintos modelos de EoS.

3.1. Introducción a los ciclos termodinámicos

La generación de frío y energía pueden ser analizados con gran certidumbre en el ámbito de aplicación de la termodinámica clásica. Históricamente, Carnot [56] introdujo los conceptos de reversibilidad y el principio de que la eficiencia térmica de un ciclo ideal estaría determinado únicamente por las temperaturas de la fuente de calor y el disipador de calor.

El ciclo de Carnot puede ser utilizado como un ejemplo teórico de un ciclo idealizado de conversión de energía. La Figura 3.1 muestra un ciclo de Carnot para la generación de energía en un diagrama temperatura-entropía (diagrama T-S). La línea de proceso \bar{AB} representa la adición isotermal de calor Q_2 calor a temperatura T_c a un fluido de trabajo. Utilizamos aquí la convención de que una flecha apuntando a una línea de proceso representa energía suministrada al ciclo. BC representa la producción iso-entrópica de trabajo, el rechazo isotermal \bar{CD} de Q_1 de calor a temperatura T_f y \bar{DA} la entrada iso-entrópica de trabajo. Cuando se supone que todos los procesos son reversibles, el área encerrada por ABCD representa el importe neto del trabajo producido “W” y el área CDEF la cantidad de energía térmica “Q” rechazada por el ciclo suponiendo E y F a $T = 0$ K. Para un proceso de producción de trabajo como el que se muestra en la figura 3.1 se sigue una evolución horaria en el diagrama T-S. La suma de las áreas bajo los tramos AB y CD corresponde la cantidad neta de calor (por lo tanto el área de ABFE). Es así que el suministro neto Q_2 del ciclo, como lo requiere la primera ley, está dado por

$$Q_2 = Q_1 + W \quad (3.1)$$

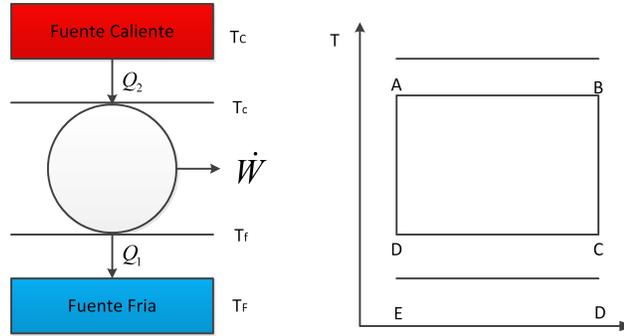


Figura 3.1: Transferencia de calor de ciclo de Carnot limitada junto a la fuente de calor y el disipador de calor

Fuente: Elaboración propia.

Los signos de las cantidades en la ecuación 3.1 se deben seleccionar como se indica en la figura 3.1, de modo que todas las energías transferidas se cuentan como positivo en la dirección de las flechas. La eficiencia (η) para la generación de potencia se define como la cantidad de trabajo neto producido dividido por la cantidad de calor suministrado a la alta temperatura.

$$\eta = \frac{W}{Q_2} \quad (3.2)$$

La entropía es una función de estado. De acuerdo a como esa función termodinámica se define de la segunda ley de la Termodinámica ($dS = dQ/T$), los calores involucrados en el ciclo de Carnot de la figura 3.1 satisfacen que

$$\frac{Q_1}{T_2} + \frac{Q_2}{T_1} = 0 \quad (3.3)$$

La ecuación 3.2 se puede modificar para una expresión que contiene sólo temperaturas utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.3 mediante la eliminación de W

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3.4)$$

Esta expresión es denominada el factor de eficiencia de Carnot para la generación de energía, que representa la máxima eficiencia de un ciclo. El término "Transferencia de Calor ciclo de Carnot limitada" se utiliza para referirse a un ciclo que tiene dos procesos adiabáticos y dos procesos isotérmicos. Los procesos pueden ser irreversibles y, como resultado, los ciclos no pueden alcanzar el rendimiento del ciclo de Carnot.

3.2. Ciclos ORC

El ciclo Orgánico Rankine es una tecnología comercial para la producción de energía eléctrica a partir de fuentes de energía de medio/bajo nivel de temperatura (normalmente $T < 250^\circ\text{C}$). Su síntesis resulta similar al ciclo Rankine convencional de agua/vapor, a excepción de que el fluido de trabajo empleado es un fluido orgánico de elevado peso molecular (por ejemplo, hidrocarburos, isoctano, tolueno) [57] siendo un sistema de conversión de energía que entrega la tecnología básica para la producción de electricidad[7] en base a generación térmica.

Como muestra la figura 3.2, el ciclo Rankine convencional consta de cuatro componentes: un proveedor de calor también llamado evaporador o de la caldera, un dispositivo de expansión, un condensador para rechazo de calor y finalmente una bomba centrífuga para alimentar la caldera[58]. Tal como se presenta en la Figura 3.3 en este ciclo, el calor es convertido en trabajo cuando el fluido de trabajo se somete a los siguientes procesos[59, 7, 58],

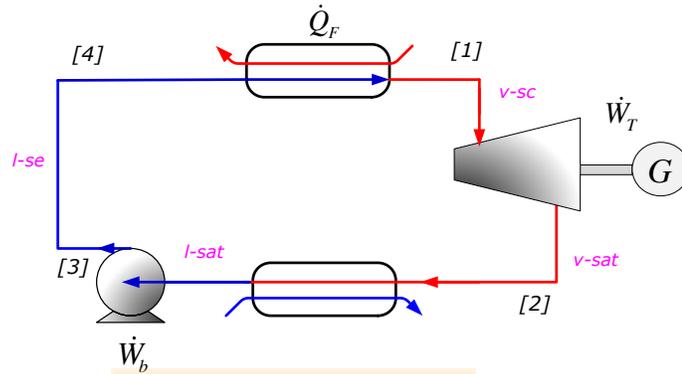


Figura 3.2: Ciclo Rankine para generación de potencia
Fuente: Elaboración propia.

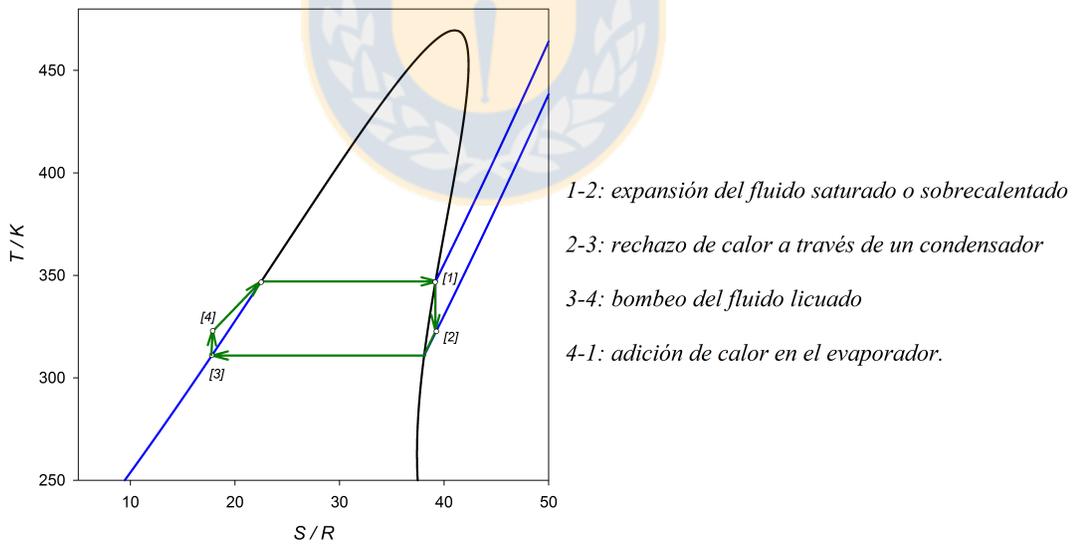


Figura 3.3: Diagrama T-S de un ciclo Rankine Orgánico compuesto por Pentano
Fuente: Elaboración propia.

3.2.1. Balance energía y materia en maquinas térmicas.

El análisis en base a la eficiencia de un ciclo está propuesto para comparar y evaluar las posibles configuraciones de ciclo Rankine orgánicos de forma cualitativa y rápida. Las ecuaciones que describen el rendimiento de cada componente de ciclo se deben desarrollar y se resolver en estado estacionario, para luego ser analizadas y posteriormente determinar el potencial de rendimiento que puede tener un ciclo particular [60]. El modelo descrito en esta sección es la configuración más común ORC, esta es un ciclo que posee una expansión de una sola etapa como se muestra en la figura 3.2.

3.2.1.1. Bomba centrífuga

La bomba centrífuga cumple la función de generar el movimiento del fluido de trabajo, es el elemento del ciclo que recupera la presión. La bomba se encarga de aumentar la presión del fluido en fase líquida para volver a introducirlo a la presión en la que se encuentra la caldera, cerrando de esta manera el ciclo. El fluido de trabajo (líquido saturado) que sale del condensador a baja presión P_3 recupera alta presión aquí para P_4 reingresar al evaporador. La eficiencia térmica de la bomba es definida como[60, 7]:

$$\eta_{bomba} = \frac{H_3 - H_4}{H_3 - H_{4s}} \quad (3.5)$$

Donde H_{4s} es la entalpía en la salida de la bomba bajo el supuesto que la compresión se realiza en forma isentrópica.

El trabajo requerido por la bomba de re-circulación es definido como,

$$\dot{W}_{bomba} = \dot{m}_{WF}(\hat{H}_3 - \hat{H}_4) \quad (3.6)$$

3.2.1.2. Hervidor o generador de vapor

La caldera se modelada de tal manera que toda el suministro de valor al ciclo de potencia (pre-calentamiento, evaporación y sobrecalentamiento) se lleva a cabo en un solo proceso de intercambio de calor adiabático que opera en contracorriente[61], de modo que la diferencia de temperaturas entre los extremos del intercambiador permanezca relativamente fija, o en el orden de magnitud. La Figura 3.4 muestra los flujos a través del hervidor, donde H se refiere a la entalpía de fluido y el subíndice se refiere al punto de estado se muestra en la Figura 3.2

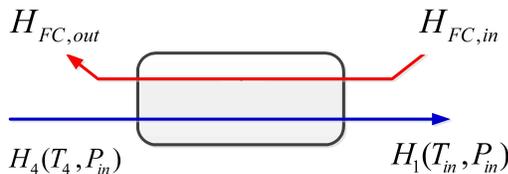


Figura 3.4: Diagrama de direcciones de flujo del fluido de trabajo a través de un Hervidor
Fuente: Elaboración propia.

En este esquema, la corriente que va desde (FC,in) a (FC,out) tiene un flujo másico fijo, y lo que cambia es la temperatura de la corriente. Similar efecto se observa en la corriente que va desde el punto 4

al punto 1 donde además, existe vaporización visible en la línea horizontal de temperatura constante de la figura 3.5. En este proceso existe de cruce de perfiles de temperatura en el proceso de intercambio, por lo que existen diferencias de temperatura.

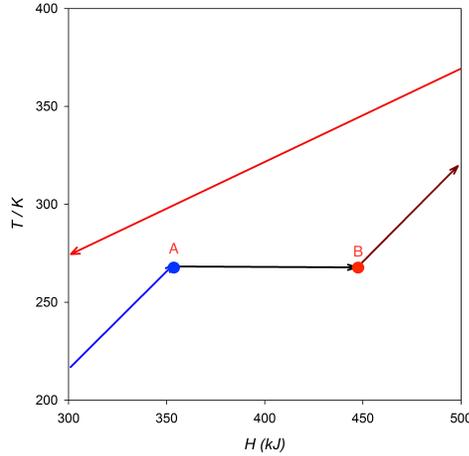


Figura 3.5: Perfiles de temperatura en el proceso de intercambio: (A) punto de saturación líquido (B) punto saturación vapor

Fuente: Elaboración propia.

El balance de energía en el hervidor se reduce a la siguiente forma considerando la temperatura de salida del fluido de transferencia de calor:

$$\dot{Q}_{herv} = \dot{m}_{WF}(\hat{H}_1 - \hat{H}_4) = \dot{m}_{FC}(\hat{H}_{FC,in} - \hat{H}_{FC,out}) \quad (3.7)$$

Esta expresión resulta del balance de energía e incluyendo el resultado del balance de materia, donde \dot{Q}_{herv} es el flujo de calor intercambiado en el hervidor, \dot{m}_{FC} es el flujo másico de la corriente caliente a enfriar y \dot{m}_{WF} es el flujo másico del fluido de trabajo.

3.2.1.3. Turbina

En esta etapa del proceso, el vapor sobrecalentado o saturado del fluido de trabajo se expande a través de la turbina para generar energía mecánica. En función a cómo el vapor de se expande, se despresuriza progresivamente por los álabes de la turbina. Finalmente, el vapor abandona la turbina a P_{out} a una presión más baja y a una temperatura operativa mas baja T_{out} .

La turbina y el generador se pueden modelar mediante un rendimiento iso-entrópico, condición que se escala a parámetros reales de operación mediante la adopción de los conceptos de eficiencia térmica de la turbina y eficiencia de conversión mecánica-eléctrica para el generador. La figura 3.6 muestra el generador acoplado a la turbina y los puntos de entalpías del fluido de trabajo involucrado en el proceso.

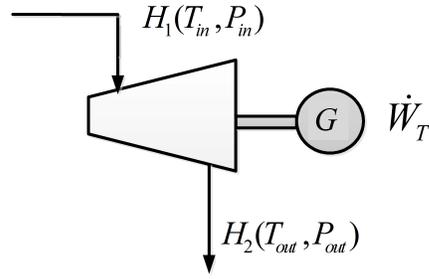


Figura 3.6: Diagrama turbina-generador

Fuente: Elaboración propia.

La eficiencia isentrópica de la turbina se define como,

$$\eta_{turbina} = \frac{H_1 - H_2}{H_1 - H_{2s}} \quad (3.8)$$

Donde H_{2s} es la entalpía en la salida de la turbina en una expansión isentrópica. El trabajo entregado por la turbina es ,

$$\dot{W}_{turbina} = \dot{m}_{WF}(\hat{H}_1 - \hat{H}_2) \quad (3.9)$$

y la eficiencia del generador,

$$\eta_{generador} = \frac{W_{Electrica}}{W_{mecanica}} \quad (3.10)$$

3.2.1.4. Condensador

Como el hervidor, en el condensador también existe intercambio de calor, pero en este caso, con un fluido frío, presentándose perfiles similares a la figura 3.5. La presión en el estado 3 corresponde a la presión de saturación a la temperatura en la que el fluido de trabajo condensa en la salida del intercambiador. La Figura 3.7 muestra los flujos asociados con el condensador .

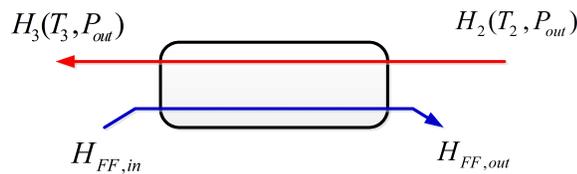


Figura 3.7: Diagrama de direcciones de flujo del fluido de trabajo a través de un condensador
Fuente: Elaboración propia.

El balance de energía en el condensador se reduce a la siguiente forma considerando la temperatura de salida del fluido de transferencia de calor:

$$\dot{Q}_{cond} = \dot{m}_{WF}(\hat{H}_3 - \hat{H}_2) = \dot{m}_{FF}(\hat{H}_{FF,in} - \hat{H}_{FF,out}) \quad (3.11)$$

Esta expresión resulta del balance de energía e incluyendo en él, el resultado del balance de materia, donde \dot{Q}_{cond} es el flujo de calor intercambiado, \dot{m}_{FF} es el flujo másico de la corriente fría a calentar y \dot{m}_{WF} es el flujo másico del fluido de trabajo.

3.2.1.5. Eficiencia del ciclo

Las ecuaciones 3.5 a 3.11 modelan todos los puntos operativos del fluido de trabajo, involucrado procesos de transferencia de calor con agua de enfriamiento, o calentamiento en el ciclo de potencia. Junto se pueden considerar los puntos operacionales en estado estacionario para todo el ciclo de potencia. Usando estos puntos operacionales, la aplicación sistemática de los balances de energía es de ayuda para comparar ciclos de potencia a través del concepto de eficiencia[62, 60],

$$\eta_{ciclo} = \frac{\dot{W}_{turbina} - \dot{W}_{bomba}}{\dot{Q}_{evaporador}} \quad (3.12)$$

$$\eta_{ciclo} = \frac{\dot{m}_{WF}(\hat{H}_1 - \hat{H}_2) - \dot{m}_{WF}(\hat{H}_3 - \hat{H}_4)}{\dot{m}_{WF}(\hat{H}_1 - \hat{H}_4)} \quad (3.13)$$

$$\eta_{ciclo} = \frac{(\hat{H}_1 - \hat{H}_2) - (\hat{H}_3 - \hat{H}_4)}{(\hat{H}_1 - \hat{H}_4)} = \frac{(\tilde{H}_1 - \tilde{H}_2) - (\tilde{H}_3 - \tilde{H}_4)}{(\tilde{H}_1 - \tilde{H}_4)} \quad (3.14)$$

3.3. Selección fluidos de trabajo en un ORC

Existen varios criterios generales que un fluido de trabajo debe satisfacer para ser utilizado en un ciclo. Por ejemplo: estabilidad, resistencia al ensuciamiento, baja corrosividad y toxicidad, baja inflamabilidad, entre otras, son características físicas y químicas preferibles[63]. Los fluidos de trabajo pueden ser categorizados desde el punto de vista estructural ó del tipo de átomos en la molécula del fluido, pero también de acuerdo a la curva de saturación de vapor que este posea, que es una de las características más importantes de los fluidos de trabajo en un ORC. Esta característica afecta la aplicabilidad de los fluidos, la eficiencia del ciclo, y la disposición de los equipos asociados en un sistema de generación de energía.

Como se muestra en la figura 3.8, en general hay tres tipos de curvas de saturación en el diagrama temperatura-entropía, las que se diferencian principalmente en el comportamiento geométrico de la envolvente de vapor saturado, a mencionar: fluido de pendientes positiva, negativa y el régimen intermedio caracterizado por gran pendiente[64],

La clase de fluidos de trabajo que podemos encontrar son isoentrópico, seco y húmedo[6, 10].

A partir de los diagramas T-S (figura 3.8) se observa que una caldera o un hervidor se emplean para sobrecalentar el vapor en caso de utilizar un fluido húmedo, y ejemplos representativos de estos son el agua y el amoníaco. La fase de vapor saturada de un fluido seco, en contraste, se convierte en vapor sobrecalentado después de la expansión isentrópica. Finalmente, se observa que un fluido iso-entrópico tiene una curva de saturación de vapor casi vertical, siendo ejemplos de esta clasificación el R11 y el fluorinal 85. Dado que el vapor se expande a lo largo de una línea vertical en el diagrama de T-S, el vapor saturado a la entrada de la turbina permanecerá en esa condición en la descarga de la turbina, sin lograr una condensación parcial o masiva de la corriente. Las características de saturación persistente a lo largo de expansión, sumada al hecho de que en el caso iso-entrópico no hay necesidad de instalar un regenerador

para ajustar la condensación de la fase, hace que estos fluidos iso-entrópicos tengan características ideales para ORC[65].

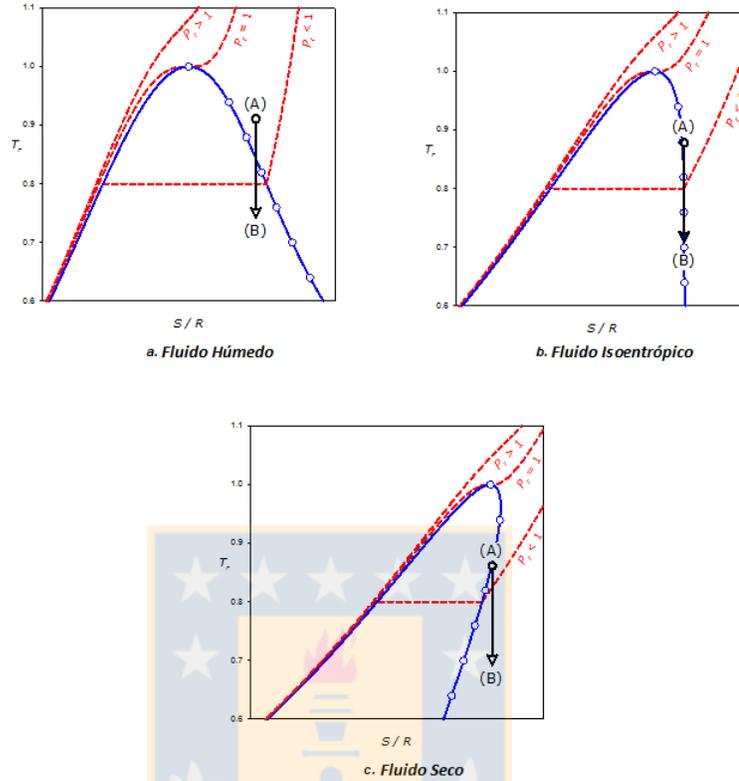


Figura 3.8: Clasificación fluidos de trabajo según pendiente de diagrama T-S; Línea isentrópica (A)→ (B)
Fuente: Elaboración propia.

Debido a la pendiente negativa de la curva de saturación de vapor para un fluido húmedo, la corriente de salida de la turbina típicamente puede contener una fracción importante de líquido saturado. La presencia de líquido en el interior de una turbina puede dañar álabes por efecto tribológico y también reducir por tal efecto la eficiencia iso-entrópica del equipo. Típicamente, la fracción vaporizada mínima en la salida de una turbina se mantiene por encima de 85 %. Para satisfacer tal restricción, el flujo alimentado a la turbina debe ser sobrecalentado[7]. Sin embargo, dada la reducción del coeficiente de transferencia de calor en la fase de vapor, el área de transferencia de calor debe incrementarse y por lo tanto, el costo de sobrecalentar aumenta significativamente.

3.4. Desarrollo teórico del diagrama T-S para fluidos puros

3.4.1. Ecuaciones y equilibrio de fases para fluidos vdW

Garrido y Segura [10] desarrollaron una expresión que permite predecir la pendiente de la entropía del vapor saturado en un diagrama temperatura-entropía, esto es realizando una analogía de la teoría de desplazamiento de Malesinski[11] para fluidos puros, considerando las condiciones de equilibrio,

$$\left. \frac{d\tilde{S}}{dT} \right|_{eq} = \frac{R}{T} \left(\frac{C_p^{ig}}{R} - \left\{ 1 + \frac{T}{R} \left[\tilde{A}_{2T}^{v*} - \frac{\tilde{A}_{vT}^v}{\tilde{A}_{2v}^v} \Omega^v \right] \right\} \right) \quad (3.15)$$

donde A^* corresponde a la contribución configuracional de la energía de Helmholtz definida por la ecuación 3.16

$$\tilde{A}^* = \tilde{A}^R - RT \ln \tilde{v} \quad (3.16)$$

y la energía de Helmholtz residual se desarrolla en base a la expresión descrita en la ecuación 3.17

$$\tilde{A}^R = \int_{\tilde{v}}^{\infty} \left(P - \frac{RT}{\tilde{v}} \right) d\tilde{v} \quad (3.17)$$

con la función Ω^v expresada en la ecuación 3.15, la cual es desarrollada de la for

$$\Omega^v = \tilde{A}_{vT}^v + \left. \frac{dP}{dT} \right|_{eq} \quad (3.18)$$

de acuerdo a la ecuación 3.15 si el término asociado a la pendiente de la entropía se anula, es posible despejar y desarrollar una función generalizada ψ , que es capaz de conectar el valor $\frac{C_p^{ig}}{R}$ con la pendiente de la entropía correspondiente a la fase vapor está dada por la relación que sólo considera valores y evaluaciones en el equilibrio de fases de la fase líquido-vapor,

$$\psi_{func} = 1 + \frac{R}{T} \left[\tilde{A}_{2T}^{v*} - \frac{\tilde{A}_{vT}^v}{\tilde{A}_{2v}^v} \left(\tilde{A}_{vT}^{v*} + \left. \frac{dP}{dT} \right|_{eq} \right) \right] \quad (3.19)$$

que para cualquier fluido vdW es posible despejar y obtener una relación única basa en términos de propiedades reducidas, lo que quiere decir que existe una universalización de la caracterización de fluidos tipo vdW, ya que se tiene la expresión,

$$\psi_{func} = \frac{1}{2} \times \left[\frac{(3\tilde{v}_r^V - 1) \left(2 - 6\tilde{v}_r^V + T_r [\tilde{v}_r^V]^3 \times dP_r/dT_r|_{eq} \right)}{\tilde{v}_r^V (6 + \tilde{v}_r^V [4\tilde{v}_r^V T_r - 9]) - 1} \right] \quad (3.20)$$

Donde es posible observar la universalización para tres hidrocarburos en la figura 3.9, metano y etano poseen un comportamiento húmedo en cambio propano posee comportamiento seco según la ecuación de vdW

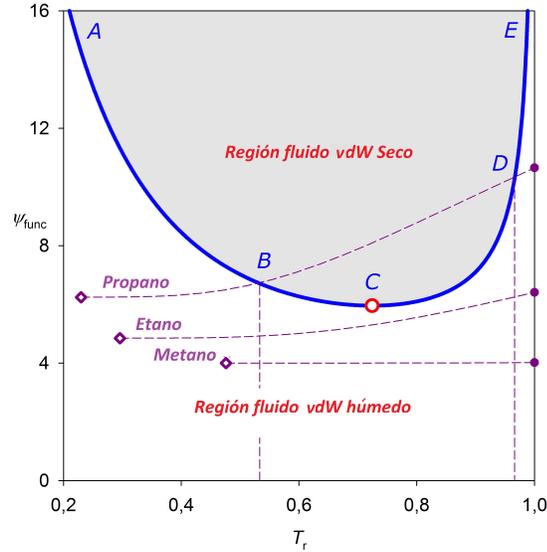


Figura 3.9: Clasificación de fluidos de trabajo tipo vdW. (—): función ψ_{func} para Fluidos vdW (—): C_P^{ig}/R para tres primeros miembros de serie de alcanos lineales. (●): punto triple. (◇): punto crítico. (○): punto mínimo para la función ψ .

Fuente: Elaboración propia.

El comportamiento de esta función y su aplicación para mezclas es objeto de estudio para la búsqueda de fluidos isoentrópico.

3.4.1.1. Función “ ψ ” y clasificación de geometría en hidrocarburos para vdW EoS.

Para poder determinar una primera aproximación fenomenológica de los fluidos, se utiliza la ecuación de estado de van der Waals (vdW EOS), por lo que en la ecuación 2.44 se fijan los valores $c_1 = 0$ y $c_2 = 0$. Además, el factor de cohesión se elige como $\alpha(T_r) = 1$, donde las reglas de mezclado siguen las ecuaciones 2.54 y 2.55 y utilizando la referencia [24] de la tabla 2.8.

Desde la ecuación 3.20 y la Figura 3.9 se observa la dependencia fundamental que tiene un fluido vdW en el C_P^{gi} que posee el fluido puro. Para clasificar los fluidos se considera una temperatura de referencia como $0.72 T_c$ de cada fluido y luego se considera el análisis de la función que describe el fluido de trabajo tal como se observa en la figura 3.10, donde (A) son Alcanos, (B) alcoholes y (C) Fluorocarbonos, aplicadas a temperatura $0.72 T_c$

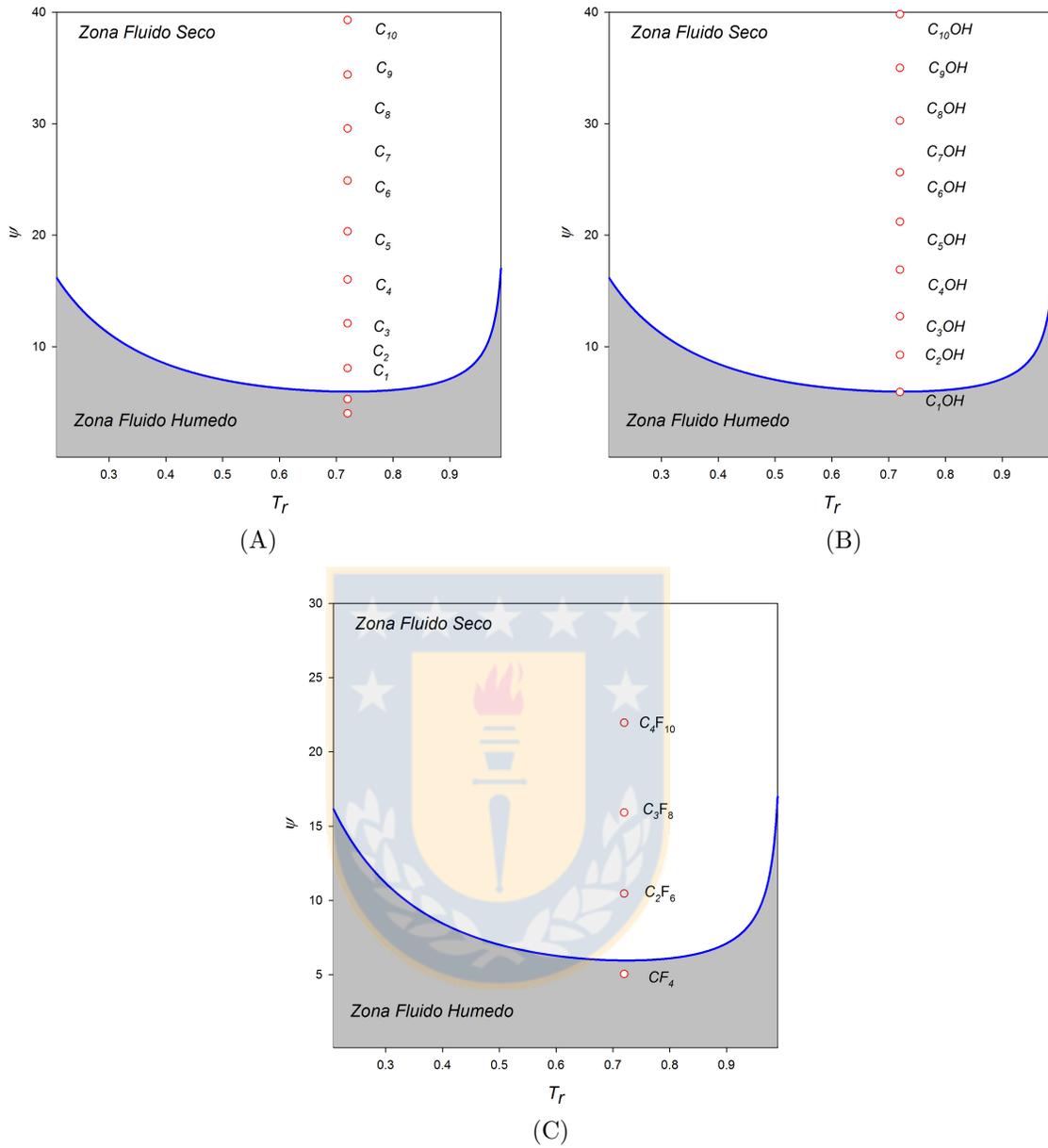


Figura 3.10: Distribución de valor de C_p^{ig}/R a $0.72T_c$ y valor de función ψ_{func} para hidrocarburos con vdW EoS
 Fuente: Elaboración propia.

Esto es debido a que en una temperatura $0.72 T_c$ se encuentra el mínimo considerado en la función ψ_{func} y por tanto al evaluar la capacidad calorífica de gas ideal a esta temperatura, se pueden aplicar directamente los criterios que describen el comportamiento de un fluido de trabajo según su diagrama temperatura- entropía que se resumen la tabla 3.1

Tabla 3.1: Comportamiento de pendiente y clasificación de fluido

Comportamiento	derivadas	ψ_{func}	$\frac{d\psi_{func}}{dT}$
Localmente húmedo	$\left. \frac{d\tilde{S}^V}{dT} \right _{eq} < 0$	$> C_p^{ig}/R$	-
Estacionario localmente húmedo	$\left. \frac{d\tilde{S}^V}{dT} \right _{eq} = 0; \left. \frac{d^2\tilde{S}^V}{dT^2} \right _{eq} < 0$	$= C_p^{ig}/R$	$< \frac{1}{R} \frac{dC_p^{ig}}{dT}$
Localmente seco	$\left. \frac{d\tilde{S}^V}{dT} \right _{eq} > 0;$	$< C_p^{ig}/R$	-
Estacionario, locamente seco	$\left. \frac{d\tilde{S}^V}{dT} \right _{eq} = 0; \left. \frac{d^2\tilde{S}^V}{dT^2} \right _{eq} > 0$	$= C_p^{ig}/R$	$> \frac{1}{R} \frac{dC_p^{ig}}{dT}$
Localmente Iso-entrópico	$\left. \frac{d\tilde{S}^V}{dT} \right _{eq} = 0; \left. \frac{d^2\tilde{S}^V}{dT^2} \right _{eq} = 0$	$= C_p^{ig}/R$	$= \frac{1}{R} \frac{dC_p^{ig}}{dT}$

Fuente: Elaboración propia.

En base a la caracterización mediante valores de C_p^{gi} (capacidad calorífica de gas ideal), es posible observar que para que estos fluidos de trabajo, poseen una clasificación seca a medida que crece la cadena de todos los tipos de hidrocarburos en estudio, además los valores correlacionados en base al número de carbonos pueden ser descritos por las siguientes funciones $C_p^{gi}(n)$ de la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Correlación para distintos grupos funcionales

Grupos	$C_p^{gi}(n)$
n-alcano	$0.004647 n^4 - 0.1269 n^3 + 1.3264 n^2 - 1.7363 n + 4.4865$
n-OH	$-0.009032 n^3 + 0.2451 n^2 + 2.6129 n + 3.0628$
CF	$0.1578n^2 + 4.8305n + 0.08999$

Fuente: Elaboración propia.

3.4.2. Ecuaciones y equilibrio para fluidos puros PC-SAFT

Según los trabajos realizados por Gross [37]SAFT-EoS puede describir cuantitativamente el comportamiento de fase de fluidos, en esta sección consideramos PC-SAFT EoS para hacer una clasificación para diferentes fluidos de trabajo, donde el objeto de estudio está focalizado en describir la geometría de los fluidos y caracterizarlos según su diagrama T-S como fluidos secos, isoentrópico o húmedos. Esto es posible utilizando la expresión generalizada en la ecuación 3.19 que permite expresar la función ψ en términos de la energía libre de Helmholtz, donde se puede observar un comportamiento similar en la figura 3.11 para el sistema butano y su respectivo diagrama T-S.

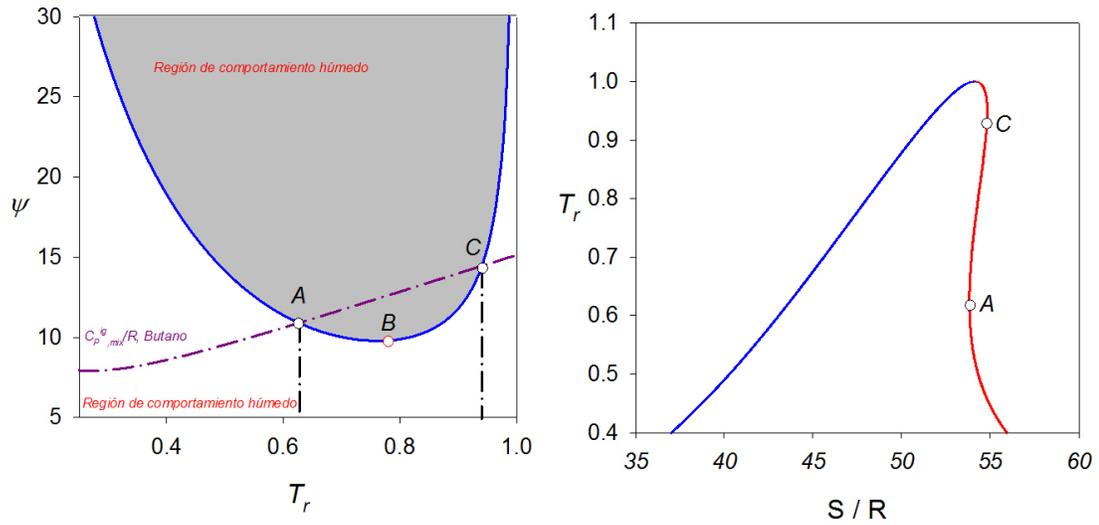


Figura 3.11: Cálculo de diagrama T-S y función ψ para butano utilizando PC-SAFT EoS (—): función ψ para butano; (---): C_p^{gi}/R Butano; (o): puntos estacionarios diagrama T-S (A) y (C); (o): punto mínimo para la función ψ (B)
 Fuente: Elaboración propia.

Realizando una comparación general para distintos modelos de ecuación de estado considerando los resultados de la función ψ presentados por Garrido [10] para modelos vdW, vdW-S, PR y RKS se observa que a medida que se mejora la predicción de la fase líquida por modificación de parámetros de la ecuación de estado esta comienza tener diferentes resultados de la función ψ . Esta comienza aumentar de valor en comparación al modelo cualitativo inicial (vdW), en la figura 3.12 se contrasta el comportamiento utilizando la ecuación de estado PC-SAFT, donde para una esfera rígida ($m=1$ o para una ecuación cúbica $\omega=0$), el comportamiento de la función ψ para esta ecuación de estado es similar a los modelos PR y RKS debido a que predicen un equilibrio de fases líquido-vapor similar.

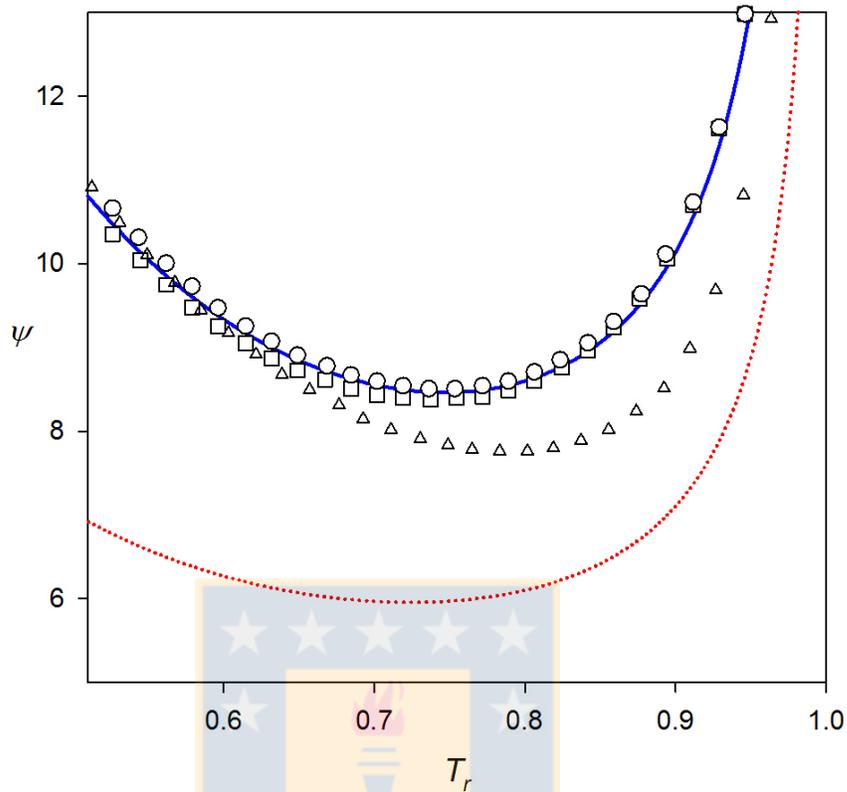


Figura 3.12: Función ψ aplicada a distintos modelos EoS para un sistema esférico y no polar ($m=1, \omega=0$) (—): función ψ para PC-SAFT EoS; (•): función ψ para vdW EoS (Δ): función ψ para vdW-S EoS. (\square): función ψ para PR-EoS (\circ): función ψ para RKS.

Fuente: Elaboración propia.

Los resultados mostrados en las figura 3.12 y 3.13, permiten concluir que las funciones ψ asociadas a ecuaciones de estado cuantitativas, en este caso PC-SAFT, se caracterizan por los mismos comportamientos geométricos previamente establecidos por otros modelos (vdW-S, PR, RKS). Particularmente para PC-SAFT, la función ψ adimensional es convexa, diverge matemáticamente al infinito tanto en el rango de baja temperatura y en la proximidad del punto crítico. Además, presenta un mínimo acentuado dentro del rango de saturación como los modelos cúbicos.

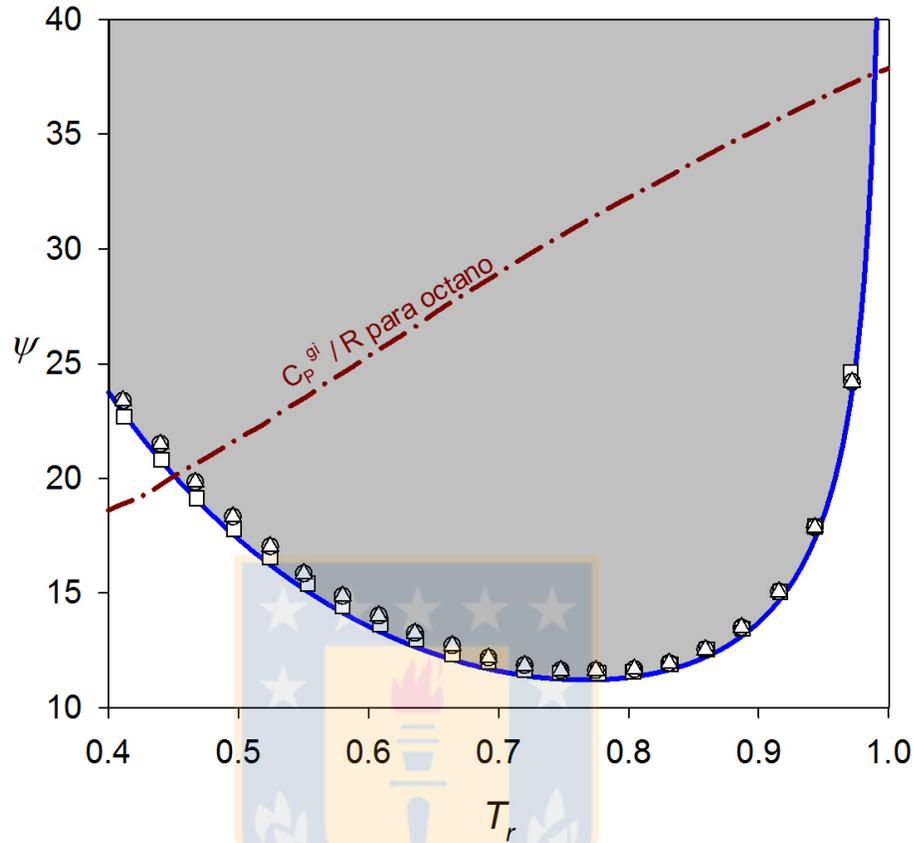


Figura 3.13: Función ψ para octano distintas ecuaciones de estado (—): función ψ para PC-SAFT ; (—•—): C_P^{gi}/R para n-octano. (Δ): función ψ para vdW-S EoS. (\square): función ψ para PR-EoS (\circ): función ψ para RKS

Fuente: Elaboración propia.

Con toda esta información y desarrollo de la caracterización de fluidos de trabajo para ciclos ORC, es posible parametrizar la función ψ en base al parámetro molecular “m” para un fluidos no asociativo, generalizar los valores mínimos de la función ψ y aplicar un criterio general que será visto en el punto 3.4.3.

3.4.3. Clasificación de fluidos PC-SAFT

En base a los resultados que señalan que los comportamientos son similares entre ecuaciones cúbicas y moleculares, ahora es posible formalizar un criterio de clasificación para fluidos de trabajo PC-SAFT. Considerando las ecuaciones 3.15 y 3.19, se desarrolla una definición equivalente ψ como,

$$\psi = \frac{C_P^{gi}}{R} - \frac{T}{R} \frac{1}{R} \frac{d\tilde{S}^V}{dT} \Big|_{eq} \quad (3.21)$$

Lo que conduce a la siguiente expresión para la derivada total de temperatura de a lo largo de los estados vapor-líquido:

En general, se ha observado que el valor ψ mínimo (ψ_{min}) mostrado en las Fig.. 3.14 y 3.15 es un descriptor para clasificar el comportamiento de expansión isentrópica de los fluidos de trabajo. De hecho, los componentes se clasifican inequívocamente como húmedos si $C_P^{gi}/R < \psi_{min}$ en el rango $0 < T_r < 1$. Además, con muy pocas excepciones (como el caso del azufre), el C_P^{gi} aumenta monótonamente con la temperatura. En consecuencia, el valor numérico de C_P^{gi}/R a la temperatura del punto ψ mínimo y cómo su magnitud se compara con ψ_{min} , nos da un primer acercamiento sobre una descripción rigurosa del comportamiento de los fluidos de trabajo. De la ecuación 3.21, es posible deducir que ψ_{min} matemáticamente satisface la condición

$$\frac{d\psi}{dT} = \psi_T = \frac{1}{R} \frac{dC_P^{gi}}{dT} - \frac{1}{R} \frac{d\tilde{S}^V}{dT} \Big|_{eq} - \frac{T}{R} \frac{d^2\tilde{S}^V}{dT^2} \Big|_{eq} = 0 \quad (3.22)$$

Análogamente al trabajo realizado por Garrido y Segura[10], aplicando el mismo procedimiento para obtener la clasificación de los fluidos de trabajo y considerando que los modelos SAFT cuantitativamente muestran resultados similares para ψ que en ecuación PR, la caracterización de ψ_{min} para el caso del modelo SAFT, se puede encontrar una dependencia del valor mínimo de la función con el número de segmentos y la temperatura reducida de la coordenada mínima, como se muestra en las figuras 3.14 y 3.15. Con esto se puede describir en base solo del número de segmentos el valor mínimo de de la función ψ para cualquier fluido

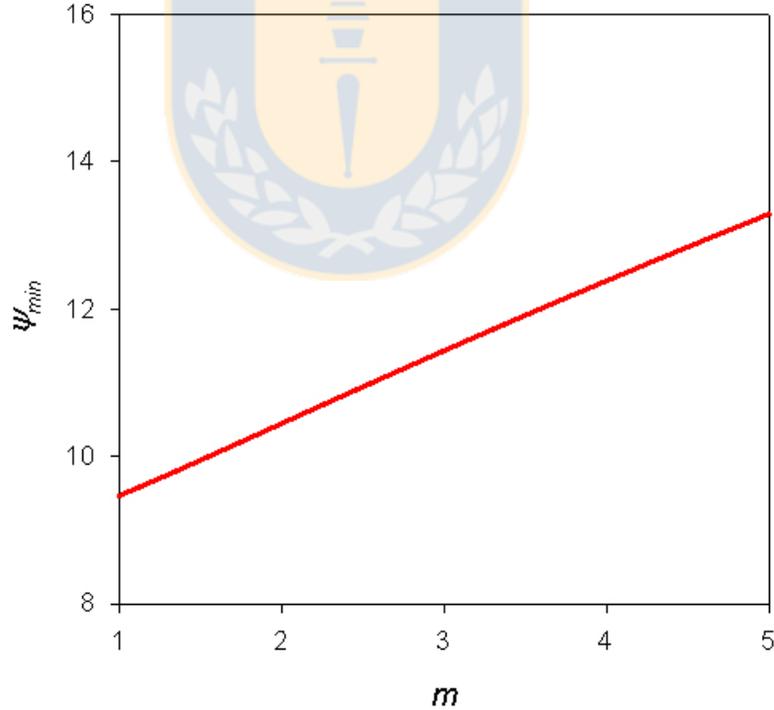


Figura 3.14: ψ_{min} en función de número de segmentos “m”. (—): función ψ_{min} para PC-SAFT EoS

Fuente: Elaboración propia.

Así, la figura 3.15 muestra claramente que dado que “m” representa principalmente efectos de tamaño molecular en moléculas no polares, los valores de ψ_{min} y T_r de los miembros de una serie homóloga particular aumentan a medida que aumenta la longitud de la cadena molecular. Además, como se ha dicho antes, el valor de C_P^{gi}/R también aumenta con el número de átomos que componen una molécula (o con la longitud de cadena) y con la temperatura. En consecuencia, el comportamiento de expansión isentrópica de un material depende de C_P^{gi}/R y ψ_{min}

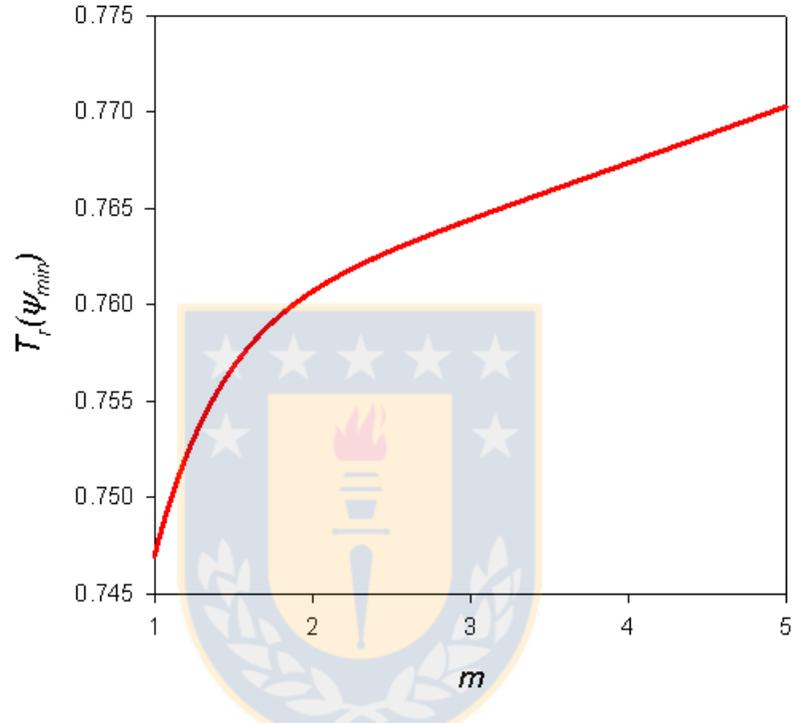


Figura 3.15: Temperatura reducida de ψ_{min} en función de número de segmentos “m”. (—): Temperatura reducida para ψ_{min} aplicada a PC-SAFT EoS
Fuente: Elaboración propia.

Una vez caracterizado el fluido con el número de segmento, encontrado el valor mínimo de la función adimensional y la temperatura a la cual este se presenta como mínimo, es posible evaluar el comportamiento de los fluidos de la figura 3.16, la cual ilustra la variación del comportamiento de expansión isentrópica de los miembros de tres series homólogas, alquiloaromáticos, alcanos lineales y fluorocarbonos. Los cálculos se han realizado utilizando el modelo PC-SAFT y el procedimiento de evaluación indicado por Garrido[10]. m , σ , ϵ de los fluidos puros indicados en la figura 3.16 se han obtenido de la tabla 2.11 y los valores de C_P^{gi} a través de la base de datos DIPPR

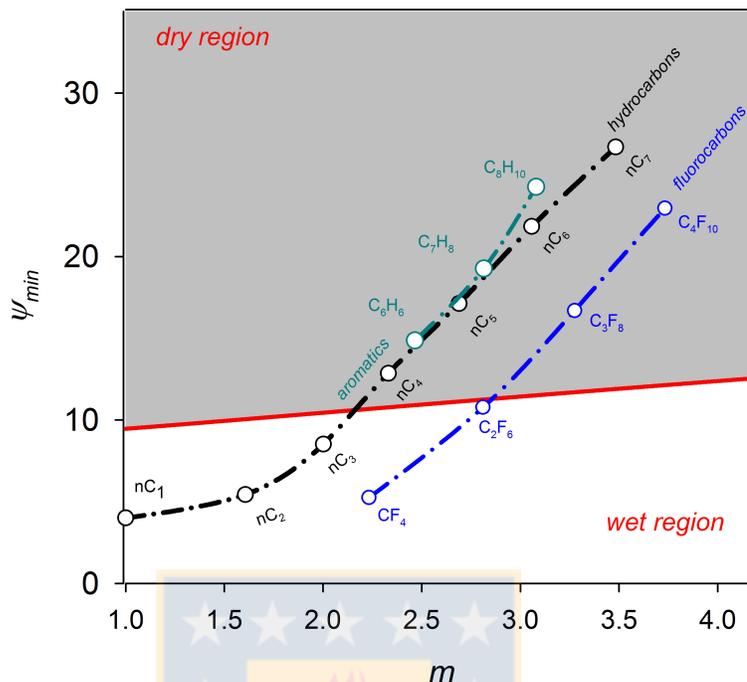


Figura 3.16: Clasificación de fluidos de trabajo en función de número de segmentos “m” PC-SAFT. (—○—): Serie homóloga Fluorocarbonos. (—○—): Serie homóloga bencenos ;(—○—): Serie homóloga n-alcenos

Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, comparando los valores de ψ_{min} y C_P^{gi}/R en $T(\psi_{min})$ se indica que:

- * Los compuestos alquilaromáticos presentan un comportamiento seco para todos los miembros de la serie, partiendo de benceno,

- * En buen acuerdo con los resultados informados anteriormente [66, 10], hidrocarburos lineales muestran un comportamiento seco a partir de butano,

- * Para el caso de los fluorocarbonos, el comportamiento seco incipiente comienza con el octafluoropropano

- * En cada uno de los casos anteriores, el comportamiento seco persiste a medida que aumenta la longitud de la cadena molecular

- * La figura 3.16 muestra que para los componentes no polares (alquilaromáticos, hidrocarburos lineales y fluorocarbonos), C_P^{gi}/R aumenta más rápido con “m” que ψ_{min} , induciendo así una clara transición del comportamiento húmedo a seco para un miembro bien identificado de cada serie. En la siguiente sección presentamos una alternativa rigurosa pero sencilla que explora la capacidad predictiva de PC-SAFT en mezclas para predecir valores de la función ψ .

3.5. Comportamiento isoentrópico para mezclas

3.5.1. Pendiente de entropía

Se define la expresión de entropía para una fase determinada como una función de la presión, temperatura y composición, con la particularidad que puede desarrollarse como la derivada parcial de la energía de Gibbs,

$$G_T^\pi = \left(\frac{\partial G^\pi}{\partial T} \right) = -S^\pi(T, P, x) \quad (3.23)$$

Donde el subíndice T indica la derivada parcial con respecto a la temperatura y el superíndice π representa la fase considerada.

Además se establece que si el operador diferencial de una función tridimensional, es diferencial exacta una vez y además es posible demostrar que la función con sus derivadas parciales al menos de segundo orden son continuas se puede extender de la forma,

$$df(x_1, x_2, x_3) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right) dx_2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_3} \right) dx_3 \quad (3.24)$$

En forma análoga con la energía libre de Gibbs, la expansión diferencial para la fase de la entropía, denominada esta por la derivada de la función de energía de Gibbs y en las variables de esta función está dada en una mezcla binaria por

$$dS^\pi = -dG(T, P, x)_T^\pi = -(G_{2T}^\pi dT + G_{TP}^\pi dP + G_{Tx}^\pi dx^\pi) \quad (3.25)$$

Ahora bien, de la estructura de la ecuación se pueden obtener todas las derivadas necesarias para la función entropía en las variables del grupo de la función de energía de Gibbs. En el caso presente, se requieren derivadas de la función entropía de una línea de equilibrio (fase vapor) a concentración constante; y por tanto, la diferencial dx anula siempre y los desplazamientos están dados por

$$\left. \frac{dS^\pi}{dT} \right|_{eq} = - \left(G_{2T}^\pi + G_{TP}^\pi \left. \frac{dP}{dT} \right|_{eq} \right) \quad (3.26)$$

En consecuencia se debe encontrar una expresión para $\left. \frac{dP}{dT} \right|_{eq}$, esta expresión resultará del desarrollo del equilibrio de fases.

3.5.2. Equilibrio de fases

Según las ecuaciones presentadas en el capítulo 2, aplicadas a las fases líquido-vapor (VLE) (2.10, 2.11, 2.12), las restricciones necesarias que los fluidos deben cumplir para estar en equilibrio son[10]

$$\begin{aligned} P^L &= P^V \\ \mu_i^L &= \mu_i^V \\ T^L &= T^V \end{aligned} \quad (3.27)$$

donde T es la temperatura, P es la presión y μ representa el potencial químico de las fases líquido (L) y el vapor (V), el potencial químico está dado por la propiedad molar parcial de la energía de Gibbs, que

está establecida como

$$\mu_1 = \bar{G}_1 \quad (3.28)$$

$$\mu_2 = \bar{G}_2 \quad (3.29)$$

Expandiendo la definición de potencial químico como propiedad molar parcial

$$\bar{G}_1 = \tilde{G} + x_2 \tilde{G}_x \quad (3.30)$$

$$\bar{G}_2 = \tilde{G} - x_1 \tilde{G}_x \quad (3.31)$$

considerando que la suma de la fracción de cada componente es

$$\sum x_i = 1 \quad (3.32)$$

por lo que para un sistema binario

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (3.33)$$

utilizando la ecuación 3.31, 3.30 y 3.33 diferenciandolas con respecto a la fracción molar , se obtienen

$$dx_2 = -dx_1 \quad (3.34)$$

$$\bar{G}_{(1)x} = \tilde{G}_x + \frac{dx_2}{dx_1} \tilde{G}_x + x_2 \tilde{G}_{2x} = x_2 \tilde{G}_{2x} \quad (3.35)$$

$$\bar{G}_{(2)x} = \tilde{G}_x - \frac{dx_1}{dx_1} \tilde{G}_x - x_1 \tilde{G}_{2x} = -x_1 \tilde{G}_{2x} \quad (3.36)$$

Siguiendo la teoría de desplazamiento de Malesinski[67] , suponiendo que un estado de equilibrio experimenta un desplazamiento infinitesimal d , de tal manera que se permita que la mezcla alcance un nuevo estado de equilibrio de fases α y β

$$\bar{G}_i^\alpha + d\bar{G}_i^\alpha = \bar{G}_i^\beta + d\bar{G}_i^\beta \quad (3.37)$$

desarrollado en términos liquido-vapor de los componentes binarios,

$$d\bar{G}_1^V = d\bar{G}_1^L \implies d\bar{G}_1^V - d\bar{G}_1^L = 0 \quad (3.38)$$

$$d\bar{G}_2^V = d\bar{G}_2^L \implies d\bar{G}_2^V - d\bar{G}_2^L = 0 \quad (3.39)$$

utilizando la ecuación 3.24 como referencia, considerando que la energía libre de Gibbs molar y sus respectivas derivadas parciales seguirán siendo función de las variables canónicas (x, T, P) , por lo que siempre se cumple que,

$$d\bar{G}_i = \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} dP + \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} dT + \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial x_i} dx_i \quad (3.40)$$

reemplazando en 3.30 y 3.31 para cada uno de los componentes,

$$d\bar{G}_{(1)} = \frac{\partial(\tilde{G} + x_2\tilde{G}_x)}{\partial P} dP + \frac{\partial(\tilde{G} + x_2\tilde{G}_x)}{\partial T} dT + \frac{\partial(\tilde{G} + x_2\tilde{G}_x)}{\partial x_1} dx_1 \quad (3.41)$$

$$d\bar{G}_{(2)} = \frac{\partial(\tilde{G} - x_1\tilde{G}_x)}{\partial P} dP + \frac{\partial(\tilde{G} - x_1\tilde{G}_x)}{\partial T} dT + \frac{\partial(\tilde{G} - x_1\tilde{G}_x)}{\partial x_2} dx_2 \quad (3.42)$$

se obtiene una expresión que relaciona las derivadas que se requieren para obtener expresiones de curvatura de la curva de entropía.

$$d\mu_{(1)} = d\bar{G}_{(1)} = (\tilde{G}_p + x_2\tilde{G}_{xP}) dP + (\tilde{G}_T + x_2\tilde{G}_{xT}) dT + (\tilde{G}_x + x_2\tilde{G}_{2x}) dx_1 + x_2\tilde{G}_{2x} dx_1 \quad (3.43)$$

$$d\mu_{(2)} = d\bar{G}_{(2)} = (\tilde{G}_p - x_1\tilde{G}_{xP}) dP + (\tilde{G}_T - x_1\tilde{G}_{xT}) dT + (\tilde{G}_x - x_1\tilde{G}_{2x}) dx_1 - x_1\tilde{G}_{2x} dx_1 \quad (3.44)$$

considerando las relaciones 3.38 y 3.39, reemplazando los términos de potencial químico de las ecuaciones 3.43 y 3.44 se tiene que para un punto de equilibrio, las relaciones diferenciales adoptan un conjunto de ecuaciones en forma matricial

$$\begin{pmatrix} G_P^L + x_2^L G_{xP}^L - (G_p^V + x_2 G_{xp}^V) & G_T^L + x_2^L G_{xT}^L - (G_T^V + x_2^V G_{xT}^V) \\ G_P^L - x_1^L G_{xP}^L - (G_p^V - x_1 G_{xp}^V) & G_T^L - x_1^L G_{xT}^L - (G_T^V - x_1^V G_{xT}^V) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dP \\ dT \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_2^L G_{2x}^L - x_2^V G_{2x}^V \\ -x_1^L G_{2x}^L & x_1^V G_{2x}^V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx_1^L \\ dx_1^V \end{pmatrix} = 0 \quad (3.45)$$

3.5.3. Fluido pseudo puro

Se denomina isopleta (también llamada isolínea) a la línea que une los puntos en los que una cierta magnitud es constante en un diagrama. En los diagramas de fase refiere a las curvas para proporción de composición constante como se muestra en la Figura 3.17.

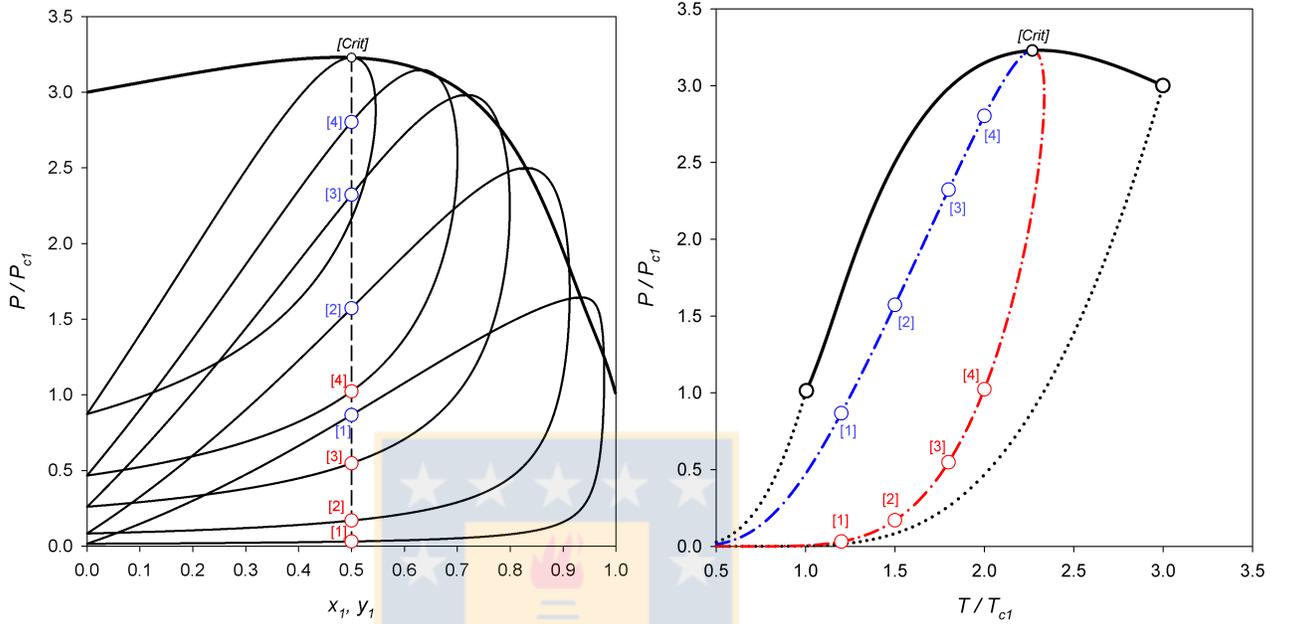


Figura 3.17: Evolución de Isopleta a partir de equilibrio de fases (\circ): estados en condición de rocío (\circ): estados en condición de burbuja;(-): línea crítica; (-●-): presión de rocío(-●-): presión de burbuja (\cdots): presiones de vapor

Fuente: Elaboración propia.

Para resolver la expresión 3.45 y obtener las expresiones (dT/dP) , (dT/dx) y dP/dx , en las variables que componen la energía libre de Gibbs, se deben anular términos que denominaremos constantes ya que requerimos las variación parcial de cada variable, por lo que anulando las diferenciales vectoriales además de ya considerar fracción de vapor constante ($dx_1^v = 0$). De esta forma los sistemas a resolver son

$$\begin{pmatrix} G_P^L + x_2^L G_{xP}^L - (G_p^V + x_2 G_{xp}^V) & G_T^L + x_2^L G_{xT}^L - (G_T^V + x_2^V G_{xT}^V) \\ G_P^L - x_1^L G_{xP}^L - (G_p^V - x_1 G_{xp}^V) & G_T^L - x_1^L G_{xT}^L - (G_T^V - x_1^V G_{xT}^V) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dP \\ dT \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_2^L G_{2x}^L - x_2^V G_{2x}^V \\ -x_1^L G_{2x}^L & x_1^V G_{2x}^V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx_1^L \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad (3.46)$$

Escrito directamente, el sistema de ecuaciones de 3 incógnitas en forma diferencial se transforma en un sistema de dos ecuaciones y dos derivadas incógnitas

$$(G_P^L + x_2^L G_{xP}^L - (G_p^V + x_2 G_{xp}^V)) dP + (G_T^L + x_2^L G_{xT}^L - (G_T^V + x_2^V G_{xT}^V)) dT + (x_2^L G_{2x}^L) dx_1^L = 0 \quad (3.47)$$

$$(G_P^L - x_1^L G_{xP}^L - (G_p^V - x_1 G_{xp}^V)) dP + (G_T^L - x_1^L G_{xT}^L - (G_T^V + x_2^V G_{xT}^V)) dT - (x_2^L G_{2x}^L) dx_1^L = 0 \quad (3.48)$$

O diferenciando respecto de la fracción molar

$$(G_P^L - x_1^L G_{xP}^L - (G_p^V - x_1 G_{xp}^V)) \left(\frac{dP}{dx_1^L} \right) + (G_T^L - x_1^L G_{xT}^L - (G_T^V + x_2^V G_{xT}^V)) \left(\frac{dT}{dx_1^L} \right) + x_2^L G_{2x}^L = 0 \quad (3.49)$$

$$(G_P^L - x_1^L G_{xP}^L - (G_p^V - x_1 G_{xp}^V)) \left(\frac{dP}{dx_1^L} \right) + (G_T^L - x_1^L G_{xT}^L - (G_T^V + x_2^V G_{xT}^V)) \left(\frac{dT}{dx_1^L} \right) - x_2^L G_{2x}^L = 0 \quad (3.50)$$

Resolviendo el sistema para las dos variables y simplificando es posible obtener una expresión para las derivadas correspondientes a la temperatura y la presión,

$$\frac{dT}{dx_1^L} = \frac{G_{2x}^L (G_p^V - G_p^L + G_{xP}^L (x_1^L - x_1^V))}{(G_T^L - G_T^V) (G_{xP}^V - G_{xP}^L) + (G_p^V - G_p^L) (G_{xT}^V - G_{xT}^L) - (G_{xP}^L G_{xT}^V - G_{xT}^L G_{xP}^V) (x_1^V - x_1^L)} \quad (3.51)$$

$$\frac{dP}{dx_1^L} = \frac{-G_{2x}^L (G_T^V - G_T^L + G_{xT}^L (x_1^L - x_1^V))}{(G_T^L - G_T^V) (G_{xP}^V - G_{xP}^L) + (G_p^V - G_p^L) (G_{xT}^V - G_{xT}^L) - (G_{xP}^L G_{xT}^V - G_{xT}^L G_{xP}^V) (x_1^V - x_1^L)} \quad (3.52)$$

De la división de las ecuaciones anteriores se deduce la expresión para las variaciones de presión con respecto temperatura,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-G_{2x}^L (G_T^V - G_T^L + G_{xT}^L (x_1^L - x_1^V))}{G_{2x}^L (G_p^V - G_p^L + G_{xP}^L (x_1^L - x_1^V))} \quad (3.53)$$

3.5.4. Curvatura de la entropía en fase saturada de vapor

En el punto anterior es posible encontrar la expresión de entropía en conjunto con sus definiciones para la pendiente (ecuaciones 3.23, 3.26), la concavidad de la entropía se puede obtener derivando nuevamente la ecuación 3.26 obteniendo,

$$\frac{d^2 S^\pi}{dT^2} = - \left(G_{3T}^\pi + G_{2TP}^\pi \left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq} + G_{TP}^\pi \left(\frac{d^2 P}{dT^2} \right)_{eq} \right) \quad (3.54)$$

Como se observa en ecuación 3.54 necesario conocer la expresión de la segunda derivada de la presión con respecto a la temperatura, utilizando la ecuación 3.53 antes propuesta para la primera derivada, realizando una derivación por segunda vez es posible obtener las nuevas expresiones por regla de la cadena,

$$\frac{d^2 P}{dT^2} = \frac{(G_p^V - G_p^L + G_{xP}^L (x_1^L - x_1^V)) \left(\left(\frac{dG_T^V}{dT} \right) - \left(\frac{dG_T^L}{dT} \right) + (x_1^L - x_1^V) \left(\frac{dG_{xT}^V}{dT} \right) + \frac{dx_1^L}{dT} G_{xT}^V \right)}{(G_p^V - G_p^L + G_{xP}^L (x_1^L - x_1^V))^2} \dots$$

$$\dots - \frac{-(G_T^V - G_T^L + G_{xT}^L(x_1^L - x_1^V)) \left(\left(\frac{dG_P^V}{dT} \right) - \left(\frac{dG_P^L}{dT} \right) + (x_1^L - x_1^V) \left(\frac{dG_{xP}^V}{dT} \right) + \frac{dx_1^L}{dT} G_{xP}^V \right)}{(G_p^V - G_p^L + G_{xP}^L(x_1^L - x_1^V))^2} \quad (3.55)$$

Donde las nuevas derivadas de las derivadas parciales se pueden obtener considerando nuevamente que siguen siendo función de las variables canónicas (x, T, P) ,

$$dG_\theta = \bar{G}_{\theta P} dP + G_{\theta T} dT + G_{\theta x_1} dx_1 \quad (3.56)$$

$$\frac{d\bar{G}_\theta^\pi}{dT} = G_{\theta T}^\pi + G_{\theta P}^\pi \frac{dP}{dT} + G_{\theta x_1} \frac{dx_1^\pi}{dT} \quad (3.57)$$

3.6. Mezclas isoentrópicas

En esta investigación, para determinar las propiedades del equilibrio de fases líquido - vapor y las funciones derivativas correspondientes (e.g. entalpía, entropía y derivadas), es necesario utilizar herramientas computacionales, por ende, todos los cálculos se hacen mediante el software Wolfram Mathematica®.

3.6.1. Generación de mezclas isoentrópicas fluidos vdW.

Para el estudio riguroso, cualitativo y fenomenológico de la geometría del diagrama T-S de la fase vapor para mezclas de fluidos vdW , de acuerdo a las coordenadas globales de estos fluidos; el fluido se parametrizada de acuerdo a lo estipulado por van Konynenburg Scott (1985) donde se describen las mezclas tipo vdW de acuerdo a “ ζ ” como la que establece la diferencia de densidad de energía de cohesión entre moléculas de distinto tipo que componen una mezcla binaria. Normalmente, el parámetro es creciente con la temperatura crítica de la especie 2 (o en su defecto el pozo potencial). El orden de magnitud del valor absoluto de ζ correlaciona directamente con la diferencia de volatilidad de las especies puras, “ ζ ” es una variable representativa de la diferencia de tamaño molecular entre los componentes. Cuando es nulo, las moléculas constituyentes de una mezcla poseen igual volumen de influencia, dando origen a soluciones tipo Porter que están caracterizadas sólo por efectos de fuerza. Finalmente “ λ ” es quien contiene información específica acerca de la densidad de energía de cohesión que caracteriza a la interacción molecular entre especies distintas.

3.6.2. Función “ ψ ” y efecto de las coordenadas globales para la búsqueda de fluidos isoentrópicos.

El resultado de aplicar las definiciones de coordenadas globales de mezcla de fluidos vdW,

$$\frac{d\tilde{S}}{dT} = \frac{R}{T} \left[\frac{C_{P,mix}^{gi}}{R} - 1 + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{8RT_{r,1}(\xi-1)(R\xi \left[8 - \frac{dp_{r,1}}{dT_{r,1}} + 2x_1 \frac{dp_{r,1}}{dT_{r,1}} \right] - (8 + \frac{dp_{r,1}}{dT_{r,1}}) - 8 \frac{dp_{r,1}}{dT_{r,1}} (\xi-1))}{(8\tilde{v}_{r,1}^v(-1+\xi) + R(1+\xi-2x_1\xi))^2} \times \dots \right. \quad (3.58)$$

$$\dots \times \left(\frac{1}{\frac{64(\xi-1)^2 RT_{r,1}}{(R(\xi-2\xi x_1+1) + 8(\xi-1)\tilde{v}_{r,1}^v)^2} - \frac{27 \left[R^2 x_1^2 - \frac{R^2(-1+x_1)^2(1+\zeta)(1+\xi^2)}{((-1+\zeta)(-1+\xi)^2)} \right] + \frac{2(\Lambda-1)(x_1-1)x_1 \sqrt{-\frac{(\zeta+1)(\xi+1)^2 R^4}{(\zeta-1)(\xi-1)^2}}}{\sqrt{1-\zeta^2}}}{32[\tilde{v}_{r,1}^v]^3}} \right)$$

Considerando la derivada nula de la entropía y despejando la ecuación 3.58, permite tener una expresión en base a parámetros adimensionales de una mezcla tipo vdW,

$$\psi_{mix} = -1 + \frac{8RT_{r,1}(\xi-1)(R\xi \left[8 - \frac{dp_{r,1}}{dT_{r,1}} + 2x_1 \frac{dp_{r,1}}{dT_{r,1}} \right] - (8 + \frac{dp_{r,1}}{dT_{r,1}}) - 8 \frac{dp_{r,1}}{dT_{r,1}} (\xi-1))}{(8\tilde{v}_{r,1}^v(-1+\xi) + R(1+\xi-2x_1\xi))^2} \times \dots \\ \left(\frac{1}{\frac{64(\xi-1)^2 RT_{r,1}}{(R(\xi-2\xi x_1+1) + 8(\xi-1)\tilde{v}_{r,1}^v)^2} - \frac{27 \left[R^2 x_1^2 - \frac{R^2(-1+x_1)^2(1+\zeta)(1+\xi^2)}{((-1+\zeta)(-1+\xi)^2)} \right] + \frac{2(\Lambda-1)(x_1-1)x_1 \sqrt{-\frac{(\zeta+1)(\xi+1)^2 R^4}{(\zeta-1)(\xi-1)^2}}}{\sqrt{1-\zeta^2}}}{32[\tilde{v}_{r,1}^v]^3}} \right) \dots \times \frac{1}{(8\tilde{v}_{r,1}^v(-1+\xi) + R(1+\xi-2x_1\xi))^2} \quad (3.59)$$

La adimensionalización de la expresión 3.59, señala que existe un diagrama único de la función ψ para un tipo de coordenada global específica a concentración fija, la cual está descrita en función de las propiedades reducidas de la mezcla ($T_{r,1}, P_{r,1}, dP_{r,1}/dT_{r,1}$). Además, según la figura 3.18 una mezcla de fluidos de características diferentes (secos/húmedos) generan isoentropía debido a la transversalidad que tiene el valor de $C_{P,mix}^{gi}$ a distintas composiciones, por lo que la función siempre intercepta el punto mínimo de esta función la cual le da la característica de isoentropía.

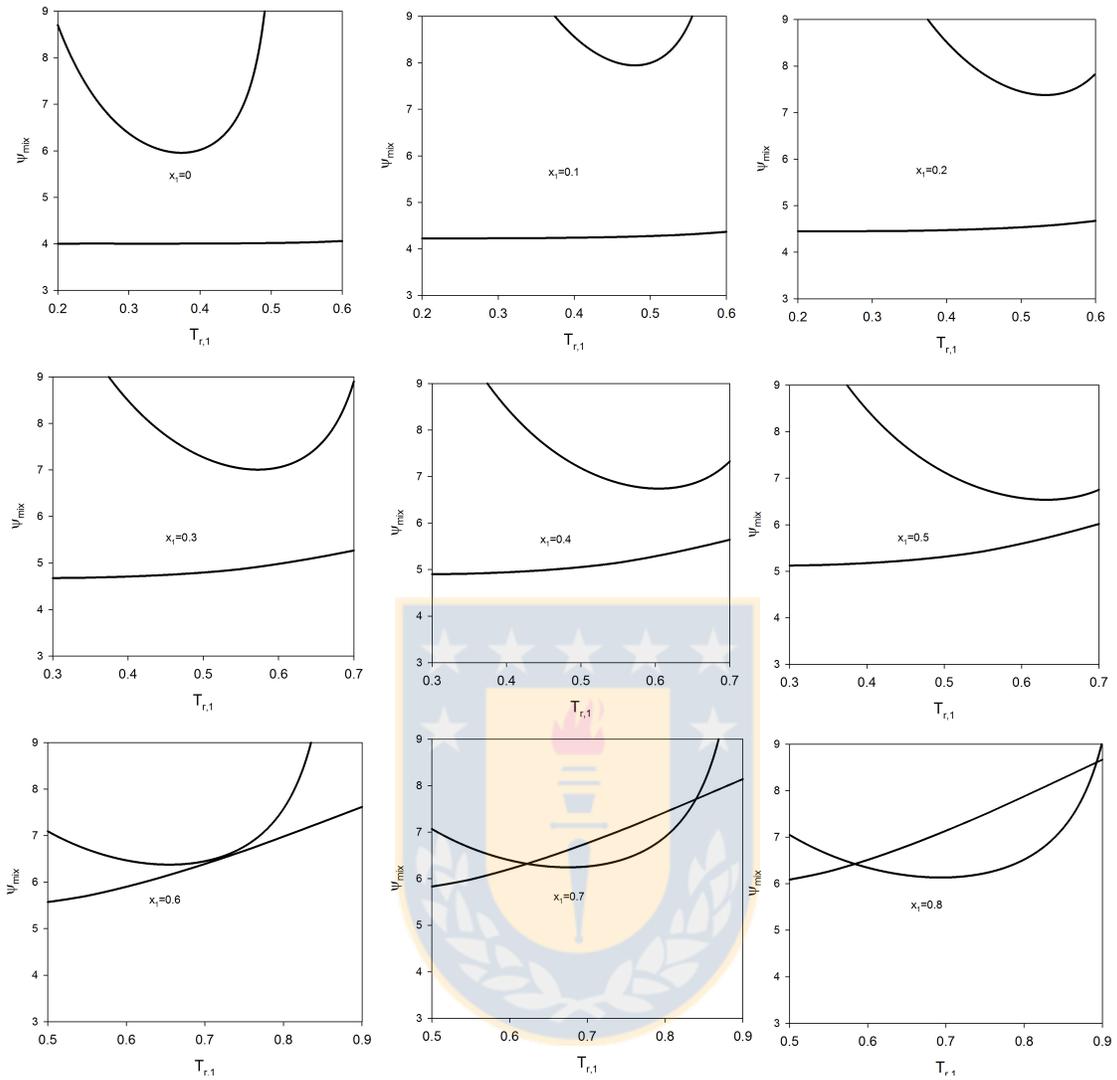


Figura 3.18: Evolución función ψ en mezclas en conjunto C_p^{gi} de mezcla para sistema (1) metano + (2) propano

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 3.19 se observa tanto el comportamiento de la función ψ , como del diagrama T-S en concentración isoentrópica de la mezcla compuesta por metano-propano.

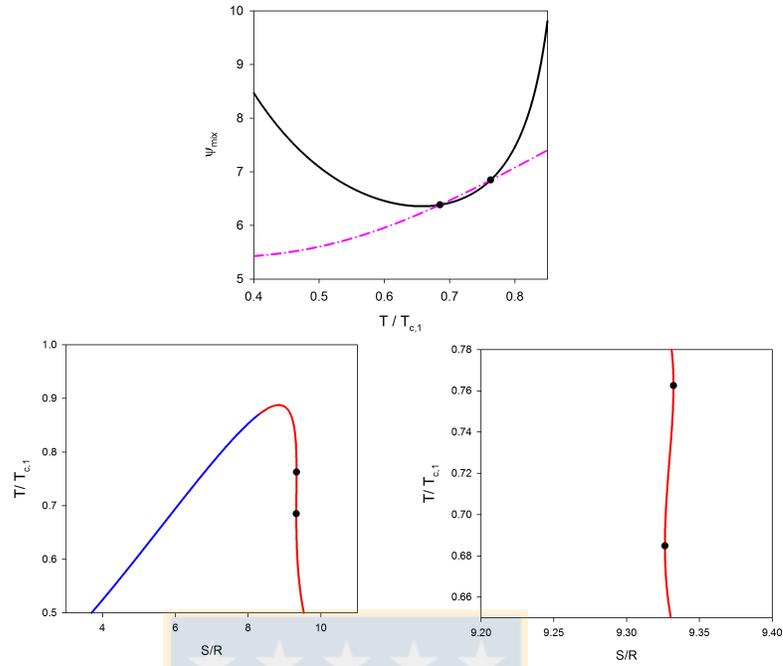


Figura 3.19: Diagrama T-S y función ψ de mezcla (1) metano + (2) propano a concentración isoentrópica
 Fuente: Elaboración propia.

Para el sistema de (1) metano + (2) propano de la figura 3.19, se tiene el diagrama que expresa la totalidad del fenómeno a distintas concentraciones y la existencia de isoentrópía en la figura 3.20 , esta función es quien determina la geometría local de una mezcla de fluidos vdW, por lo que en una composición isoentrópica es posible observar la intersección de la función $C_{P,mix}^{gi}/R$ con la función ψ , considerando una mezcla de dos geometrías distintas en condición de fluido puro según figura 3.10.

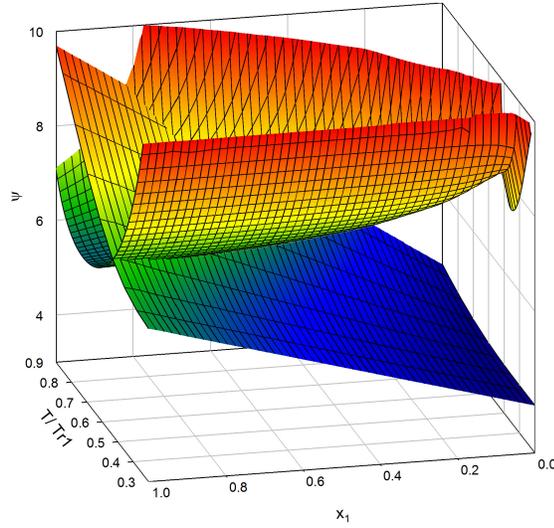


Figura 3.20: Función ψ y C_P^{gi} de mezcla en todo el rango de temperatura y composición

Fuente: Elaboración propia.

Una vez estudiado el comportamiento de la función “ ψ ”, el estudio se extiende a mezclas conocidas, conformadas por fluidos puros conocidos y clasificados geoméricamente según los criterios expresados por Garrido[10]. Una vez obtenido el diagrama completo de la transición húmeda/isoentrópica/seca, es posible generar un protocolo de cálculo generalizado de fluidos isoentrópicos en base a encontrar las temperaturas (T) y concentraciones (x_1^*) isoentrópicas para n-alcános, n-OH, fluorocarbonos utilizando vdW EoS, para el estudio cualitativo de los fluidos de trabajo se considera un valor de C_P^{gi} a la temperatura de referencia $T_r=0.72$, ya que en esa coordenada de temperatura la geometría de la función ψ se presenta en su punto mínimo. Considerando los valores de C_P^{gi} correlacionados según su número de carbonos de la tabla 3.2 y las ecuaciones 2.46, 2.47 y 2.48 para propiedades críticas es posible observar el siguiente comportamiento

3.6.3. Equilibrio de fases y cálculo de isoentropía.

Cada equilibrio de fase se basa en la resolución sistemática de las ecuaciones 3.27, 3.28, 3.29, 3.26, 3.54 donde se propone un sistema de ecuaciones en el espacio de Helmholtz. En este caso, las variables incógnitas son de la temperatura (T), volumen de vapor \tilde{v}^V y líquido \tilde{v}^L , como también las composiciones del vapor x^V y del líquido x^L .

Dado a que el componente de un fluido de trabajo vdW puro isoentrópico posee las características de su función $\psi = C_P^{gi}$ y $\frac{d\psi}{dT_r} = 0$ en un valor de $C_P^{gi} = 5,95$, se propone una manera simplificada para determinar el punto inicial de composición.

$$C_{P1}^{gi}(x_1) + C_{P2}^{gi}(1 - x_1) = 5,95 \quad (3.60)$$

La intención de realizar el estudio de hidrocarburos como fluido de trabajo y sus mezclas entre estos fluidos de características geométricas distintas en el diagrama T-S, es generar mezclas de comportamiento isoentrópico mezclando fluidos de distinto comportamiento y establecer cómo varía la eficiencia térmica

del ORC a partir de un fluido puro, añadiendo un fluido que se encuentre en la zona contraria a éste (si es húmedo se añade un fluido de trabajo seco y si es seco se añade un fluido de trabajo húmedo), lo que obliga a que siempre tenga que ser la combinación Seca/Húmeda.

Considerando los grados de libertad se tiene

-Numero de incógnitas: $N_i = 5 (T, \tilde{v}^V, \tilde{v}^L, x_1^*, x_1^L)$

-Numero de ecuaciones: $N_e = 5 (\nabla P = 0, \nabla \mu_1 = 0, \nabla \mu_2 = 0, d\tilde{S}/dT = 0, d^2\tilde{S}/dT^2 = 0)$

-Numero de grados de libertad: $N_{GL} = N_i - N_e = 0$

la utilidad de este análisis es que se desprende que el sistema en equilibrio posee única solución para la isoentropía de la fase vapor, por lo que dado una mezcla de características seco/húmedo existe una concentración x_1^* que es capaz de generar una mezcla isoentropía, y dado a que todo está en función del número de carbonos y de la concentración, basta con encontrar un punto isoentrópico y generar una tabla iterativa que resuelva este mismo sistema variando el número de carbonos.



3.6.4. Resultados de la geometría del diagrama T-S para mezclas binarias

La primera aproximación al cálculo del equilibrio de fases e isoentropía de las mezclas de hidrocarburos, es asegurar comportamientos diferentes, esto se puede lograr fijando los valores de número de carbono en el rango $1 < n < 10$. para metano $n=1$ y para decano $n=10$, obteniéndose los siguientes diagramas T-S y comportamientos de la figura 3.21,

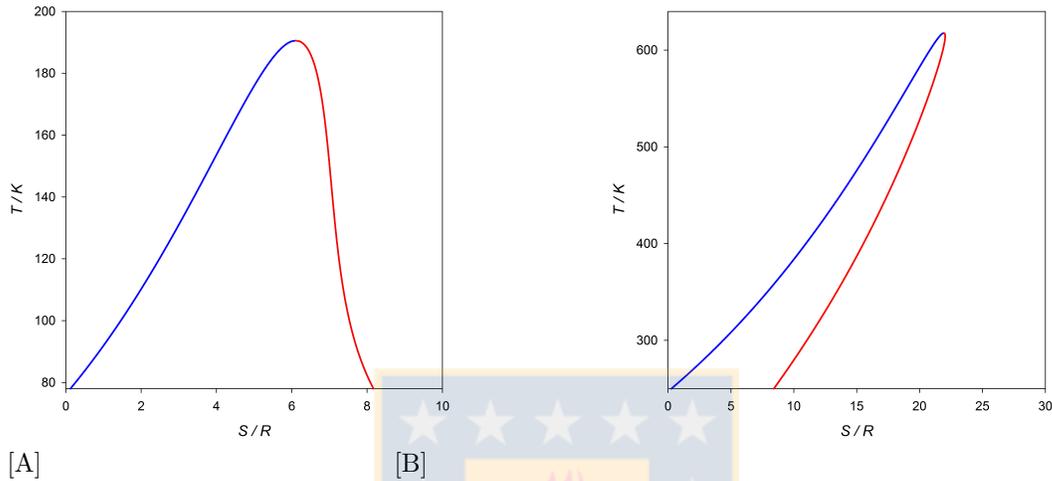


Figura 3.21: Diagrama T-S de los sistemas [A] metano y [B] n-decano utilizando ecuación de vdW
Fuente: Elaboración propia.

En la figura se observan los comportamientos para metano y n-decano, dado que metano tiene comportamiento húmedo y n-decano seco, es posible encontrar isoentropía.

Considerando las ecuaciones 3.26 y 3.54 que se desarrollaron, más las ecuaciones correspondientes al equilibrio de fases para determinar la isoentropía en el Capítulo 2 es posible analizar su aplicación a mezclas de hidrocarburos y observar como se predice la isoentropía de forma cualitativa y fenomenológica utilizando la ecuación de vdW. En el caso del sistema (1) metano + (2) n-decano de la figura 3.21, se puede encontrar la condición de isoentropía para esta mezcla entre fluido húmedo y seco, el cual se muestra en la siguiente figura 3.22 con los valores de la primera y segunda derivada de la entropía.

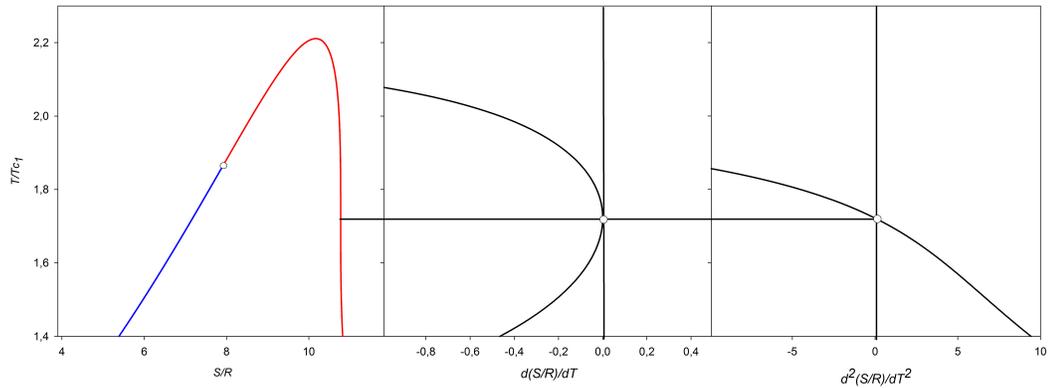


Figura 3.22: Diagrama T-S sistema (1) metano + (2) n-decano a concentración isentrópica $x_1^*=0.8503$

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 3.22 es posible observar los valores numéricos tanto de la pendiente como de la concavidad de la curva de vapor saturado a lo largo de todo el diagrama T-S. Estos dos valores son nulos para la concentración isentrópica cuyo valor resultante es $x_1 = 0.8503$. Es interesante observar en este ejemplo cómo la adición de una nueva especie, o solvente, es capaz de controlar las características iniciales de un soluto.

3.6.4.1. Análisis de comportamiento isoentrópico en la serie metano + n-alcano

En esta sección consideramos la evolución del comportamiento isoentrópico para una serie de solutos con diferentes tipos de solvente. Para tal efecto, se consideran los sistemas binarios constituidos por metano y n-alcano, los cuales están correlacionados con el número de carbonos para presión, temperatura crítica y C_p^{gi}/R (eq 2.47, 2.46 y tabla 3.2 respectivamente) donde como resultado se tiene la caracterización de las zonas húmedas, secas e isoentrópicas que estos presentan a distintas concentraciones. Es posible observar un aumento de la concentración del componente húmedo a medida que el componente seco comienza a aumentar su número de carbonos en la cadena, esto es debido a un incremento de la característica seca del fluido a medida que la cadena aumenta su longitud. Por otro lado, si el soluto comienza a tener una característica de fluido isoentrópico ($C_p^{gi}/R=6.95$ a temperatura $0.72T_C$ para todo fluido puro), esto se obtiene cuando el número de carbonos tiene el valor de $n=2.95$ por lo que se puede deducir el límite establecido por

$$\lim(n)_{x_1^* \rightarrow 0} = 2,95 \quad (3.61)$$

Que representa geoméricamente un punto de inflexión $d\tilde{S}/dT = 0$ y $d^2\tilde{S}/dT^2 = 0$ para un fluido vdW puro.

Cuando este valor de “n” se evalúa en la ecuación correlacionada de C_p^{gi}/R para mezclas se obtiene el mismo valor en el que se observa $\frac{d\psi_{func}}{dT} = 0$, lo que confirmaría el cálculo correcto de isoentropía en mezclas predichas por el modelo vdW,

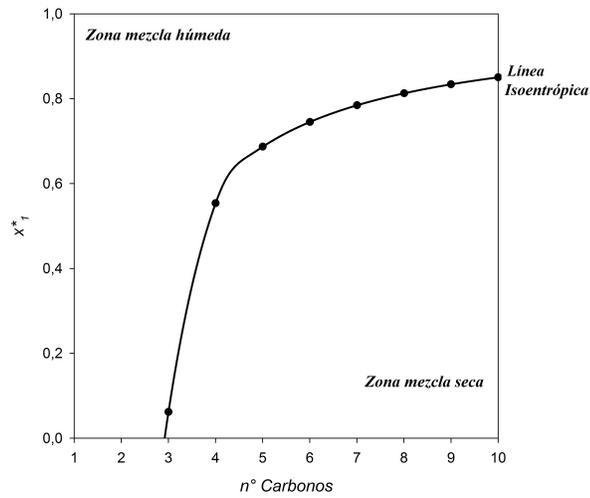
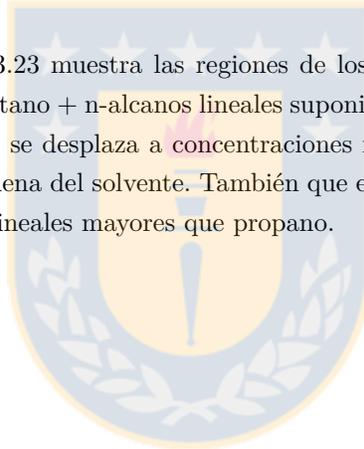


Figura 3.23: Comportamiento isoentrópico sistema (1) Metano + (2) n-alcano $k_{ij}=0$

Fuente: Elaboración propia.

Particularmente, la figura 3.23 muestra las regiones de los diferentes regímenes de comportamiento observables para mezclas de metano + n-alcanos lineales suponiendo parámetro de interacción nulo. Como era de esperar, el dominio seco se desplaza a concentraciones más altas de metano (especie húmeda) en función de la longitud de la cadena del solvente. También que el modelo vdW predice que el régimen seco es posible para hidrocarburos lineales mayores que propano.



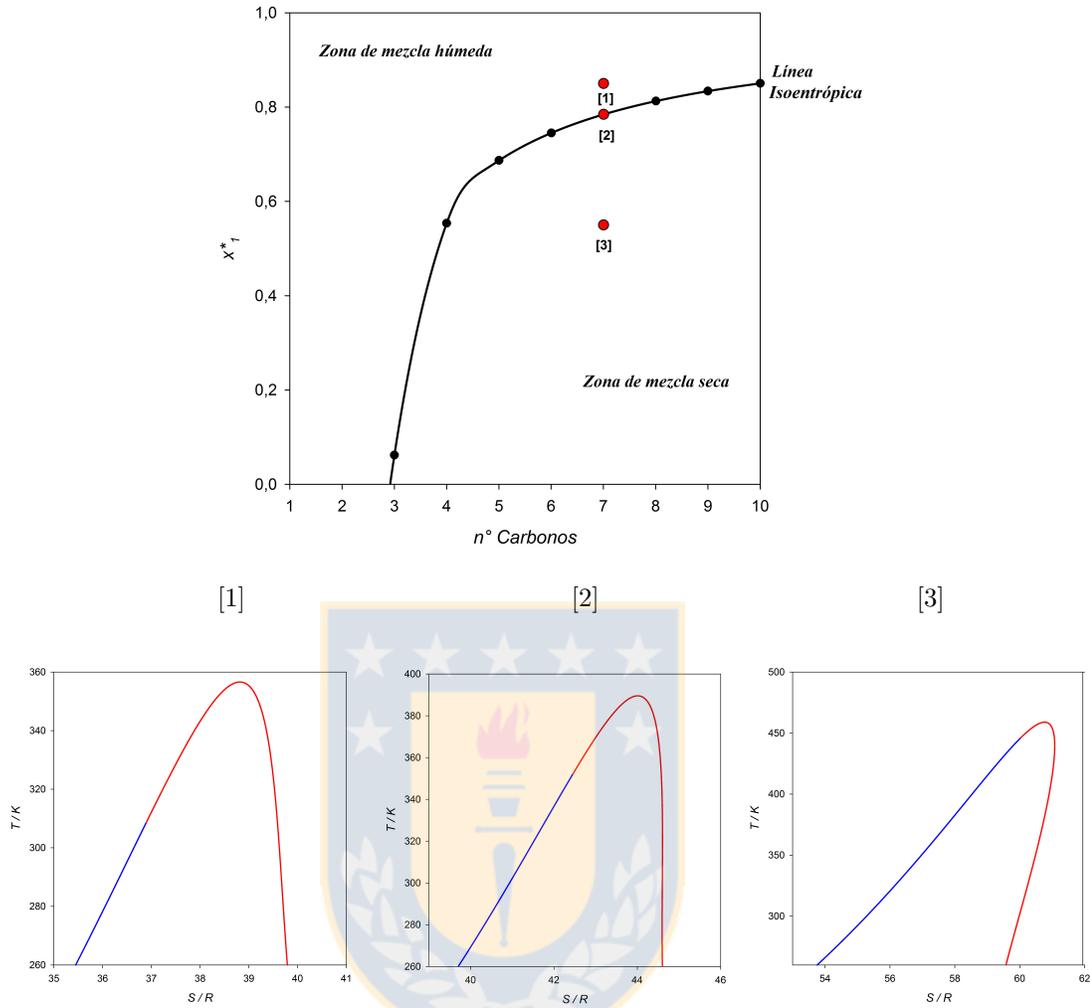


Figura 3.24: Evolución de la Isoentropía en función del cambio de concentración de componentes seco/húmedo. ($k_{ij} = 0$)

Fuente: Elaboración propia.

La figura 3.24 muestra la evolución geométrica de un conjunto de isopletas tomadas de los puntos [1], [2] y [3] de la Figura 4.6 superior para el sistema metano (1) + heptano (2). En particular, se observa cómo evoluciona el comportamiento húmedo / isoentrópico / seco en medida que se aumenta la concentración de componente seco (heptano).

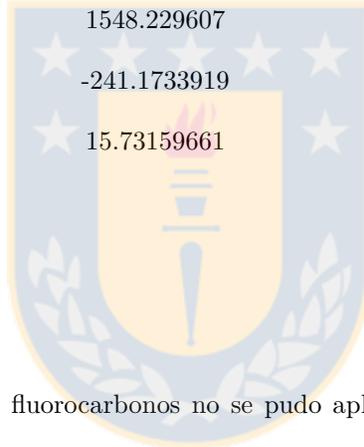
Cabe destacar que cualquier concentración sobre la línea isoentrópica calculada, corresponden a comportamientos secos de mezclas, mientras que las zonas inferiores a la línea pertenecen a comportamientos seco.

3.6.5. Generación de mezclas isoentrópicas con ecuaciones vdW y PR

Siguiendo la misma metodología para el cálculo de coordenadas isoentrópicas, se ajustan los parámetros de la correlación de propiedades críticas según el trabajo de Bidart[27], donde esta se aplica para alcoholes y se reemplazan en las expresiones 2.47 y 2.46,

Tabla 3.3: Valores de constantes de correlación alcoholes aplicados a ecuación 2.47 y 2.46

$c_i(T)$	$c_i(P)$
-1396.480924	194.2302377
7670.891544	1
-12543.2997	-41.28831434
10833.55281	-0.09177352
-5374.952079	1.093433423



1548.229607
-241.1733919
15.73159661

Fuente: Elaboración propia.

Para la parametrización de fluorocarbonos no se pudo aplicar la ecuación de Bidart, por lo que se optimizó la siguiente expresión

$$T_c(K) = \sum_1^8 c_i(T) \left(n^{(i-1)/2} \right) \tag{3.62}$$

$$P_c(K) = \sum_1^8 c_i(P) \left(n^{(i-1)/2} \right) \tag{3.63}$$

con los parámetros que se muestran en la tabla 3.4

Tabla 3.4: Valores de constantes de correlación fluorocarbonos

$c_i(T)$	$c_i(P)$
114.250	58.705
79.145	-13.956
30.092	-9.713
6.088	-0.534
-0.674	1.877
-1.142	1.181
-0.394	0.185
0.135	-0.344

Fuente: Elaboración propia.

Resolviendo las ecuaciones que anulan los términos de primera y segunda derivada de la entropía, en conjunto con las del equilibrio (3.27, 3.28, 3.29, 3.26, 3.54) se tienen las zonas de mezcla Seca/Húmeda y línea isoentrópica para el sistema metano + alcanos, metano + alcoholes y metano+ n-fluorocarbonos presentadas en las figuras 3.25, 3.26 y 3.27 respectivamente, donde los comportamientos de los solutos puros no difieren de la naturaleza del compuesto seco, por lo que los diagramas de zonas Seca/Húmeda no difieren en su geometría pero si en las proporciones molares de fluido Seco/húmedo para generar la mezcla isoentrópica.

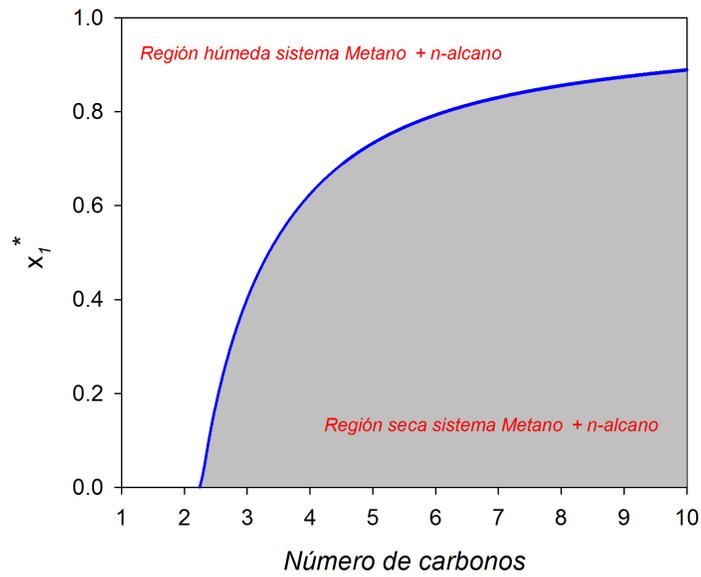


Figura 3.25: Concentración isoentrópica para (1) metano + (2) n-alcano

Fuente: Elaboración propia.

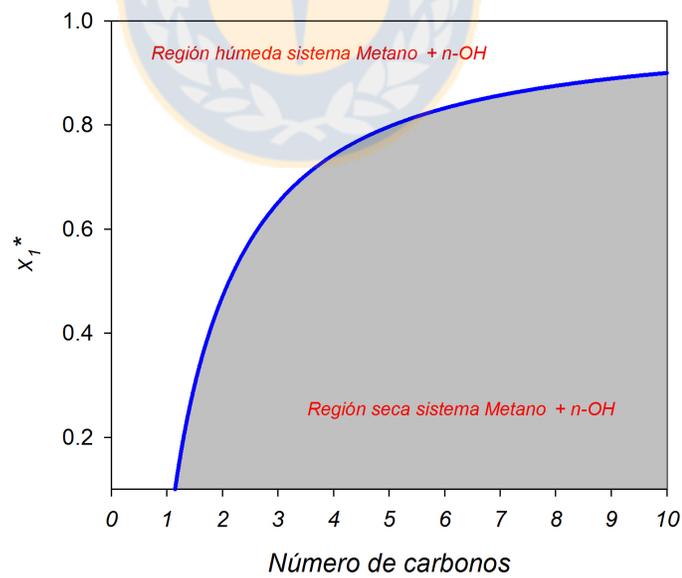


Figura 3.26: Concentración isoentrópica para (1) metano + (2) n-OH

Fuente: Elaboración propia.

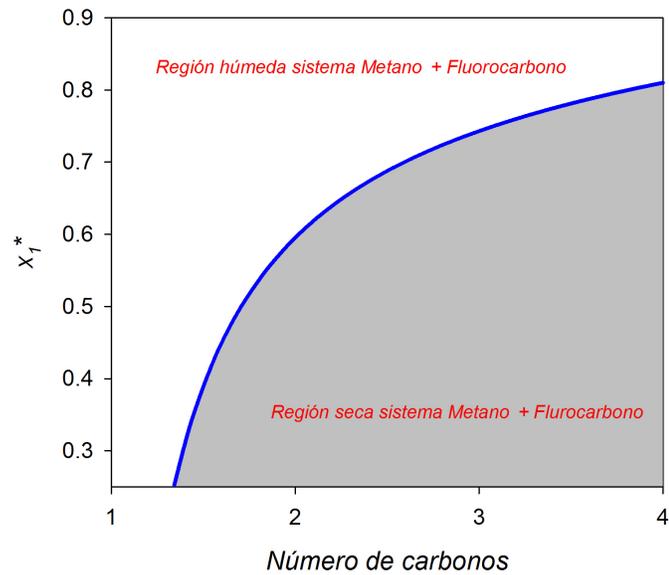


Figura 3.27: Concentración isoentrópica para (1) metano + (2) $C_nF_{(2n+2)}$

Fuente: Elaboración propia.

Obtenidos los primeros comportamientos y comprobaciones cualitativas del fenómeno, aplicado a hidrocarburos de cadena, es posible realizar el cálculo de coordenadas isoentrópicas para otro tipo de ecuaciones cúbicas, en este caso la ecuación de Peng-Robinson, esto es con el fin de complementar el método cualitativo y aplicarlo a fluidos en evaluaciones de ciclos ORC. La figura 3.28 muestra los resultados de predicción de una línea isoentrópica utilizando el modelo PR en comparación a la predicciones cualitativas previas hechas con el modelo vdW, tomando como solutos el metano y etano en mezcla serial con n-alcano.

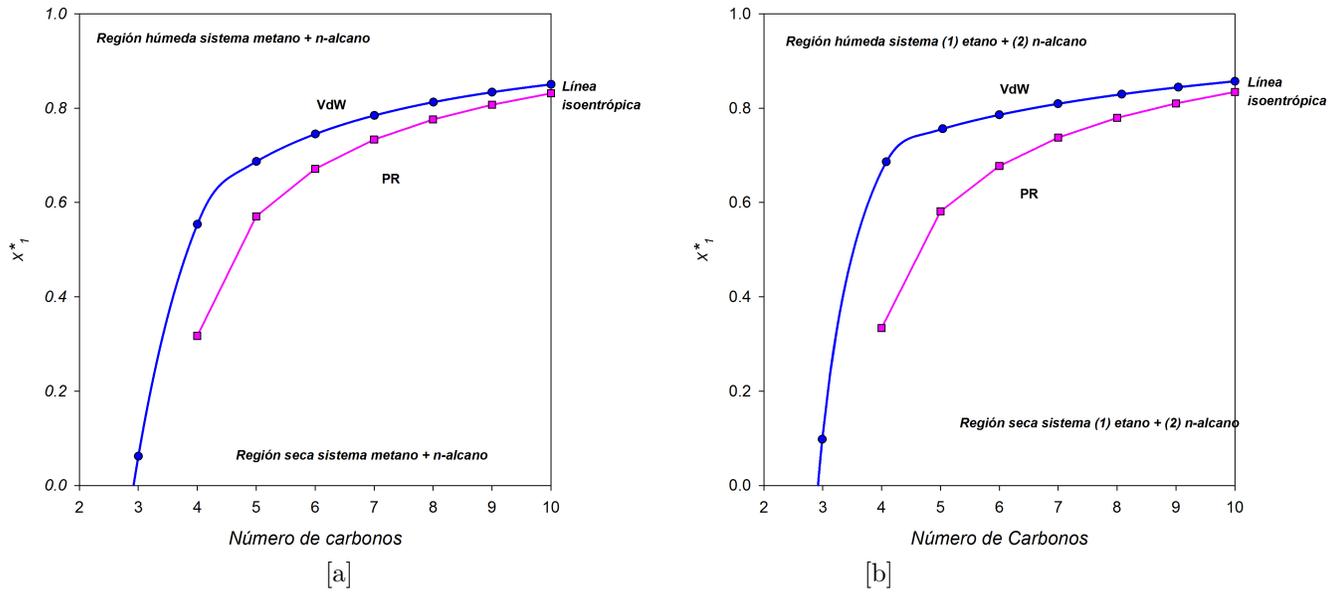


Figura 3.28: Isoentropía con ecuación de estado PR y vdW para sistema [a] (1) metano + (2) n-alcano y [b] (1) etano + (2) n-alcano

Fuente: Elaboración propia.

Si bien las coordenadas de isoentropía no son las mismas, es posible observar una sobrepredicción respecto de la ecuación de PR, la figura 3.28 confirma que los fluidos vdW sirven como una primera aproximación para determinar rangos isoentrópicos.

3.6.6. Evaluación de eficiencia de un proceso ORC.

3.6.6.1. Utilización de EOS

Para el análisis sistemático de la condición de isoentropía para distintos fluidos se utiliza la EOS cúbica Peng-Robinson por lo que en la ecuación generalizada 2.44 se deben reemplazar los valores $c_1 = 1 - \sqrt{2}$ y $c_2 = 1 + \sqrt{2}$ respectivamente. Además, el factor de cohesión $\alpha(T_r)$ es considerado desde la tabla 2.2 y referencia [24] para cada fluido de trabajo.

Para la mezcla isentrópica a analizar se utiliza nuevamente PR, donde las reglas de mezclado siguen las ecuaciones 2.54 y 2.55, utilizando la referencia [24] de la tabla 2.8.

3.6.6.2. Suposiciones.

Para realizar la simulación del ciclo se ha supuesto:

- Estado estacionario
- La temperatura del evaporador se mantiene a $T_G = 100^\circ\text{C}$
- La temperatura del refrigerante es $T_{Cond} = 25^\circ\text{C}$
- La diferencia de temperatura de los intercambiadores es $\Delta T = 5^\circ\text{C}$
- Eficiencia de la bomba: $\eta_p = 100\%$ adiabática;

- Eficiencia de la bomba: $\eta_T = 100\%$ adiabática;
- El trabajo de la bomba: $W_p \approx 0$ con respecto a la turbina;
- Para el caso de mezcla isentrópica en el ciclo se supone $k_{12} = 0$ para el sistema Pentano-Etano

La ecuación de rendimiento del ciclo (3.14) se evalúa con todos estos supuestos, considerando los puntos de equilibrio que se muestran en la Figura 3.3 y evaluando la entalpía como la transformada de Legendre de segundo orden de la energía de Gibbs.

Para la mezcla isentrópica que se muestra en la figura 3.29 considerando un ciclo Carnot, aumenta la eficiencia del ciclo en la zona de expansión del ciclo, afectando de manera positiva el rendimiento del ciclo ORC, pero además afecta de forma negativa la adición de un fluido muy volátil, ya que se pueden encontrar condiciones criogénicas en el condensador.

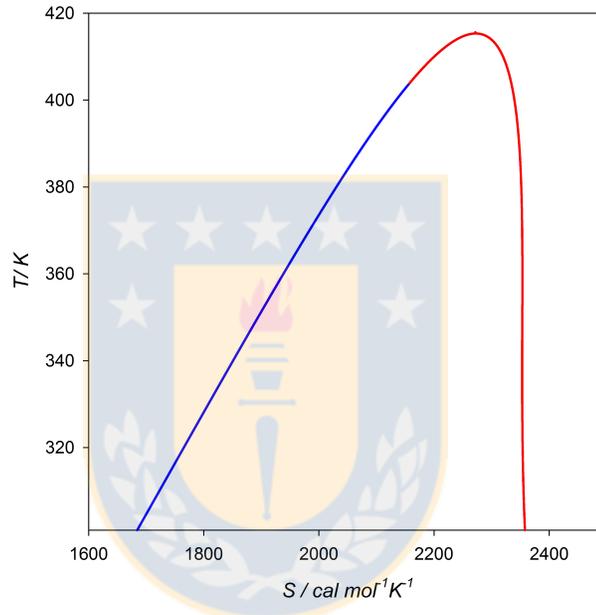


Figura 3.29: Diagrama T-S del sistema pentano-etano a concentración isentrópica $x_1^* = 0.581$

Fuente: Elaboración propia.

Debe tomarse en cuenta que la mezcla es zeotrópica, por lo que las líneas de operación no son paralelas al eje de entropía, como sucede en un ciclo ORC de un fluido puro

3.6.7. Determinación de valores óptimos para ciclos ORC

En esta sección se obtienen los valores de las condiciones de operación para los sistemas puros (butano y pentano) y para las mezclas isentrópicas ((1) etano + (2) pentano, (1) etano + (2) butano, (1) etano + (2) heptano), como se discutió en el punto anterior estos valores óptimos resumidos en la tabla 3.5 se evaluaron en condiciones de presión de saturación para los fluidos puros a la temperatura del hervidor y en presiones de rocío para las mezclas isentrópicas.

Tabla 3.5: Valores óptimos para ORC

Sistema ORC	x_1^*	T_{gen}/K	P_{in}/bar	T_{cond}/K	P_{out}/bar	η_{ciclo}	W_{ciclo}/\dot{n} (kJ/mol)
Pentano	-	373.15	5.77206	301.15	0.71283	15.7788	5.65139
(1) Etano + (2) pentano	0.5811	373.15	15.8372	301.15	-	-	-
Butano	-	373.15	15.1651	301.15	2.59945	15.9943	4.26483
(1) Etano + (2) Butano	0.3338	373.15	24.1893	301.15	13.7430	6.66468	1.89301
(1) Etano + (2) Heptano	0.7376	373.15	8.46962	301.15	-	-	-

Fuente: Elaboración propia.

Los sistemas isoentrópico basados en pentano y heptano contienen alta concentración de etano, de modo que para evaporar las mezclas de trabajo en presencia del c_6 y c_7 se requiere que la presión de operación del generador sea relativamente baja en comparación de presiones que requieren para el condensador a 301.15 K. Esto establece que se requieren temperaturas de operación en el condensador bajas. En los puntos que no existe eficiencia es debido a que no es posible realizar el ciclo a las condiciones operacionales propuestas para la evaluación del ciclo, ya que al usar mezclas isoentrópicas con fluidos como metano o etano, se debe tener muy en cuenta la concentración de dichos fluidos. Una posible vía de mejoramiento es cambiando el fluido de cadena lineal por fluidos que posean grupos funcionales.

3.6.8. Generación de mezclas isoentrópicas para PC-SAFT

Lo que se postula en el momento de corroborar el fenómeno de isoentropía, es una forma de obtener fluidos isoentrópicos para una ecuación molecular, con el fin de mezclar fluidos de trabajo con comportamientos de diagramas T-S opuestos, como se observó en la sección anterior, un fluido húmedo mezclado con un fluido seco, a una concentración fija, genera una transición de ambos fenómenos que pueden representar un fluido isoentrópico de la fase de vapor considerando un posible fluido pseudo-puro postulado por Oyewunmi[68], por lo que resolviendo sistemáticamente el equilibrio de fase (ecuaciones 3.27, 3.28, 3.29, 3.26, 3.54) dado a que el componente de un fluido de trabajo isoentrópico posee las características de su función $dS/dT = 0$ y $d^2S/dT^2 = 0$

3.6.8.1. Comportamiento función ψ para mezclas PC-SAFT

Para obtener isoentropía de mezclas con PC-SAFT, se realiza nuevamente el cálculo de la función ψ y C_p^{gi} en todo el rango de concentración para una mezcla conocida, en este caso el sistema (1) metano + (2) butano, el estado puro del metano se comporta como un fluido húmedo y el butano como fluido seco, según la figura 3.30

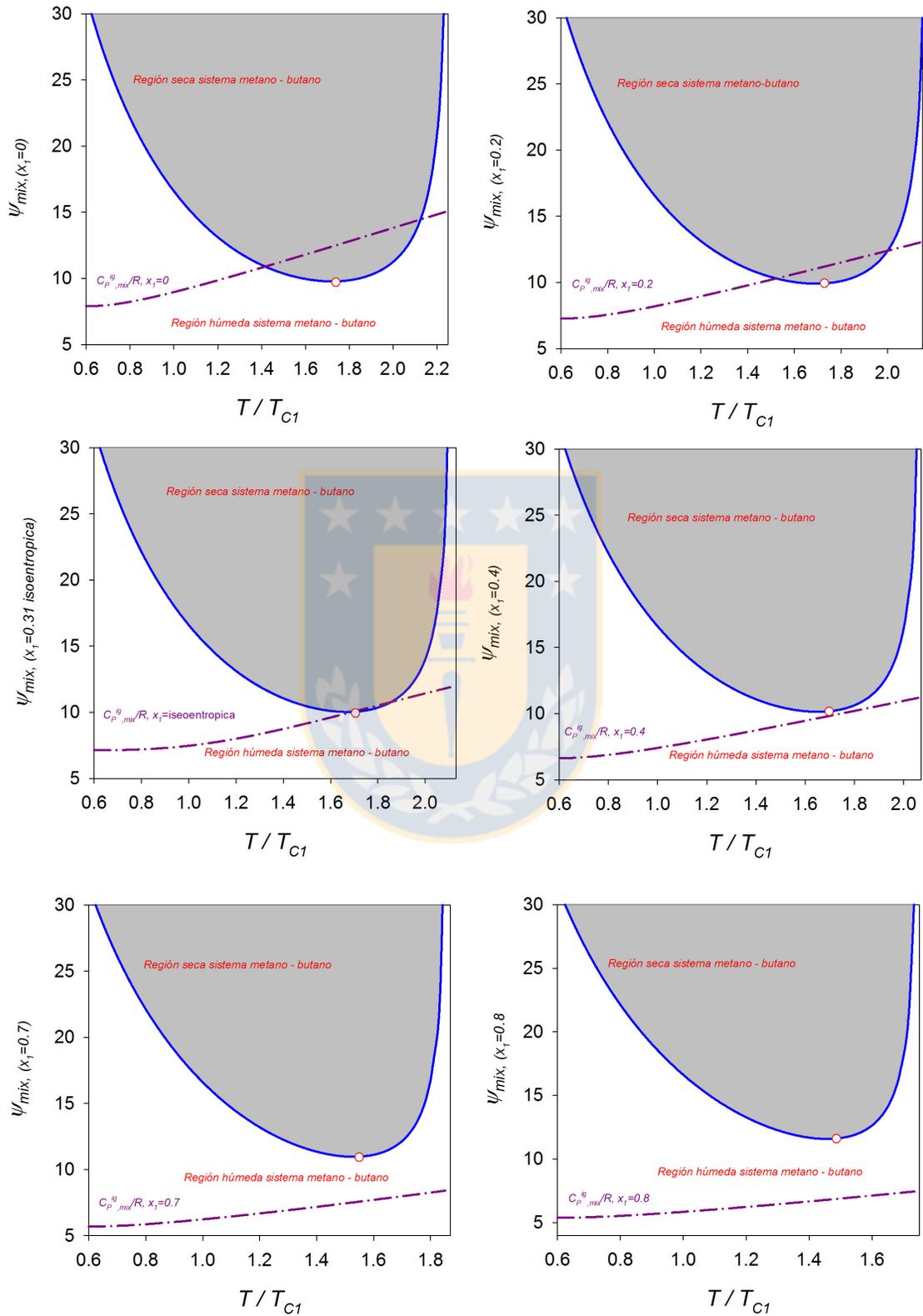


Figura 3.30: Función ψ y C_p^g sistema (1) metano + (2) butano mediante PC-SAFT a diferentes valores de x_1
 Fuente: Elaboración propia.

A diferentes concentraciones de fluido seco es posible ver cómo la línea de mezcla de $C_p^{g_i}$ se aproxima al punto mínimo de ψ_{mix} , generando una transición isoentrópica de mezcla. Si el sistema alcanza valores sobre esta concentración, la mezcla de fluido de trabajo comienza a mostrar un comportamiento seco. Si esto se considera desde un punto de vista fenomenológico, en la figura 3.31, cada vez que se mezcla un fluido de comportamiento seco con un fluido de comportamiento húmedo, existe una transición húmedo/seco dado la superposición del $C_p^{g_i}$ con por el punto mínimo de ψ_{mix} .

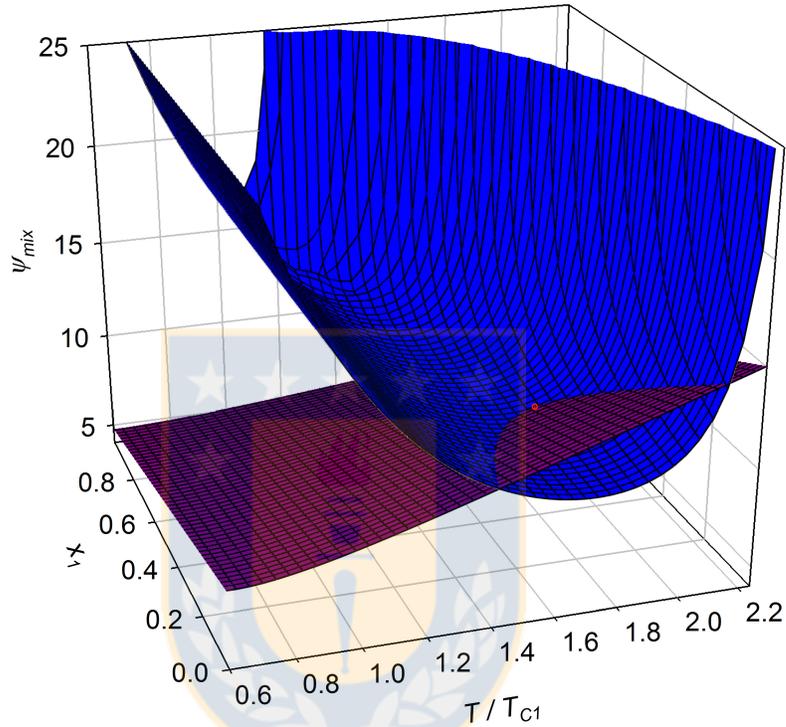


Figura 3.31: Existencia de isoentropía corroborada en proyección 3D del sistema (1) metano + (2) butano PC-SAFT EoS

ψ_{mix} y $C_p^{g_i}$ de mezcla en todo el rango de temperatura y composición (o): punto único de isoentropía
Fuente: Elaboración propia.

3.6.9. Resultados

El ejemplo mostrado en la sección anterior se puede resolver de forma exacta con los desarrollos de las ecuaciones 3.26, 3.54 en conjunto con las ecuaciones 3.27, 3.28 y 3.29, del equilibrio

Tabla 3.6: Valores óptimos para ORC

Sistema	x_1^*	T^*	\bar{v}^l	\bar{v}^V	x_1^L
(1) Metano + (2) Butano	0.3195	324.22	107.143	3083.6	0.0135

Fuente: Elaboración propia.

Donde es posible observar la isoentropía en el diagrama T-S y la intersección de la función ψ_{mix} con

la capacidad calorífica de gas ideal a la concentración isoentrópica.

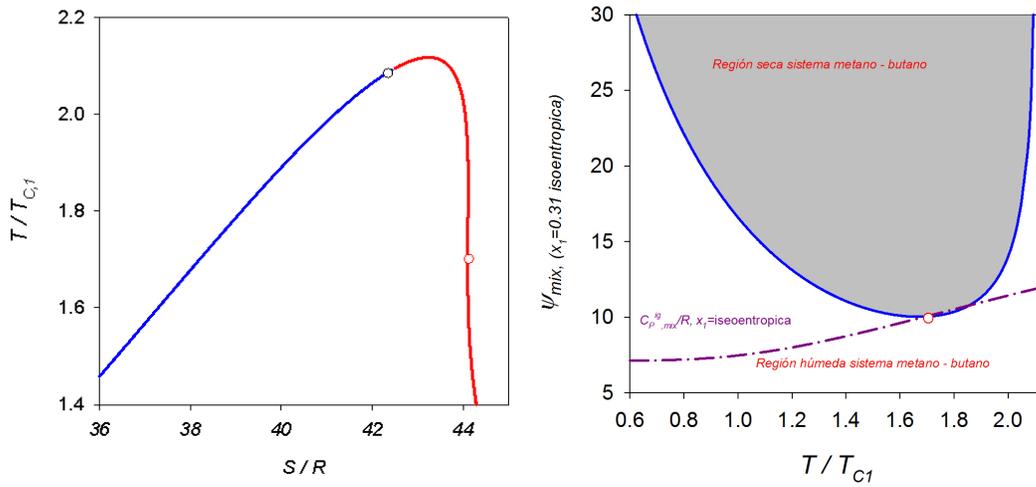


Figura 3.32: Efecto de función ψ_{mix} y $C_p^{g_i}$ en diagrama T-S del sistema (1) metano + (2) butano
Fuente: Elaboración propia.

Se pueden mezclar fluidos de trabajo para obtener fluidos isoentrópico, en este caso cada fluido húmedo puede hacer fluidos isoentrópico con otros fluidos de trabajo en seco, por lo que las mezclas utilizadas para este trabajo son las mezclas que se presentan en la tabla 2.12, en este caso son las mezclas C_1 , C_2 , C_3 CF_4 (húmedos) con aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno), C_4 , C_5 C_6 C_7 y C_3F_8 las cuales tendrán un comportamiento isoentrópico, sin embargo C_2F_6 está al borde de ser isoentrópico por lo que, no era objetivo del estudio. Resultado de la concentración de mezclas considerando el compuesto 1 como fluido húmedo y el número de carbonos como variable para obtener un gráfico que muestre todos los pares de trabajo que se pueden mezclar en las figuras 3.33 a 3.41.

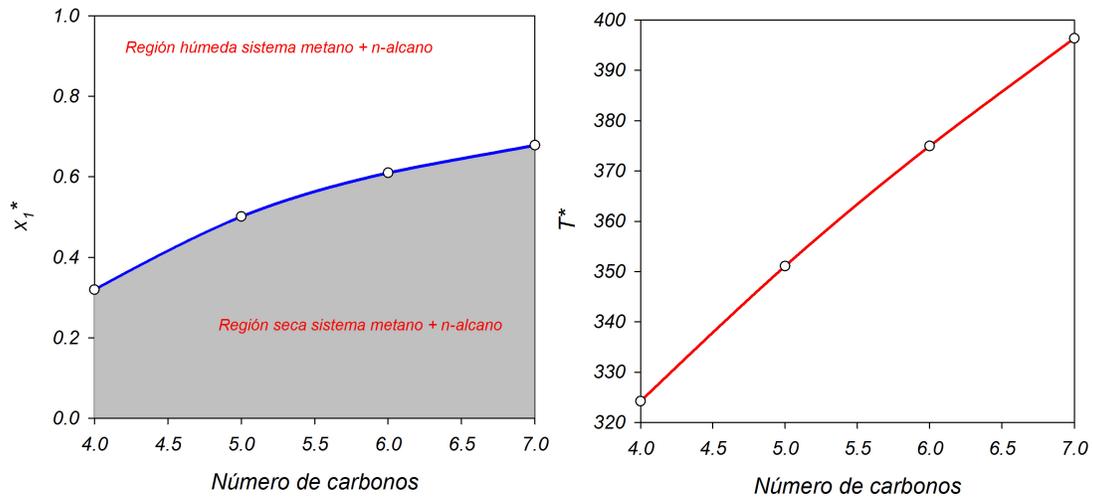


Figura 3.33: Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) metano + (2) n-alcano mediante PC-SAFT

Fuente: Elaboración propia.

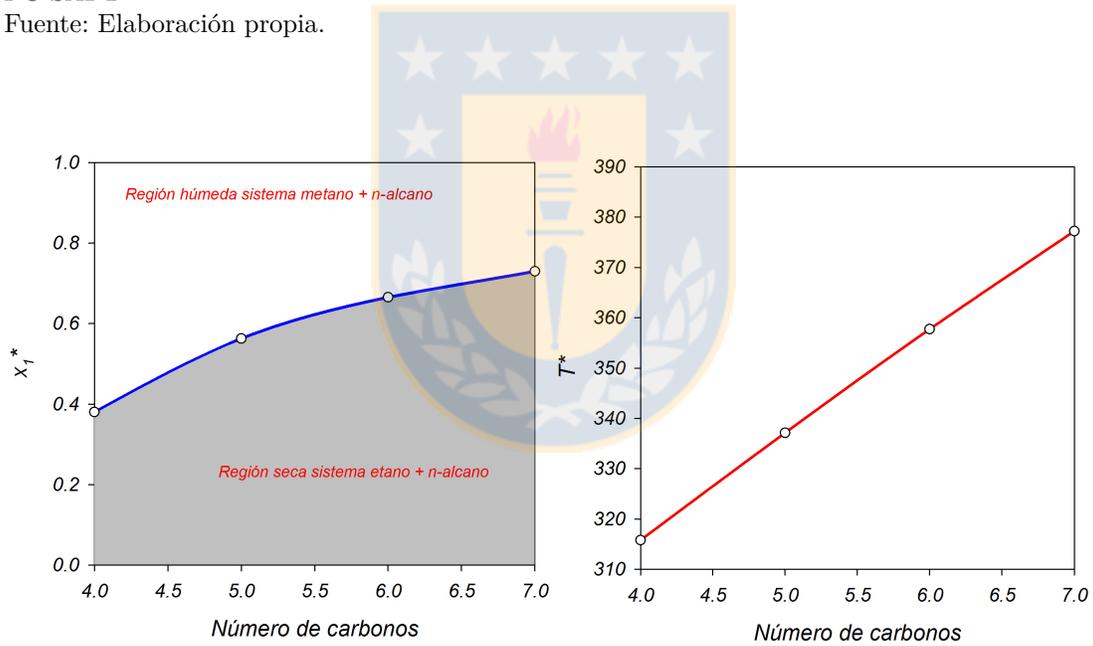


Figura 3.34: Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) etano + (2) n-alcano mediante PC-SAFT

Fuente: Elaboración propia.

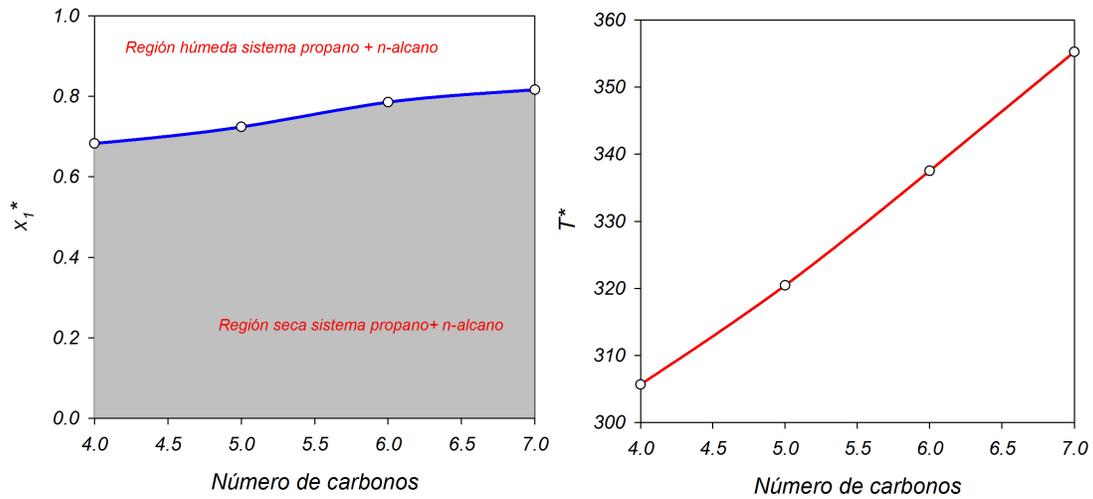


Figura 3.35: Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) propano + (2) n-alcano mediante PC-SAFT

Fuente: Elaboración propia.

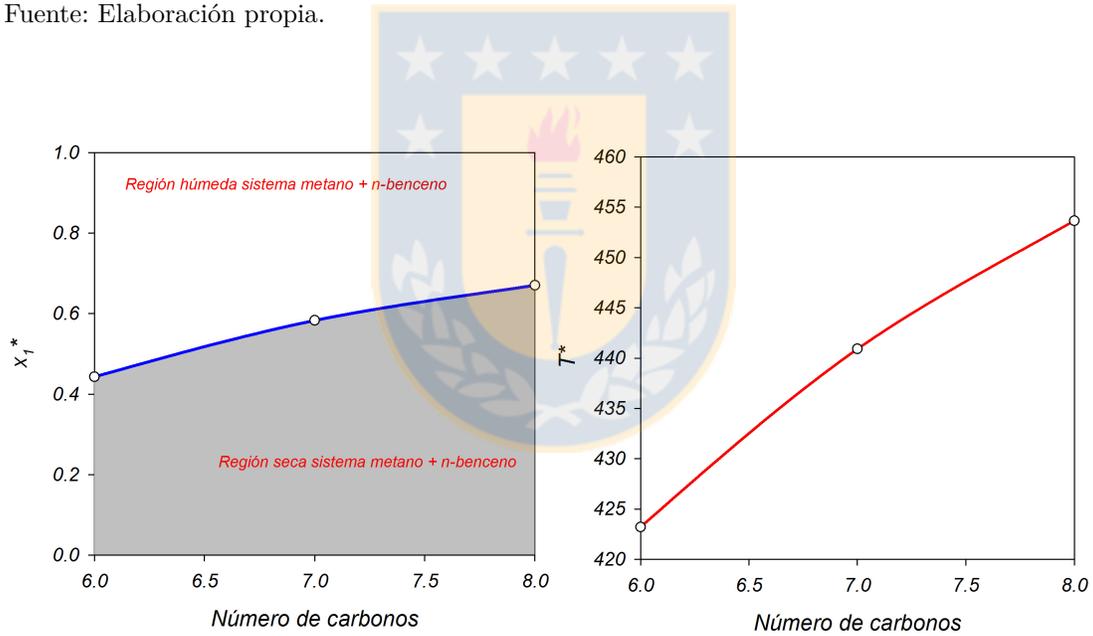


Figura 3.36: Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) metano + (2) benceno (n=6), tolueno (n=7) y etilbenceno (n=8) mediante PC-SAFT

Fuente: Elaboración propia.

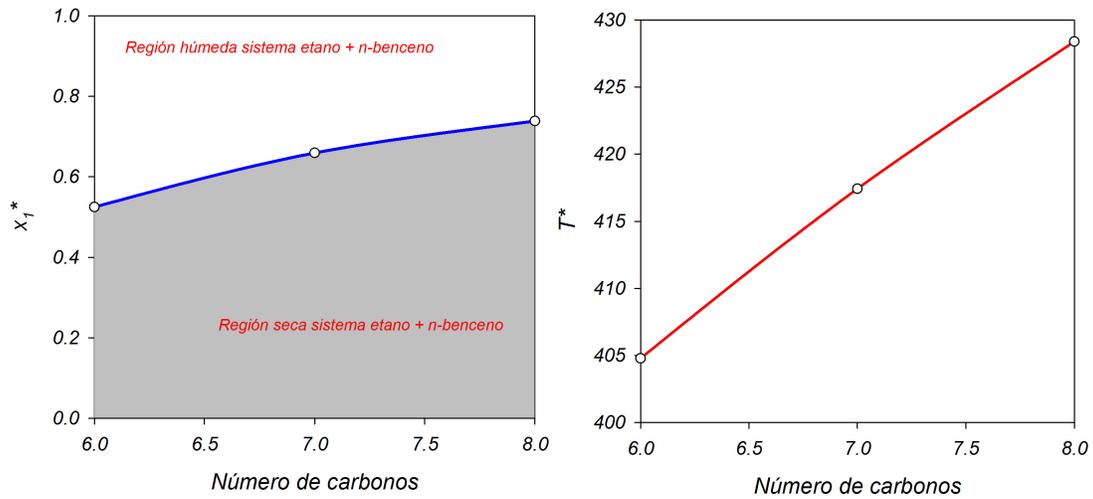


Figura 3.37: Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) etano + (2) benceno (n=6), tolueno (n=7) y etilbenceno(n=8) mediante PC-SAFT
Fuente: Elaboración propia.

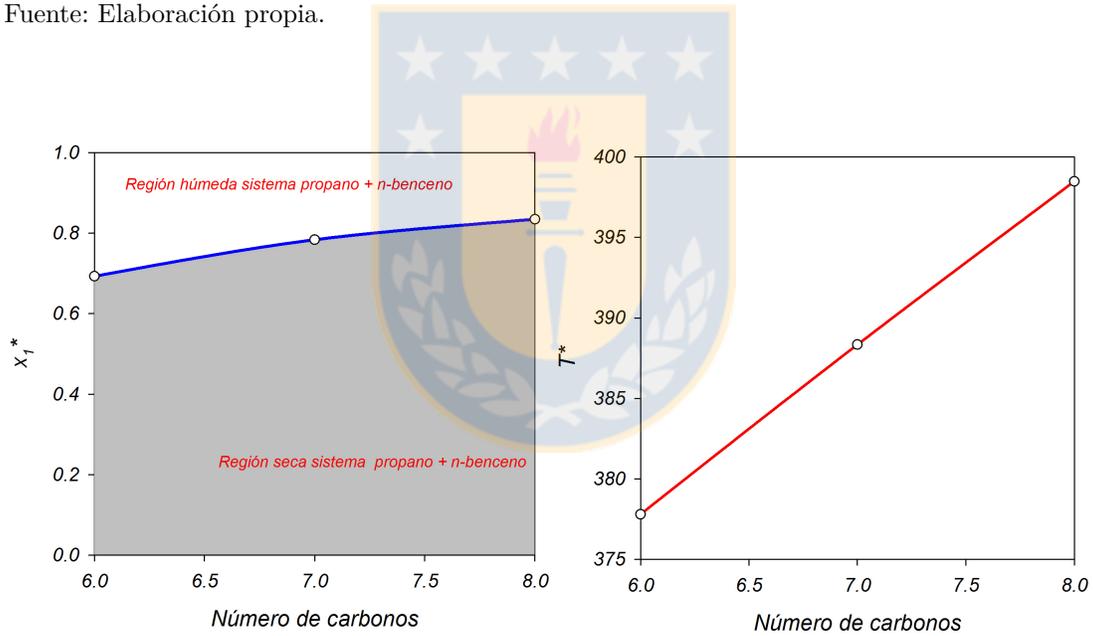


Figura 3.38: Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) propano + (2) benceno (n=6), tolueno (n=7) y etilbenceno(n=8) mediante PC-SAFT
Fuente: Elaboración propia.

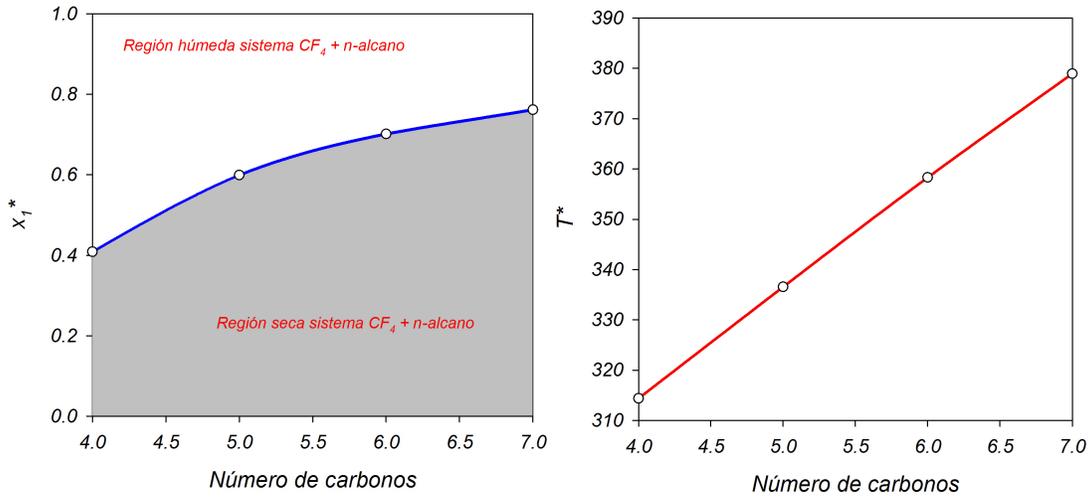


Figura 3.39: Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) CF_4 + (2) n-alkano mediante PC-SAFT

Fuente: Elaboración propia.

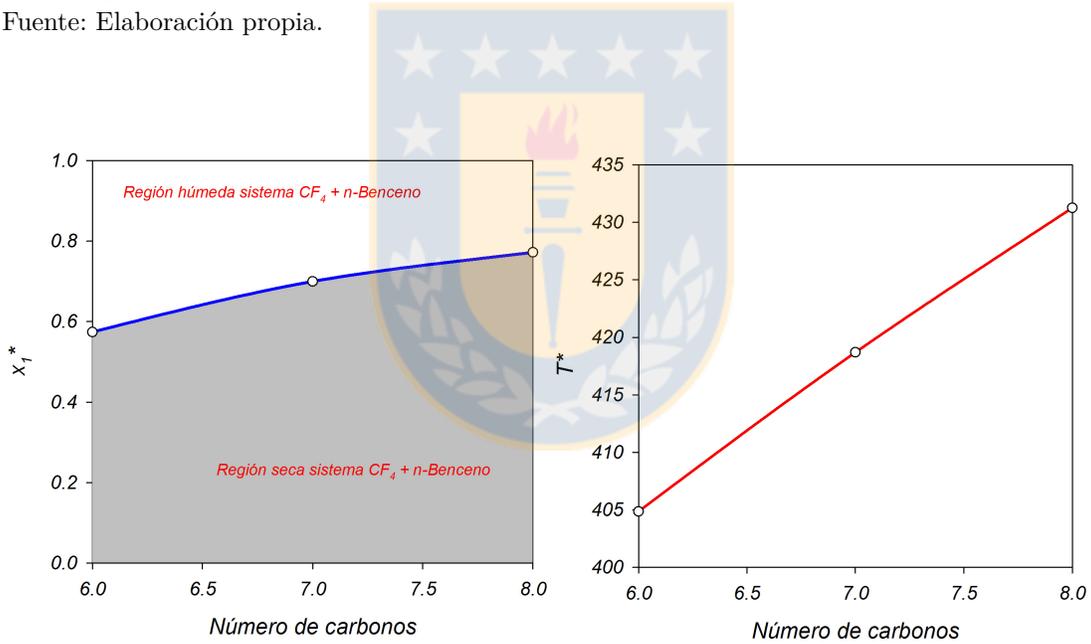


Figura 3.40: Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) CF_4 + (2) benceno (n=6), tolueno (n=7) y etilbenceno(n=8) mediante PC-SAFT

Fuente: Elaboración propia.

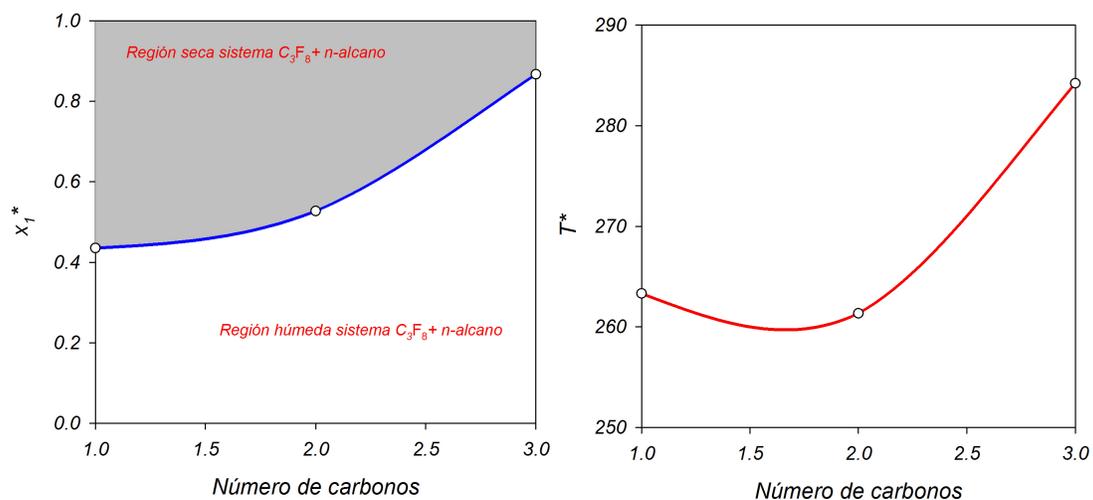


Figura 3.41: Concentración y temperatura isoentrópica para el sistema (1) C₃F₈ + (2) n-alcano mediante PC-SAFT

Fuente: Elaboración propia.



3.6.10. Criterios de concentración y temperaturas isentrópica.

Una vez realizados todos los cálculos de equilibrio de fases e isentropía se debe analizar si estas mezclas pueden ser utilizadas dentro de un proceso de generación de energía a base de temperaturas residuales. La temperatura será considerada como un discriminante ya que en la búsqueda de isentropía solo se puede trabajar en un rango de operación (entre 25°C temperatura salida de la turbina y 100°C entrada turbina), en otras palabras, la variable T^* acotará los hidrocarburos candidatos para realizar el ciclo y x_1^* la concentración del fluido. Las mezclas que cumplen con esta condición son:

- (1) metano + (2) hexano
- (1) metano + (2) heptano
- (1) etano + (2) hexano
- (1) etano + (2) heptano
- (1) propano + (2) butano
- (1) propano + (2) heptano
- (1) CF_4 + (2) hexano
- (1) CF_4 + (2) heptano
- (1) etano + (2) benceno
- (1) propano + (2) benceno

Como se observó en las simulaciones del ciclo, tener diferentes puntos críticos en la mezcla desvía las tie-lines del diagrama temperatura-entropía, debido a la diferencia en los puntos de saturación de cada fluido puro afectando en la eficiencia del ciclo, así la mezcla Propano + butano presenta el óptimo debido a poseer temperaturas críticas cercanas (369 K y 425K)

Capítulo 4

Generación de Frío

Este capítulo presenta una descripción teórica de un ciclo ARC, presentando las expresiones de eficiencia energética y razón másica de recirculación, todo esto en base a valores entálpicos y solubilidades del sistema refrigerante-absorbente, donde se desarrollan y presentan estrategias para el cálculo de propiedades termofísicas de líquidos iónicos, esto es mediante contribución de grupos aplicado a PC-SAFT EoS.

4.1. Refrigeración por absorción

El ciclo de refrigeración de vapor-absorción tiene más de 100 años de antigüedad. Aunque el ciclo de compresión de vapor se popularizó en la mayor parte de las aplicaciones de aire acondicionado y refrigeración, los sistemas de refrigeración por absorción son bien conocidos en aplicaciones navales y en enfriamiento de agua a gran escala siendo los casos más convencionales los que se basan en mezclas ($\text{H}_2\text{O-LiBr}$ y $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$) [17].

El ciclo de absorción es un proceso por el cual el efecto de refrigeración se produce mediante las características de equilibrio de fases de una mezcla[69] y el efecto que sobre ella tiene cierta cantidad de entrada de calor. En otras palabras, en los ciclos de absorción se reemplaza el uso de energía eléctrica como ocurre en el ciclo de compresión de vapor. Tanto el sistema de compresión de vapor como los ciclos de refrigeración de absorción logran la eliminación de calor a través de la evaporación de un refrigerante a baja presión y el rechazo de calor a través de la condensación del refrigerante a alta presión mayor. El método de generación de la diferencia de presión y la modalidad de circulación del refrigerante son las principales diferencias entre los dos ciclos . El ciclo de compresión de vapor emplea un compresor mecánico para crear las diferencias de presión necesarias para hacer circular el refrigerante. En el sistema de absorción, en cambio, un fluido secundario o absorbente de muy baja volatilidad se utiliza para hacer circular el refrigerante.

Este tipo de proceso de refrigeración posee numerosas ventajas sobre la refrigeración por compresión de vapor, entre las que están incluidas[70],

- (i) operación silenciosa
- (ii) equipos de bajo costo
- (iii) partes no móviles
- (iv) buena confiabilidad
- (v) debido a los requisitos de temperatura, el ciclo es aplicable en el rango de baja a moderada temperatura, y existe en ella un importante potencial de ahorro de energía eléctrica. La absorción parece ser un buen prospecto para la aplicación de energía geotérmica[71].

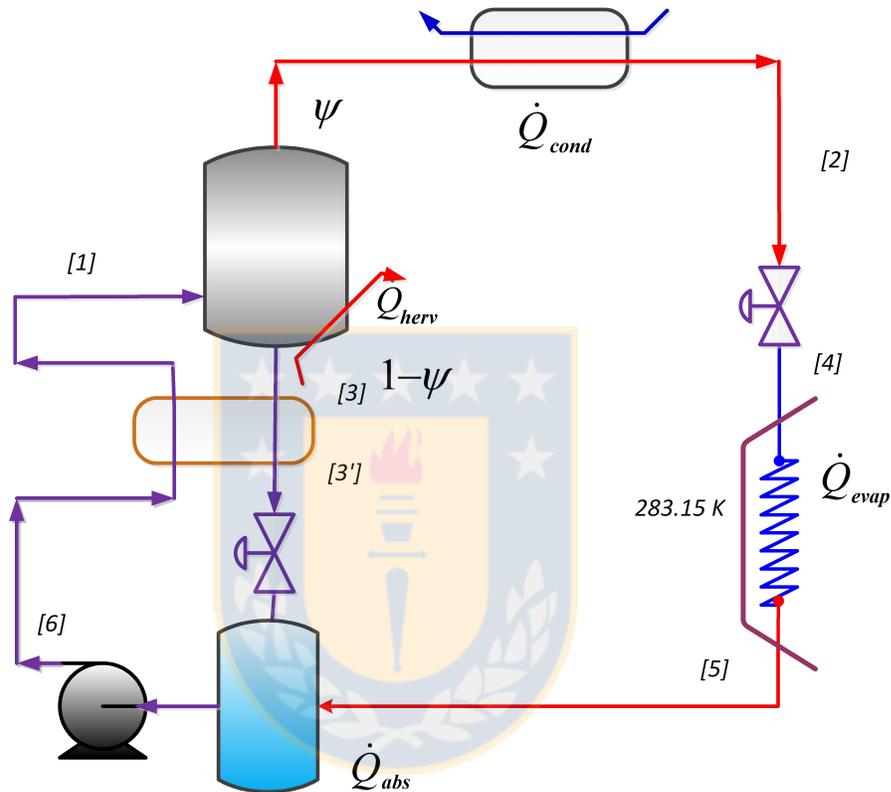


Figura 4.1: Ciclo de absorción convencional

Fuente: Elaboración propia.

Un Ciclo de refrigeración por absorción de una etapa se presenta en la figura 4.1. El ciclo en sí consta de dos partes:

- La parte representativa de un circuito convencional de refrigeración que incluye el condensador, el evaporador, la válvula de expansión de refrigerante y el intercambiador de calor del refrigerante.
- La parte motriz que opera con una solución de refrigerante y un solvente no volátil, el que incluye el absorbedor, el intercambiador de calor, la bomba y la válvula de expansión.

4.1.1. Balances de materia y energía: COP y f.

Un diagrama esquemático para un ciclo de refrigeración de vapor-absorción simple utilizado en el presente estudio se muestra en la figura 4.1. El sistema se compone de un condensador, un evaporador y

una válvula de expansión similar a un ciclo de compresión de vapor ordinario. La unidad de compresión está aquí sustituida por un circuito de solución absorbente-generator, que tiene un absorbedor de vapor, un generador de gas, un intercambiador de calor, una válvula de reducción de presión y un líquido de la bomba de solución. Las características del ciclo teórico se modelan como sigue. En primer lugar consideramos el balance energético global [15]

$$\dot{Q}_{des} + \dot{Q}_{enf} + \dot{W}_p = \dot{Q}_{cond} + \dot{Q}_{abs} \quad (4.1)$$

Adicionalmente, considerando el balance de materia en el absorbedor o generador se tiene [17, 16, 15],

$$\dot{m}_1 X_{abs} = (\dot{m}_3 - \dot{m}_2) X_{gen} \quad (4.2)$$

$$f = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_2} = \frac{X_{Gen}}{X_{Gen} - X_{Abs}} \quad (4.3)$$

donde X es la fracción de la masa del absorbente en solución, los subíndices “abs” y “gen” representan las soluciones del generador y absorbedor respectivamente, \dot{m}_2 y \dot{m}_3 son las velocidades de flujo másico de gas refrigerante y la solución absorbente de salida (o velocidad de bombeo de la solución), respectivamente. Esta relación de velocidad de flujo f es un parámetro importante para caracterizar el rendimiento del sistema. Cuando se supone una eficiencia de transferencia de calor de la unidad en el intercambiador de calor, la ecuación de balance de energía se convierte

$$Q_h = (\hat{H}_{3'} - \hat{H}_3)(\dot{m}_1 - \dot{m}_2) = (\hat{H}_1 - \hat{H}_6)\dot{m}_F - \dot{W}_P \quad (4.4)$$

donde H es la entalpía y los subíndices (1, 3, 3', y 6) corresponden a las puntos operacionales de referencia que se muestran en la figura 4.1. De la ecuación (4.4), la entalpía de entrada al generador H_1 , se puede calcular como:

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_6 + (\hat{H}_{3'} - \hat{H}_3)(1 - 1/f) + \dot{W}_p/\dot{m}_1 \quad (4.5)$$

Del balance de energía en el generador, el calor del generador Q_{gen} está dado por,

$$\dot{Q}_{gen} = \hat{H}_3\dot{m}_3 + \hat{H}_2(\dot{m}_1 - \dot{m}_3) - H_1\dot{m}_1 \quad (4.6)$$

de forma que considerando la eliminación de H_1 desde las eqs. (4.5) y 4.6 se obtiene,

$$\dot{Q}_{gen}/\dot{m}_2 = \hat{H}_5 - \hat{H}_4f + \hat{H}_3(f - 1) - \dot{W}_p/\dot{m}_2 \quad (4.7)$$

similarmente el calor liberado en el absorbedor, Q_{abs} está dado por,

$$\dot{Q}_{abs}/\dot{m}_2 = \hat{H}_3(f - 1) + \hat{H}_7 - \hat{H}_4f \quad (4.8)$$

en tanto que los calores del condensador y evaporador están dados por,

$$\dot{Q}_{cond}/\dot{m}_2 = \hat{H}_5 - \hat{H}_6 \quad (4.9)$$

$$\dot{Q}_{ev}/\dot{m}_2 = \hat{H}_7 - \hat{H}_6 \quad (4.10)$$

Finalmente, el rendimiento del sistema COP está definido como [17, 16, 15]

$$COP = \frac{\dot{Q}_{ev}}{\dot{Q}_{gen}} \quad (4.11)$$

4.2. Nuevos solventes: Refrigeración por absorción en base a sistemas basados en líquido iónico (IL) y NH₃

Los líquidos iónicos, han captado una creciente atención debido a su uso potencial como solventes o agentes de catálisis heterogénea en aplicaciones industriales. En esta sección nos interesa particularmente su aplicabilidad en refrigeración por absorción. Los líquidos iónicos poseen cualidades favorables como solventes, ya que al no evaporarse eliminan la necesidad de un rectificador en el ciclo. Por otro lado, es posible sintetizar líquidos iónicos, de baja toxicidad, estables en fase líquida en un amplio rango de temperatura, y con la capacidad de disolver gases tales como dióxido de carbono o el hidrógeno. Sin embargo, gran parte de las propiedades termodinámicas y químicas de los líquidos iónicos permanecen aún desconocidas, y son necesarias para establecer su aplicabilidad a procesos de características específicas. Ejemplos de estas propiedades, que se consideran esenciales o deseables para trabajar con estos fluidos, incluyen los puntos de fusión y cristalización, la volatilidad relativa del refrigerante con el que se combinan, la afinidad con los refrigerantes naturales, la posibilidad de obtener procesos cíclicos de presiones moderadas, la estabilidad química, la resistencia a la corrosión y la seguridad en su uso en procesos de alta demanda de solvente. Además, las propiedades de transporte de un par de refrigerante/absorbente, el calor latente y el impacto ambiental son también consideraciones importantes. Ejemplos de líquidos iónicos que se han analizado para ciclos de absorción son [bmim][PF₆] y [bmim][BF₄] que se muestran en la Figura 4.2

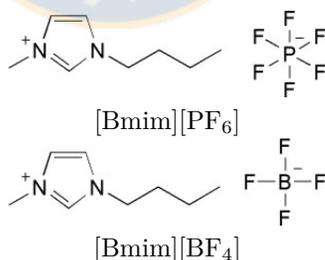


Figura 4.2: Ejemplos de líquidos iónicos como absorbente

Fuente: Elaboración propia.

4.2.1. Equilibrio de fases sistema IL puro mediante ecuación SAFT

Este proceso de caracterización molecular se basa en el cálculo y predicción del equilibrio de la fase líquida utilizando una ecuación molecular SAFT para líquidos iónicos conocidos. La realización del cálculo de equilibrio considera los parámetros moleculares reportados por Chen [18], donde se puede observar que

los parámetros reportados se ajustan en el cálculo de densidades. En la figura 4.3 se tiene como ejemplo el cálculo para [bmim][PF₆].

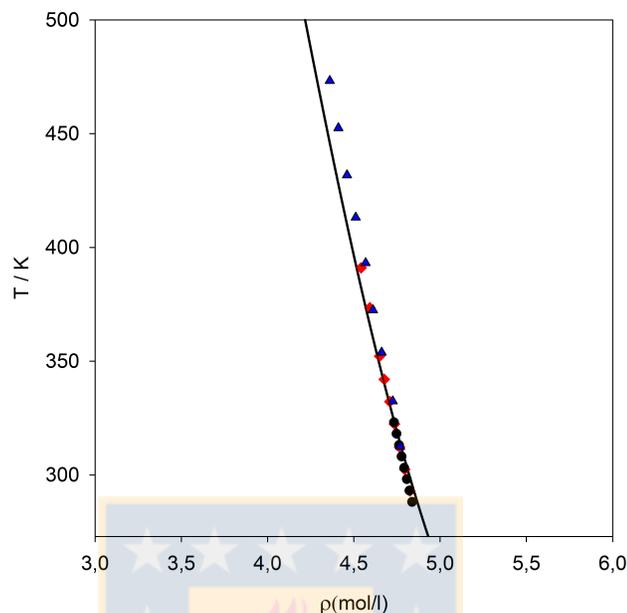


Figura 4.3: Densidad calculada mediante PC-SAFT del fluido [bmim][PF₆]. (●): Datos experimentales de Chen[18] (▲): Datos experimentales de Mahboubeh [72] (■): datos experimentales de Troncoso [51] Fuente: Elaboración propia.

Cuando se tiene una correcta predicción del equilibrio para líquidos iónicos, se pueden predecir las propiedades de gas ideal utilizando las propiedades residuales que aporta el modelo y teniendo información experimental, que es motivo de estudio en el punto 4.2.2 .

4.2.2. Parametrización C_p^{gi} mediante estados correspondientes para IL conocidos

La metodología de cálculo y posterior estimación de la capacidad calorífica (C_p) de los líquidos iónicos, se basa en las contribuciones que componen el cálculo de la capacidad calorífica total mediante una ecuación de estado, esto es tomando en cuenta las contribuciones residuales (dadas por el modelo) y la contribución ideal (para fluidos conocidos está de forma experimental, en el caso de los líquidos iónicos no). Esto quiere decir que la capacidad ideal calorífica puede ser calculada y/o estimada en base a la Energía libre de Helmholtz, considerando como definición la ecuación 2.45, y la definición de capacidad calorífica de la tabla 2.1, es posible observar que el C_p tiene la forma

$$C_p = C_p^r + C_p^{gi} \quad (4.12)$$

la cual es descrita en la figura 4.4

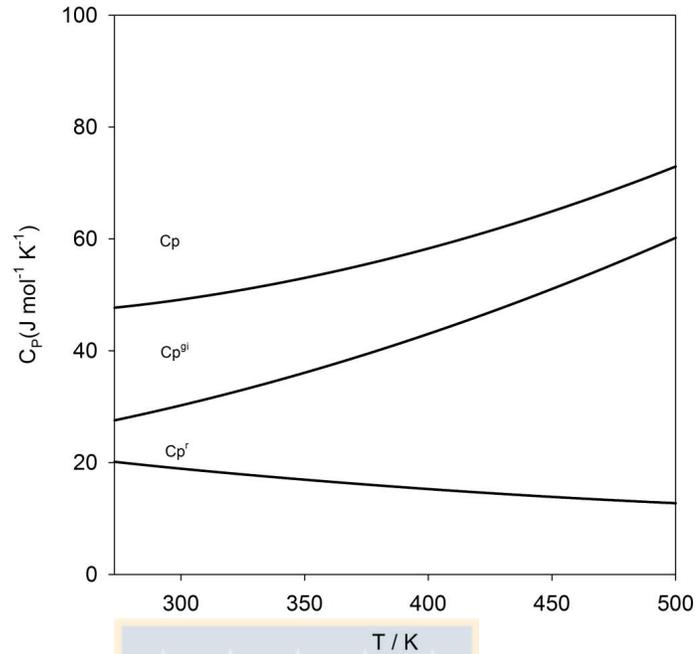


Figura 4.4: Contribución ideal, residual y total de la capacidad calorífica para [bmim][PF₆] modelado con PC-SAFT [18] y datos experimentales de [73]
Fuente: Elaboración propia.

esto quiere decir si fijamos la capacidad calorífica de gas ideal en “0”, el modelo entregará el valor residual de la capacidad calorífica, por lo que es posible obtener mediante data experimental de capacidades caloríficas de fluidos puros el valor del C_p^{gi} , esto es despejando la componente de C_p^{gi} en la ecuación

$$C_p^{gi} = C_p - C_p^r \quad (4.13)$$

una vez obtenidos los valores de capacidades caloríficas de gas ideal, se pueden correlacionar de la forma,

$$C_p^{gi} = A + BT + CT^2 + \frac{D}{T^2} \quad (4.14)$$

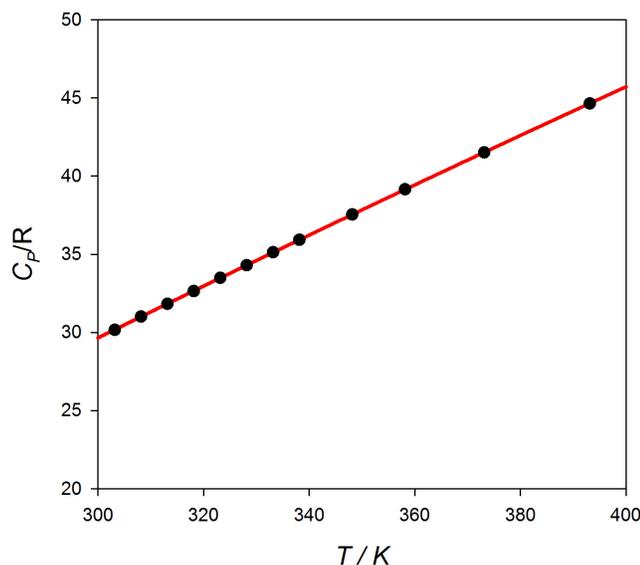
así para el líquido iónico [bmim][BF₄] se tienen los datos experimentales [50] y evaluación del equilibrio de fases residual mediante PC-SAFT.

Tabla 4.1: Capacidades caloríficas de [bmim][BF₄]

T (K)	C_P (exp.) [J/molK][50]	C_P/R [ad]	C_P^r/R [ad]	C_P^{gi}/R [ad]
298.15	388.30	46.70	17.37	29.34
303.15	393.50	47.33	17.17	30.16
308.15	398.90	47.98	16.97	31.01
313.15	404.10	48.60	16.78	31.82
318.15	409.30	49.23	16.59	32.64
323.15	414.80	49.89	16.41	33.48
328.15	420.00	50.52	16.23	34.29
333.15	425.40	51.17	16.05	35.12
338.15	430.60	51.79	15.87	35.92
348.15	441.20	53.07	15.52	37.54
358.15	451.80	54.34	15.19	39.15
373.15	467.40	56.22	14.71	41.51
393.15	488.40	58.74	14.11	44.64
423.15	520.00	62.55	13.30	49.25

Fuente: Elaboración propia.

Según la figura 4.5, aplicando los parámetros de PC-SAFT y las constantes calculadas para C_p^{gi} , se tiene que para el sistema [bmim][BF₄] la predicción de la capacidad calorífica de la fase líquida tienen un error de un 0.09 %.


 Figura 4.5: Cp de fase líquida [bmim][BF₄] calculado mediante PC-SAFT

Fuente: Elaboración propia.

Para los líquidos iónicos no se tienen todas las capacidades caloríficas en literatura, debido a esto, se realiza el estudio sobre los líquidos iónicos de la tabla 2.15, donde se observa y resume el ajuste de las constantes A B C y D en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Constantes de correlación óptimos

IL	A	B	C	D
[C ₄ -mim][BF ₄]	-25.958	0.204	-6.185·10 ⁻⁵	0.999
[C ₄ -mim][PF ₆]	2.216	0.080	4.467·10 ⁻⁵	1.096
[C ₂ -mim][Tf ₂ N]	1.728	0.1162	-4.98671·10 ⁻⁷	1.000
[C ₄ -mim][Tf ₂ N]	0.9910	0.1506	-1.97306·10 ⁻⁶	0.9999
[C ₆ -mim][Tf ₂ N]	0.9891	0.1627	-2.22286·10 ⁻⁵	0.9999
[C ₈ -mim][Tf ₂ N]	7.9101	0.1636	-2.92673·10 ⁻⁵	1.001
[C ₄ -mim][TFA]	0.6970	0.0925	8.29932·10 ⁻⁶	1.123
[C ₄ -mim][AC]	0.9897	1.07·10 ⁻¹	-2.92792·10 ⁻⁵	0.999

Fuente: Elaboración propia.

Así, teniendo caracterizadas las propiedades energéticas y el equilibrio de fases de los IL puros, es posible extender el estudio a mezclas para realizar las mezclas con amoníaco y evaluar los ciclos de

refrigeración por absorción.

4.3. Equilibrio de fases sistema IL+NH₃ y simulación

Para realizar una simulación del proceso de refrigeración por absorción, es necesario realizar es el cálculo de equilibrio de fases de los sistemas involucrados mediante ecuaciones de estado. Estos mismos modelos nos permiten calcular los estados o puntos operacionales del ciclo. La confiabilidad de estos modelos se evalúa por comparación con datos experimentales, los cuales son extraídos de la literatura.

4.3.1. Reproducción del equilibrio de fases para ecuación cúbica

Para el modelo cúbico los parámetros están optimizados y reportados por Yokozeki[17], se tiene en la figura 4.6 el cálculo del equilibrio para el sistema (1) amoniaco + (2) [bmim][BF₄] el cual es contrastado con información experimental del sistema a 347.2 K

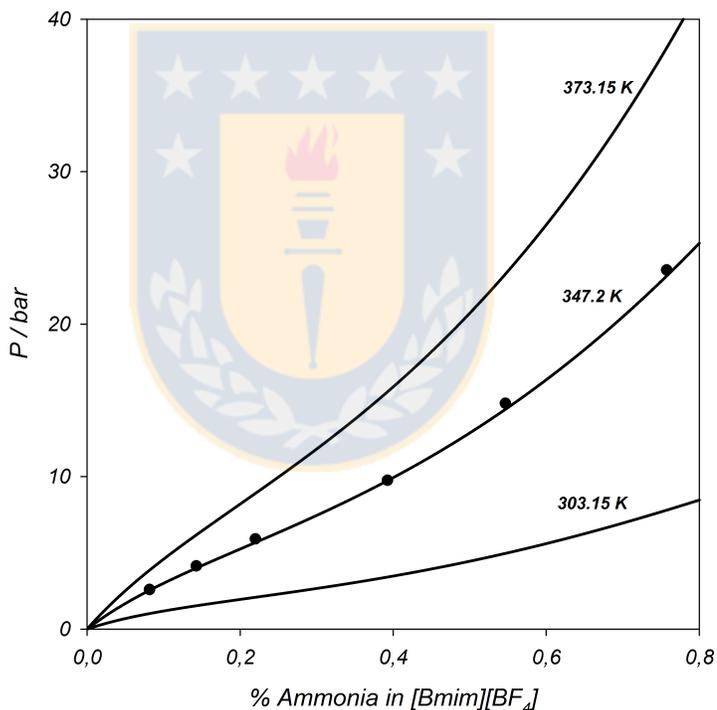


Figura 4.6: Diagrama de equilibrio P-Tx de mezcla (1) NH₃ + (2) [bmim][BF₄]; (—): línea de equilibrio calculado con RK-EOS; (●): Datos experimentales [17]

Fuente: Elaboración propia.

Del mismo modo, para el sistema (1) amoniaco + (2) [bmim][PF₆] se realizan los cálculos correspondientes al equilibrio líquido-vapor, estos son evaluados en los mismos rangos de temperaturas mostrados en la figura 4.6 y la comparación con los datos experimentales también se realizan a 347.2 K como muestra la figura 4.7

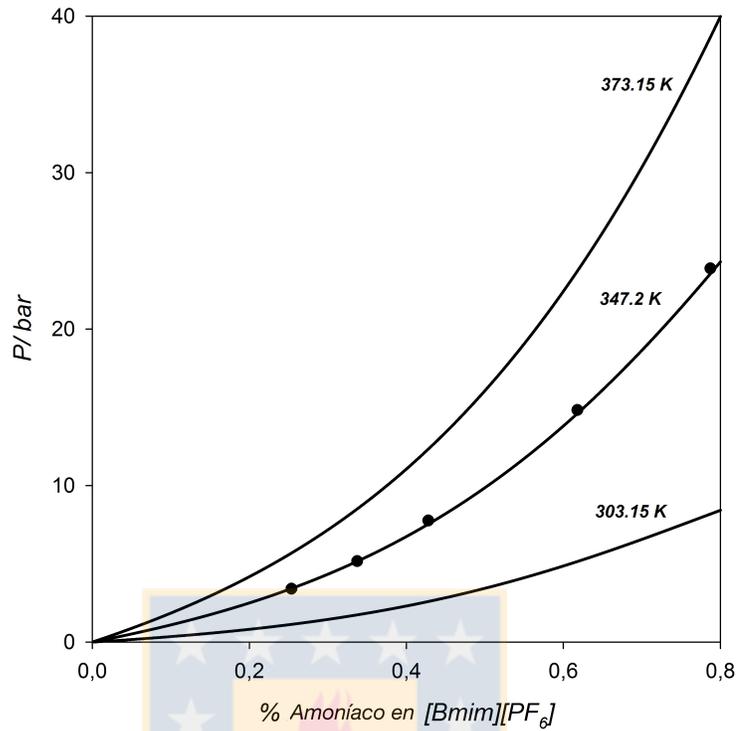


Figura 4.7: Diagrama de equilibrio PTx de mezcla NH₃ + [bmim][PF₆]; (—): línea de equilibrio calculado con RK-EOS; (●): Datos experimentales[17].

Fuente: Elaboración propia.

Se aprecia una consistencia con los datos experimentales, por lo que se puede realizar un correcto desarrollo del ciclo, las otras líneas que figuran en este gráfico corresponden a las temperaturas operacionales del absorbedor y generador, donde se realiza la absorción y desorción de amoníaco + IL.

4.3.2. Reproducción del equilibrio de fases para PC-SAFT

Para el modelo PC-SAFT se debe realizar la optimización del parámetro de interacción IL + NH₃ el cual será utilizado como patrón de parámetro de interacción k_{ij} para todas las evaluaciones de ciclos ARC

4.3.2.1. Optimización k_{ij} en base a solubilidad de amoníaco + [bmim][PF₆] para PC-SAFT.

Para la utilización de PC-SAFT en el modelamiento del sistema (1) amoníaco + (2) IL, se tienen los parámetros moleculares definidos a partir de la tabla 2.11, donde se realiza la modificación del parámetro k_{ij} a distintas temperaturas, con el fin de optimizar los valores del modelo con los valores experimentales [14, 15, 16, 17]

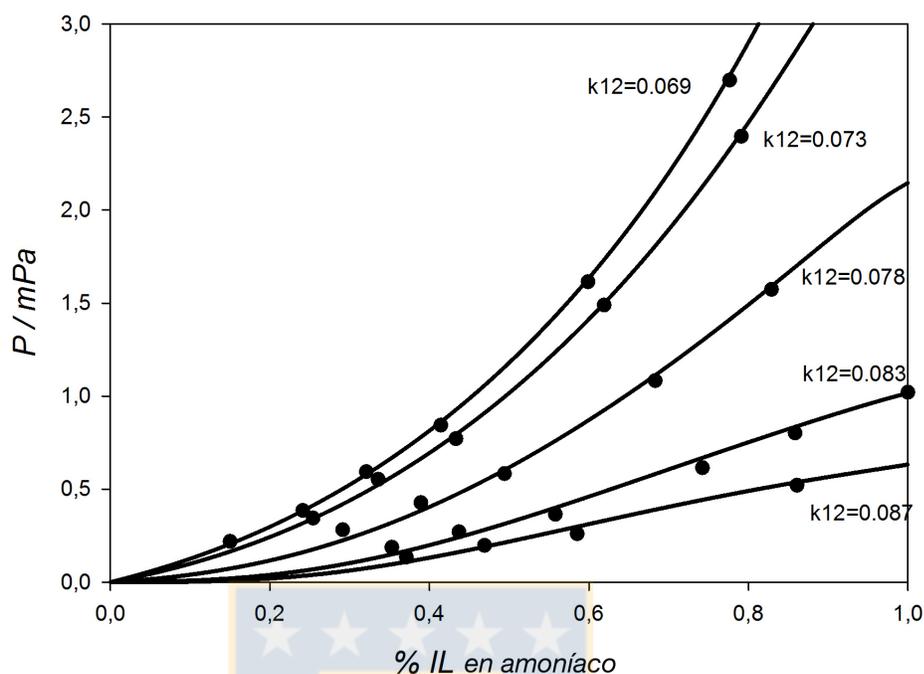


Figura 4.8: Solubilidad sistema (1) amoníaco + (2) [bmim][PF₆]; (-): línea de equilibrio calculado con PC-SAFT; (●): Datos experimentales[17]
Fuente: Elaboración propia.

En la figura 4.8 el parámetro de interacción k_{ij} , debe ser optimizado para un ajustarse a los datos experimentales. Si el parámetro de interacción se relaciona con la temperatura es posible observar una dependencia lineal que se visualiza en la figura 4.9

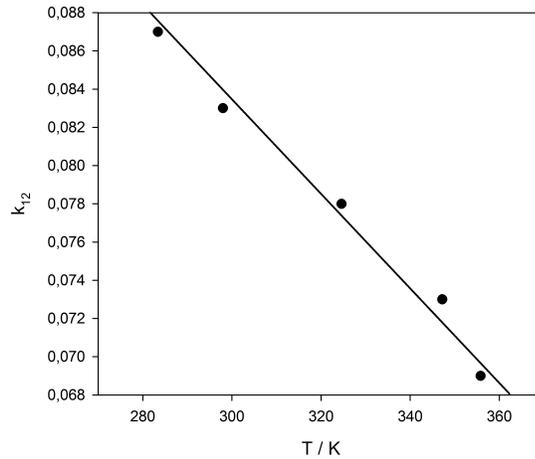


Figura 4.9: (●): optimización de parámetro de interacción k_{ij} para (1) amoniaco+ (2) [bmim][PF₆] y su dependencia lineal con temperatura

Fuente: Elaboración propia.

Esta dependencia lineal puede ser correlacionada como una función $k_{ij}(T)$ dependiente de la temperatura

$$k_{ij} = -0,0002331429T + 0,1530253714 \quad (4.15)$$

La cual se empleará para realizar las simulaciones del proceso de refrigeración por absorción para los sistemas amoniaco + líquido iónico.

4.3.3. Suposiciones y resultados del ciclo de refrigeración por absorción.

4.3.3.1. Evaluación y comparación de absorbentes ecuación cúbica.

Para Realizar la simulación del ciclo se deben hacer las suposiciones y condiciones base:

- Estado estacionario
- La temperatura del evaporador se mantiene a $T_G = 100^\circ\text{C}$
- La temperatura del condensador es $T_{Cond} = 30^\circ\text{C}$
- La temperatura del absorbedor es $T_{Abs} = 40^\circ\text{C}$
- La temperatura de cámara de enfriamiento es $T_{enf} = 10^\circ\text{C}$
- La diferencia de temperatura de los intercambiadores es $\Delta T = 0^\circ\text{C}$
- Eficiencia de la bomba: $\eta_p = 100\%$ adiabática;
- El trabajo de la bomba: $W_p \approx 0$ con respecto a la turbina;

La ecuación de rendimiento del ciclo (4.11) y su razón másica (4.3) se evalúa con todos los supuestos indicados, considerando los puntos operativos de equilibrio que se muestran en la Figura 4.1

En la tabla 4.3, se muestran los resultados de solubilidad, coeficiente de desempeño y razón másica de refrigerante,

Tabla 4.3: Condiciones para sistema $T_{ev}/T_{cond}/T_{abs}/T_{gen}/10/30/40/100$

Sistema	x_{gen}	x_{abs}	COP	f
(1) NH ₃ + (2) Agua	0.397	0.531	0.821	3.5
(1) NH ₃ + (2) [bmim][BF ₄]	0.409	0.591	0.532	13.3
(1) NH ₃ + (2) [bmim][PF ₆]	0.361	0.639	0.519	16.9

Fuente: Elaboración propia.

Donde en la tabla 4.3 se observan diferencias entre los sistemas que utilizan como absorbente líquidos iónicos con respecto al que utiliza agua en las razones másicas de refrigerante (f), ya que en términos económicos no es una alternativa recircular el líquido absorbente 13 o 17 la masa del refrigerante, en comparación al 3.5 que presenta sistema (1) amoniaco + (2) agua.

Desde un punto de vista de COPs, los líquidos iónicos aportan para esta predicción mejores resultados que el sistema (1) amoniaco + (2) agua.

4.3.3.2. Evaluación y comparación de absorbentes PC-SAFT .

Para Realizar la simulación del ciclo se deben hacer las suposiciones y condiciones base:

- Estado estacionario
- La temperatura del evaporador se mantiene a $T_G = 100^\circ\text{C}$
- La temperatura del condensador es $T_{Cond} = 40^\circ\text{C}$
- La temperatura del absorbedor es $T_{Abs} = 30^\circ\text{C}$
- La temperatura de cámara de enfriamiento es $T_{enf} = 10^\circ\text{C}$
- La diferencia de temperatura de los intercambiadores es $\Delta T = 0^\circ\text{C}$
- Eficiencia de la bomba: $\eta_p = 100\%$ adiabática;
- El trabajo de la bomba: $W_p \approx 0$ con respecto a la turbina;

La ecuación de rendimiento del ciclo (4.11) y su razón másica (4.3) se evalúa con todos los supuestos indicados, considerando los puntos operativos de equilibrio que se muestran en la Figura 4.1

En la tabla 4.4, se muestran los resultados de solubilidad, coeficiente de desempeño y razón másica de recirculación del refrigerante,

Tabla 4.4: Resultados evaluación ARC mediante PC-SAFT para el sistema NH₃ + IL

Sistema	X_{abs}	X_{gen}	COP	“f”
(1) [C ₄ -mim][PF ₆] + (2) NH ₃	0.906	0.963	0.190	16.95
(1) [C ₄ -mim][BF ₄] + (2) NH ₃	0.962	0.921	0.159	24.00
(1) [C ₈ -mim][Tf ₂ N] + (2) NH ₃	0.972	0.944	0.354	34.75
(1) [C ₄ -mim][TFA] + (2) NH ₃	0.963	0.924	0.191	24.64
(1) [C ₆ -mim][PF ₆] + (2) NH ₃	0.951	0.898	0.305	18.06
(1) [C ₂ -mim][BF ₄] + (2) NH ₃	0.964	0.924	0.301	24.34
(1) [C ₈ -mim][BF ₄] + (2) NH ₃	0.959	0.918	0.233	23.11
(1) [C ₂ -mim][Tf ₂ N] + (2) NH ₃	0.975	0.950	0.173	38.91
(1) [C ₄ 8-mim][Tf ₂ N] + (2) NH ₃	0.976	0.949	0.233	37.65

Fuente: Elaboración propia.

Donde es posible observar en la tabla 4.4 que el líquido iónico que presenta mayor COP es el [omim][Tf₂N] con un COP de 0.354, por otro lado quien presenta una menor fracción de recirculación absorbente/refrigerante “f” es el [bmim][PF₆] con un valor de 16.95. El líquido iónico que presenta el conjunto de valores óptimos de “f” y COP es el sistema [hmim][PF₆] con un valor de 0.305 y 18.06 respectivamente. Si bien no presenta el mayor COP, presenta un menor “f”, cercano al del sistema [C₄-mim][PF₆].

4.4. Métodos de estimación de propiedades de IL mediante PC-SAFT y contribución de grupos.

4.4.1. Correlación de propiedades para líquidos iónicos

La ecuación molecular de estado se puede modelar a través de sus tres parámetros principales para los sistemas no asociativos, m , σ y ε que describen el número de segmentos en el modelo, el diámetro molecular y la energía asociada a la molécula respetablemente. Teniendo en cuenta para encontrar comportamientos comunes en los fluidos, un camino es adimensional de los parámetros, donde se puede adimensional y tomar los parámetros de la forma del modelo,

$$\varepsilon^* = \varepsilon/kT_c \quad \sigma^* = N_0\sigma^3/v_c$$

Las figuras 4.10 a,b,c y d muestran las propiedades adimensionales calculadas para fluidos puros de cadena utilizando PC-SAFT. Particularmente es interesante notar que las propiedades y parámetros del modelo dependen sólo de m , por lo que se puede caracterizar un fluido de ecuación cúbica a SAFT

considerando σ , ω y Z_c constantes.

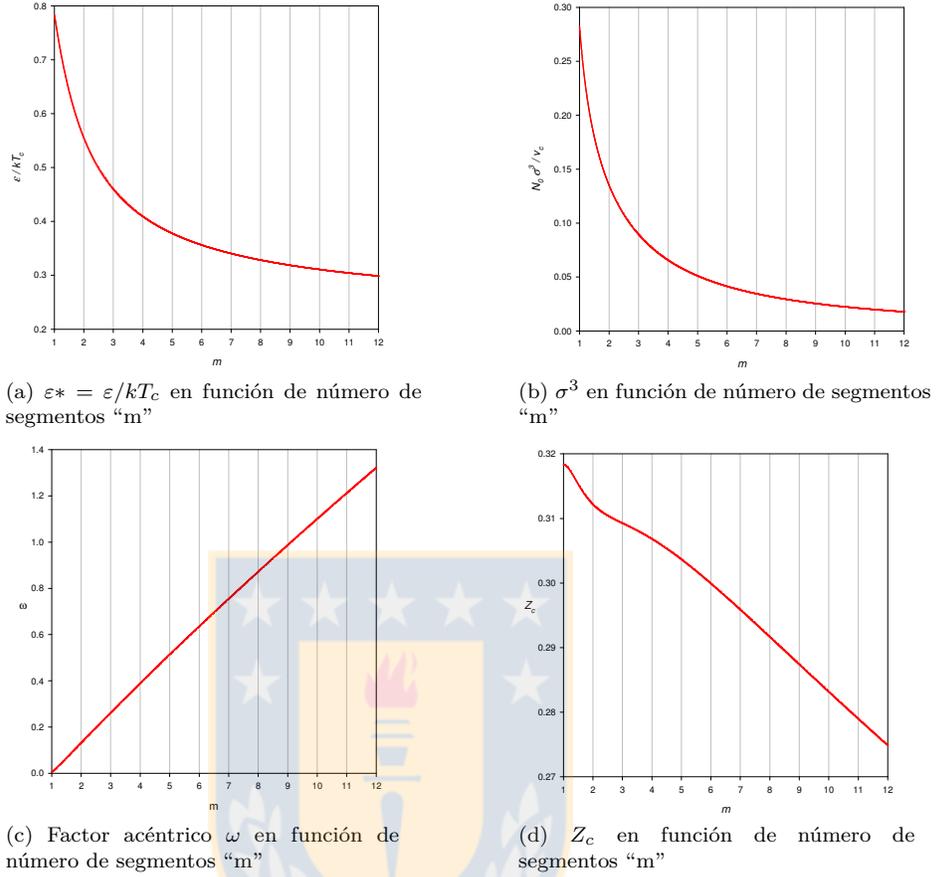


Figura 4.10: Variables adimensionales en función de "m"

Fuente: Elaboración propia.

Así, para el caso de los fluidos de cadena, una interesante alternativa de parametrización y posible estimación de propiedades termofísicas es la siguiente:

1. A partir de una estimación del factor acéntrico ω (por ejemplo los valores reportados por Valderrama [20]) podemos obtener una estimación del parámetro "m". Según la Figura 4.10 (d), si "m" es conocido podemos obtener el valor de Z_c . Si, además, tenemos estimaciones para T_c y P_c , podemos calcular el valor del volumen crítico como

$$v_c = Z_c T_c / P_c \quad (4.16)$$

4. De la figura 4.10b obtenemos ahora el valor de σ

5. De la figura 4.10a obtenemos el valor de ε / k

Las propiedades críticas adimensionales son dadas por la siguiente correlación universal.

$$\pi = A + Bm + \frac{C}{m} + Dm^2 + \frac{E}{m^2} + Fm^3 + \frac{G}{m^3} + Hm^4 \quad (4.17)$$

Donde el significado físico de π y sus parámetros se dan en la siguiente Tabla 4.5

Tabla 4.5: Parámetros moleculares PC-SAFT para líquidos iónicos

Nombre	$\varepsilon^* = \varepsilon/kT_c$	Z_c	$\sigma^* = N_0\sigma^3/v_c$
A	0.253477097000	0.243968336000	-0.052515750000
B	-0.000480890000	0.022791448000	0.005914070000
C	0.651988907000	0.089310726000	0.464979854000
D	-0.000045014000	-0.004084530000	-0.000376990000
E	-0.065584170000	-0.028082910000	-0.306292430000
F	0.000002075810	0.000288139000	0.000009784360
G	-0.055508700000	-0.005747420000	0.170667563000
H	0.000000000000	-0.000007705700	0.000000000000

Fuente: Elaboración propia.

Consecuentemente, para un valor “m” dado, se puede conocer las propiedades críticas del fluido, esto conduce a los valores de los parámetros de PC-SAFT EoS (ε , σ) o alternativamente, a partir de valores conocidos (ε , σ) podemos obtener las propiedades críticas del fluido . Una relación adicional viene para el factor acéntrico del líquido, de el cual obtenemos:

$$m = -46,26807000 + 47,25102056 \left[\frac{\omega}{6,31064195} \right] \quad (4.18)$$

A modo de ejemplo, es posible obtener propiedades críticas y factor acéntrico para el metano puro

Tabla 4.6: Parámetros críticos para metano

T_c	P_c	ω
190.5664	45.99	0.011548

Fuente: Elaboración propia.

De la ecuación 4.18 se deduce que $m = 1.077$. Luego aplicando la ecuación 4.17 obtenemos $Z_c = 0.3182$. Finalmente, considerando las propiedades críticas del fluido, junto con los resultados que podemos obtener los siguientes parámetros moleculares,

Tabla 4.7: Parámetros moleculares PC-SAFT obtenidos de ecuaciones 4.18 y 4.17

v_c	ε/k	σ
109.64 cm ³ /mol	144.331 K	3.69 Å

Fuente: Elaboración propia.

La presente forma de cálculo considera todos los parámetros necesarios para predecir el equilibrio de

fases, donde se observa la envolvente de densidad de fases y predicciones de presión de vapor para el sistema metano en la figura 4.11

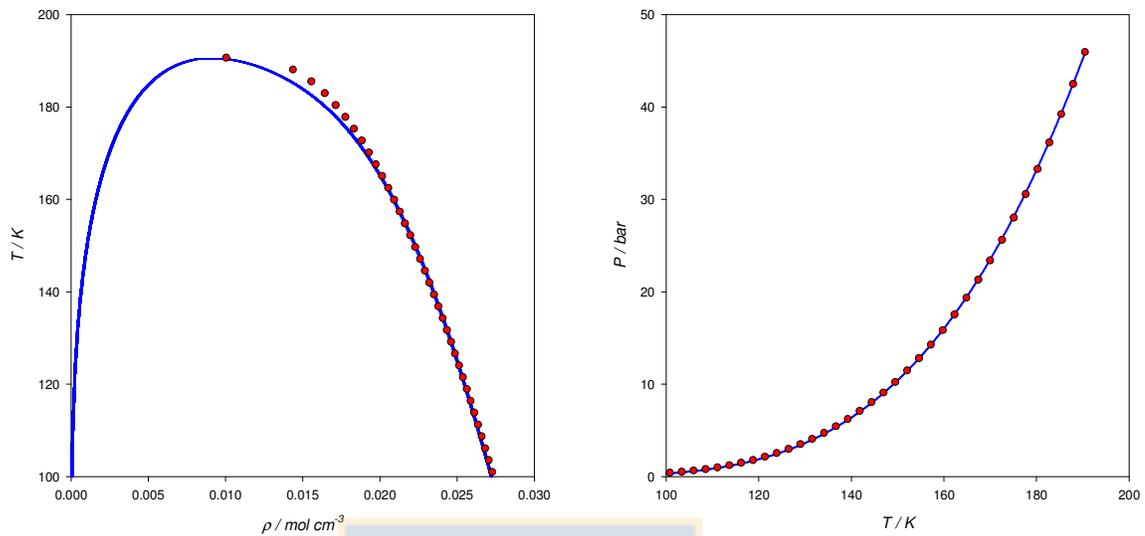


Figura 4.11: Envolvente de fase y presión de vapor para el sistema metano; (●): datos experimentales metano (DIPPR)

Fuente: Elaboración propia.

Si se intenta realizar el mismo procedimiento con moléculas más complejas, es posible encontrar desviaciones en las predicciones de las densidades y la presión de vapor, en este caso se tiene en la figura 4.12 el caso de FREON-12

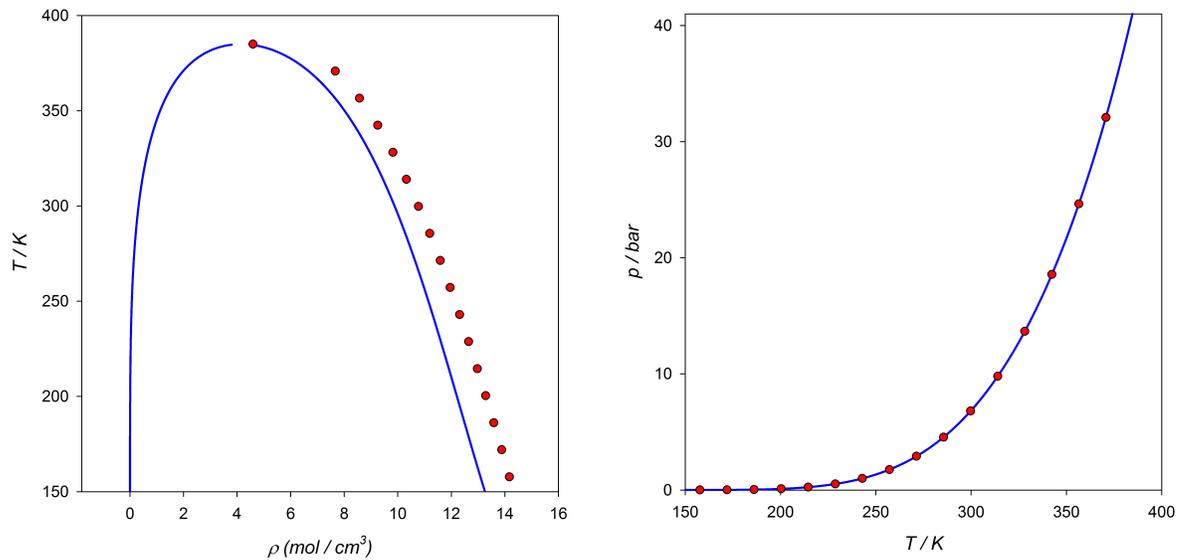


Figura 4.12: Envolvente de fase y presión de vapor para el sistema FREON-12; (•): datos experimentales FREON-12 (DIPPR)

Fuente: Elaboración propia.

Las desviaciones de parámetros críticos/moleculares pueden ser reparametrizadas mediante un método de contribución de grupos aplicada para parámetros PC-SAFT.

4.4.2. Contribución de grupos para parámetros PC-SAFT Líquidos iónicos.

La manera de obtener las propiedades críticas y factor acéntrico mediante SAFT es utilizando los valores de parámetros moleculares reportados por Chen [18] y aplicar las ecuaciones 4.17 y 4.18, los valores de estas propiedades se resumen en la tabla 4.8

Tabla 4.8: Parámetros críticos para IL calculados con método CG y con eq. 4.10

Nombre	T _c [20]	P _c [20]	ω[20]	T _c	P _c	ω
[C ₂ -mim][BF ₄]	596.2	23.59	0.8087	965.79	44.12	0.5701
[C ₄ -mim][BF ₄]	643.0	20.38	0.8877	1036.49	37.36	0.6368
[C ₈ -mim][BF ₄]	737	16.02	1.0287	1150.80	28.52	0.7730
[C ₄ -mim][PF ₆]	719.4	17.30	0.7917	1113.95	35.44	0.6670
[C ₆ -mim][PF ₆]	764.9	15.5	0.8697	1150.23	30.71	0.7255
[C ₈ -mim][PF ₆]	810.8 5	14.05	0.938	1168.82	26.81	0.7730
[C ₂ -mim][Tf ₂ N]	1249.3	32.65	0.2157	1183.55	28.17	0.8540
[C ₃ -mim][Tf ₂ N]	1259.3	29.6	0.2575	1194.04	26.36	0.8784
[C ₄ -mim][Tf ₂ N]	1269.9	27.6	0.3004	1208.81	24.86	0.9004
[C ₅ -mim][Tf ₂ N]	1281.1	25.64	0.3444	1214.93	23.49	0.9224
[C ₆ -mim][Tf ₂ N]	1292.8	23.89	0.3893	1225.71	22.20	0.9420
[C ₇ -mim][Tf ₂ N]	1161.5	22.35	0.4349	1234.94	20.96	0.9673
[C ₈ -mim][Tf ₂ N]	1317.8	20.98	0.4811	1244.30	20.06	0.9890
[C ₂ -mim][SCN]	1013.6	22.3	0.3931	936.29	44.26	0.5517
[C ₄ -mim][SCN]	1047.4	19.4	0.4781	973.04	37.18	0.5761
[C ₂ -mim][CF ₃ SO ₃]	992.3	35.8	0.3255	1103.74	38.90	0.6549
[C ₄ -mim][CF ₃ SO ₃]	1023.5	29.5	0.4046	1107.51	33.28	0.6489
[C ₆ -mim][CF ₃ SO ₃]	1055.6	24.95	0.4890	1154.05	28.61	0.7729
[C ₈ -mim][CF ₃ SO ₃]	1088.7	21.6	0.5766	1196.59	25.56	0.8201
[C ₄ -mim][NO ₃]	954.8	2730	0.6436	1008.44	40.15	0.5944
[C ₂ -mim][TFA]	785.3	24.3	0.6051	1092.42 0	41.89	0.6549
[C ₄ -mim][TFA]	826.8	20.9	0.6891	1182.40	36.95	0.6777
[C ₂ -mim][DCA]	999	29.1	0.7661	943.82	42.87	0.4779
[C ₄ -mim][DCA]	1035.8	24.4	0.8419	1059.91	37.52	0.6005
[C ₄ -mim][C ₁ SO ₄]	1081.6	36.1	0.4111	1151.67	33.23	0.6729
[C ₂ -mim][C ₂ SO ₄]	1067.5	40.46	0.3744	1095.85	34.39	0.7255
[C ₄ -mim][Cl]	789.0	27.85	0.4914	1059.21	38.12	0.5956
[C ₆ -mim][Cl]	829.2	23.50	0.5725	990.25	42.82	0.5956
[C ₈ -mim][Cl]	869.4	20.32	0.6566	1018.45	35.86	0.6126
[C ₂ -mim][AC]	807.1	29.19	0.5889	1089.92	32.20	0.6138
[C ₄ -mim][AC]	847.3	24.45	0.6681	1033.77	38.15	0.5774
[C ₆ -mim][Br]	873.5	25.01	0.5705	1077.98	32.12	0.7017

Fuente: Elaboración propia.

las propiedades críticas pueden ser calculadas y comparadas con el método de contribución de grupos de Valderrama [20], método que utiliza las ecuaciones 2.49, 2.50, 2.51,2.53. Considerando que los métodos

de contribución de grupos están basados en ecuaciones cúbicas es posible realizar un ajuste de estas, mediante las relaciones

$$T(K) = T_{C,GC} f(M_W^+, M_W^-, N_c) \quad (4.19)$$

$$P(kpa) = P_{C,GC} f(M_W^+, M_W^-, N_c) \quad (4.20)$$

$$\omega = \omega_{GC} f(M_W^+, M_W^-, N_c) \quad (4.21)$$

Los parámetros α_i , β_i , γ_i , θ_i , μ_i y ϖ_i son constantes que se ajustarán en el modelo de acuerdo al número de carbonos (N_c), masa molar del catión (M_W^+) y masa molar del anión (M_W^-) respectivamente.

4.4.3. Funciones adaptadas para el método de Valderrama modificado para SAFT.

La función encontrada para adaptarse a los ajustes correspondientes del método de contribución de grupo modificado son,

$$T(K) = T_{C,GC} + \alpha_T^{SAFT} + \beta_T^{SAFT} M_W^+ + \gamma_T^{SAFT} M_W^- \quad (4.22)$$

$$P(kpa) = P_{C,GC} \frac{\theta_P}{N_c - \theta_P} + \alpha_P + \frac{\beta_P}{N_c + \varpi_P} M_W^+ + \gamma_P^{SAFT} M_W^- (N_c + \mu_P) \quad (4.23)$$

$$\omega = \omega_{GC} \frac{1}{(N_c^2 + \theta_\omega) 1000} + \frac{\alpha_\omega^{SAFT}}{1000} + \frac{\beta_\omega^{SAFT} (M_W^+)^2}{1000} + \frac{\gamma_\omega^{SAFT} (M_W^-)}{1000} \quad (4.24)$$

Con los valores que se resumen en la tabla 4.9

Tabla 4.9: Constantes para correlación de IL utilizando método adaptado a PC-SAFT

i	α	β	γ	θ	ω	μ	ϕ	AAD (%)
T	813.44	1.215	0.81355	-	-	-	-	2.28
P	5987.30	-1370.225	-0.07207	5.0349	94.5751	68.5263	0.05668	3.35
ω	407.570	0.005	1.38934	76.7068	-	-	-	2.11

Fuente: Elaboración propia.

Donde se obtienen los ajustes correspondientes para presión crítica, temperatura crítica y factor acéntrico, teniendo estos valores las gráficas muestran un ajuste en cada variable inferior al 3% que se presenta en la figura 4.13 .

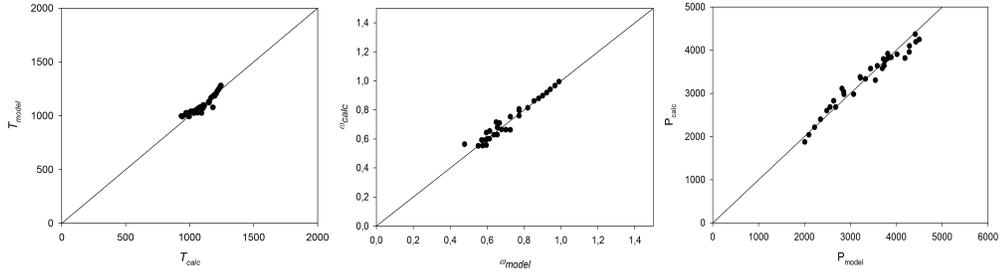


Figura 4.13: (●): T_c , P_c , ω ajustado y calculado en base a parámetros moleculares de líquidos iónicos conocidos[18]
 Fuente: Elaboración propia.

Considerando el ajuste realizado en la figura 4.13, ya se tiene un modelo de contribución de grupos adaptado a PC-SAFT aplicado al modelo de Valderrama [19, 20][19, 20] para obtener presiones críticas, temperaturas críticas y factor acéntrico de cualquier líquido iónico y luego realizar ajuste propuesto en las ecuaciones 4.22, 4.23 y 4.24 para obtener los tres parámetros moleculares aplicando la ecuación 4.17. La predicción de propiedades termofísicas mediante PC-SAFT, se realiza a través del cálculo del equilibrio de fases, el cual puede ser resumido en el siguiente algoritmo basado en la contribución de grupos convencional adaptada a PC-SAFT,

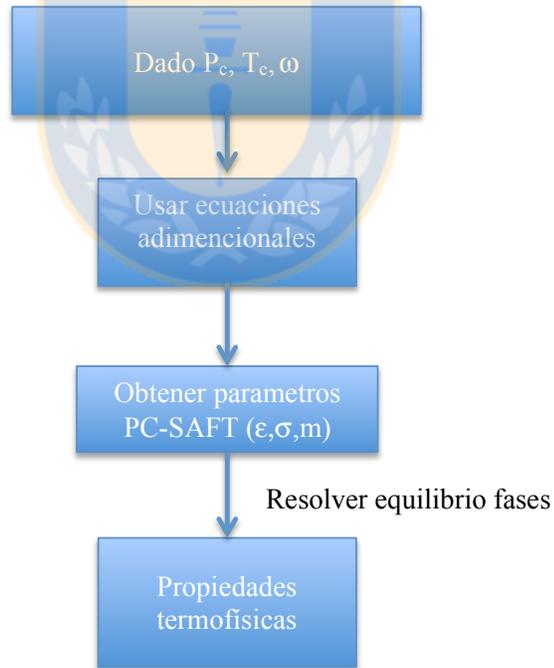


Figura 4.14: Algoritmo cálculo propiedades en base a método de contribución de grupos adaptado a PC-SAFT

Fuente: Elaboración propia.

Así se tiene una caracterización de líquidos iónicos para PC-SAFT en base a un ajuste basado en contribución de grupos

4.4.3.1. Capacidades Caloríficas para líquidos iónicos

A partir de la optimización de las constantes A,B,C y D para las capacidades caloríficas de los líquidos iónicos conocidos, que se muestran en la tabla 4.1 , se desarrolla una correlación para estimar las capacidades caloríficas de gas ideal basadas en los parámetros PC-SAFT para cualquier líquido iónico, considerando que las constantes pueden poseer la dependencia 1

$$(A, B, C, D) = f(M_W^+, M_W^-, N_c)$$

Donde la masa del catión se denomina M_W^+ , masa del anión M_W^- y el número de carbonos N_c , obteniéndose las siguientes expresiones

$$A = 8,2445E - 5 \left[\frac{\sqrt{(M_w^- - M_w^+)^2}}{N_c} \right]^{\left(\frac{2M_w^-}{M_w^+}\right)} - 3,6441E - 3 \left[\frac{\sqrt{(M_w^- - M_w^+)^2}}{N_c} \right]^{\left(\frac{M_w^-}{M_w^+}\right)} + 4,57967 \quad (4.25)$$

$$B = 3,2402 \left(\left[N_c + \frac{M_w^+}{M_w^-} \right]^{\frac{1}{2N_c}} + \left[N_c \frac{M_w^+}{M_w^-} \right]^{\frac{1}{N_c}} \right)^2 - 16,112 \left(\left[N_c + \frac{M_w^+}{M_w^-} \right]^{\frac{1}{2N_c}} + \left[N_c \frac{M_w^+}{M_w^-} \right]^{\frac{1}{N_c}} \right) + 20,1 \quad (4.26)$$

$$C = -0,0002061 \left[\frac{M_w^+}{M_w^-} \sqrt{(M_w^- - M_w^+)} \right]^{\left(\frac{2}{N_c}\right)} + 0,000653 \left[\frac{M_w^+}{M_w^-} \sqrt{(M_w^- - M_w^+)} \right]^{\left(\frac{1}{N_c}\right)} - 0,000449 \quad (4.27)$$

$$D = 1 \quad (4.28)$$

Los resultados de la parametrización de las constantes se presentan en la figura 4.15.

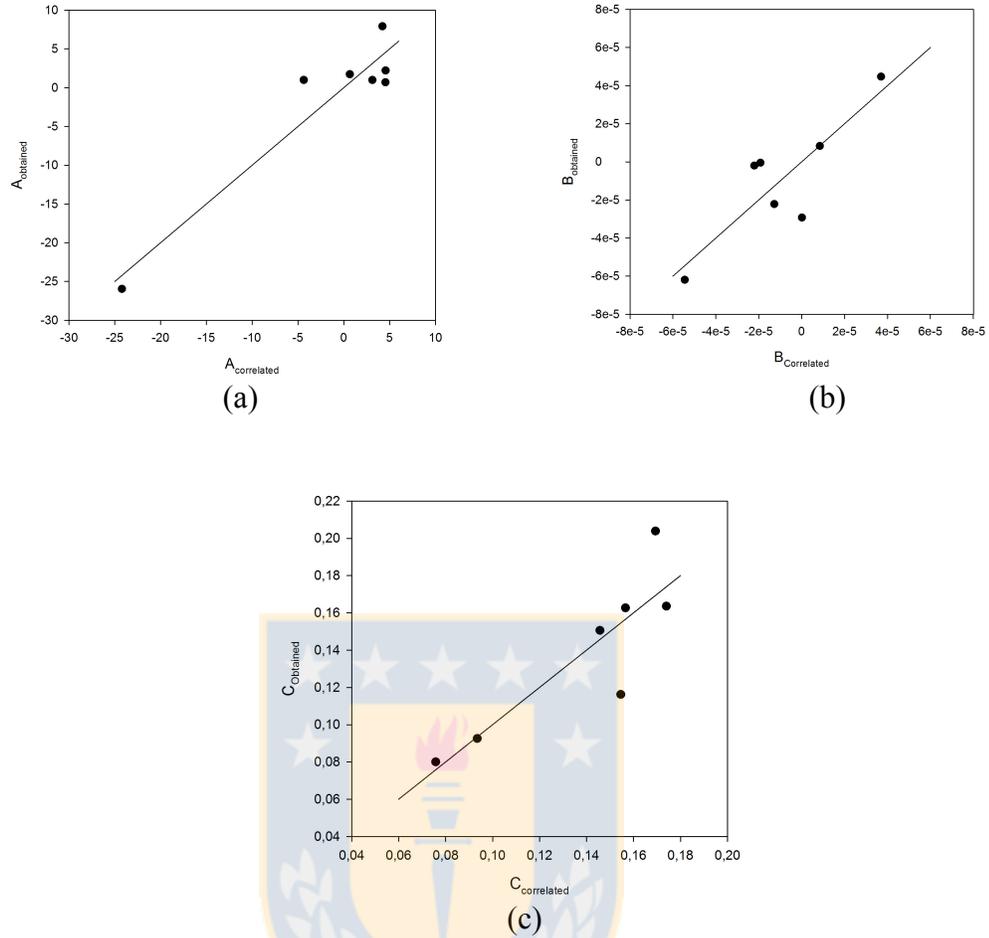


Figura 4.15: Gráficas de comparación (●): valores de A,B y C ajustados en base a datos experimentales para 7 líquidos iónicos

Fuente: Elaboración propia.

4.4.4. Predicción de parámetros y propiedades termofísicas de IL desconocidos.

Utilizando el método de contribución de grupos es posible estimar los parámetros moleculares y las constantes para el cálculo de C_p^{gi} de líquidos iónicos desconocidos que se resumen en la tabla 4.10 aplicables para un ciclo “ARC”.

Tabla 4.10: Estimación de parámetros PC-SAFT y constantes de C_p^{gi} utilizando método adaptado de contribución de grupos para líquidos iónicos

IL	T_C/K	P_C/bar	ω	A	B	C	D	ϵ/k	$\sigma(\text{\AA})$	m
[omim][I]	1153.9	37.43	0.782	-5.36	0.230	0.000200	1	389.2	3.82	7.22
3-HPAF	945.7	46.96	0.500	-30.86	0.107	0.000230	1	359.8	3.54	4.89
3-HPAA	955.1	48.54	0.519	-23.76	0.110	0.000190	1	359.5	3.50	5.04
3-HPATFA	1002.4	44.06	0.600	-8.09	0.106	0.000130	1	362.5	3.46	5.71
PAF	924.9	49.20	0.489	-34.12	0.105	0.000190	1	354.2	3.48	4.79
[hemim][BF ₄]	1039.0	38.91	0.612	-9.36	0.119	0.000210	1	373.7	3.65	5.80
[choline][NTf ₂]	1155.3	31.46	0.831	1.05	0.118	0.000099	1	383.8	3.57	7.64

Fuente: Elaboración propia.



Capítulo 5

Conclusiones

-En la extensión del estudio de la función ψ , basado en la ecuación de estado molecular PC-SAFT para fluidos puros, es posible observar un comportamiento similar de la función ψ con respecto a la ecuación cúbica PR, pero diferente a la ecuación de estado vdW, esto es debido a que tanto PC-SAFT como la ecuación Peng-Robinson, realizan una predicción mejorada de la fase líquida del fluido puro en el equilibrio de fases que no ocurre con los fluidos vdW debido a la compresibilidad unitaria que esta presenta ($Z=1$)

- Para la clasificación del comportamiento del diagrama temperatura-entropía de los fluidos puros modelados con PC-SAFT, se encuentra una directa relación entre el mínimo de la función ψ con el número de segmentos “m” de la cadena, proporcionando de forma inmediata el punto mínimo de la función ψ para un fluido caracterizado con la ecuación PC-SAFT, la cual nos describirá si existe comportamiento seco, húmedo o isoentrópico, además “m” también está relacionado directamente con el valor de C_p^{gi} a la temperatura que se genera este ψ mínimo evaluando de forma directa este comportamiento. Estos resultados se asemejan a la clasificación de fluidos expuesta por Garrido con la ecuación PR, por lo que es posible aplicar el mismo criterio adimensional directo para clasificar si es que estos fluidos poseen comportamiento seco, húmedo o isoentrópico.

- Es posible realizar el desarrollo matemático basado en la teoría de desplazamiento de Malesinski de un sistema binario para encontrar las expresiones comportamiento del diagrama T-S de una mezcla binaria, tanto para la primera como para la segunda derivada de la entropía con respecto a la temperatura, esto es en base al equilibrio de fases, la energía libre de Gibbs y las transformaciones al espacio Helmholtz, valido para ecuaciones cúbicas y moleculares de estado estudiadas en este trabajo (vdW, PR y PC-SAFT).

- La isoentropía en un sistema binario es un fenómeno generado por una mezcla de dos fluidos de naturalezas de diagrama T-S diferente (húmedo/seco), independiente la ecuación de estado que se esté empleando.

- Existe una expresión adimensional de la función ψ de mezclas tipo vdW, en base a temperatura reducida, presión reducida y volumen reducido para las coordenadas globales ξ , ζ y Λ , esto quiere decir que se puede generalizar el fenómeno para una mezcla determinada, dada la adimensionalización de las variables en el desarrollo de la función ψ para mezclas binarias.

- En un análisis cualitativo, el Ciclo ORC que presenta el mejor resultado con respecto a todas las mezclas zeotrópicas es el sistema propano + butano debido a sus cercanos puntos críticos, esto quiere

decir que los puntos operacionales de mezcla no alteran en gran medida las “tie lines” por lo que no se tienen puntos criogénicos o de muy baja presión en condiciones de energía residual (100°C).

- El sistema amoníaco + líquido iónico satisface las condiciones de aplicabilidad a energías residuales en un contexto de energías no convencionales (geotérmica, solar), ya que, bajo el escenario de generación de calor a 100°C, se obtienen al menos COP de un 0.173.

- Si bien el sistema amoníaco + agua alcanza un valor COP de 0.80, el uso de líquidos iónicos como absorbente, eliminan la zona de rectificación que tiene el sistema amoníaco + agua ya que la concentración de líquido iónico en la fase vapor es del orden de 0.000001 %, por lo que el sistema de refrigeración por absorción del sistema amoníaco + agua, en comparación con el sistema amoníaco + IL, es una alternativa aplicable a la industria de refrigeración y su atractivo se basa en la baja razón de retorno soluto/solvente “f”.

-En la modelación del sistema amoníaco + líquido iónico mediante PC-SAFT, se encuentra que el parámetro de interacción k_{ij} del sistema amoníaco + [bmim][PF₆] que es usado para todos los ciclos “ARC”, posee dependencia lineal decreciente con la temperatura, esto quiere decir que medida que disminuimos la temperatura las interacciones tienen de debilitarse, esto puede ser producto de que el líquido iónico no vaporiza pero si lo hace el amoníaco aumentando la solubilidad con la temperatura.

- Tanto en la eficiencia del ciclo (COP), como en la baja razón de retorno soluto/solvente “f” del ciclo, el ciclo amoníaco + agua no es comparable con el sistema amoníaco + líquido iónico, pues estos últimos presentan razones másicas soluto/solvente de mínimo 16, esto quiere decir que se debe estar recirculando 16 veces la masa del refrigerante, provocando problemas de diseño y económicos pues se trataría de equipos piloto de gran tamaño y altas cantidades de líquido iónico. Independientemente de lo anterior, las posibilidades de síntesis de líquidos iónicos permiten motivar la búsqueda de alternativas que mejoren la solubilidad del refrigerante en el absorbente.

- Según las simulaciones realizadas con PC-SAFT de un total de 9 líquidos iónicos, el mejor IL candidato es el [hmim][PF₆] con un COP de 0.305 y un razón másica de recirculación de 18.6.

- Se ha desarrollado un método para predecir las propiedades termofísicas de los líquidos iónicos, esta consiste en extender el método de contribución de grupos aplicable a PC-SAFT donde se tienen un error para los ajustes realizados de un 0.5 %.

- Además, se desarrolla un método para predecir la capacidad ideal de calor del gas para líquido iónico. Este método se desarrolla a partir del equilibrio de fases y el método de contribución grupal, el cual entrega una herramienta para extender el número de líquidos iónicos en estudio para evaluar en ciclos ARC, ya que, para poder evaluar la eficiencia del ciclo COP se debe tener caracterizada la capacidad calorífica del líquido iónico.

Referencias

- [1] Gobierno de Chile. Plan de acción de eficiencia energética 2020. Technical report, Febrero 2012. Ministerio de energía.
- [2] IEA. *World Energy Outlook*. International Energy Agency, 2002.
- [3] T.C. Hung. Triple cycle: A conceptual arrangement of multiple cycle toward optimal energy conversion. *J. Eng. Gas Turbines Power*, 124:429–436, 2002.
- [4] I. Vaja and A. Gambarotta. Internal combustion engine (ice) bottoming with organic rankine cycles (orcs). *Energy*, 35:1084–1093, 2010.
- [5] S. Lu and D. Y. Goswami. Optimization of a novel combined power/refrigeration thermodynamic cycle. *Journal of Solar Energy Engineering*, 125(2):212, 2003.
- [6] B-T. Liu, K-H. Chien, and C-C. Wang. Effect of working fluids on organic rankine cycle for waste heat recovery. *Energy*, 29(8):1207 – 1217, 2004.
- [7] T.C Hung, S.K Wang, C.H. Kuo, B.S. Pei, and K.F. Tsai. A study of organic working fluids on system efficiency of an orc using low-grade energy sources. *Energy*, 35(3):1403–1411, Mar 2010.
- [8] B.M. Burnside. The immiscible liquid binary rankine cycle. *Journal of Mechanical Engineering Science*, 18:79–86, 1976.
- [9] G. Angelino and P. Colonna. Multicomponent working fluids for organic rankine cycles (orcs). *Energy* 23, 6:449–463, 1998.
- [10] J.M. Garrido, H. Segura, A. Mejía, and H. Quinteros-Lama. A rigorous approach for predicting the slope and curvature of the temperature entropy saturation boundary of pure fluids. *Energy*, 45(1):888 – 899, 2012.
- [11] W. Malesinski. Azeotropy. *Interscience Publishers*, 1965.
- [12] C.K. Foilan. Global temperature change and its uncertainties since 1861. *Gephysical research letters*, 28:2621–2624, 2001.
- [13] R.Z. Wang, T.S. Ge, C.J. Chen, Q. Ma, and Z.Q. Xiong. Solar sorption cooling systems for residential applications: Options and guidelines. *International Journal of Refrigeration*, 32(4):638 – 660, 2009. Progress in Sorptive Cooling Systems.
- [14] M. B Shiflett and Yokozeki A. Absorption cycle utilizing ionic liquid as working fluid, pp. 1-47., 2006.

- [15] A. Yokoseki. Theoretical performances of various refrigerant absorbent pairs in a vapor absorption-refrigeration cycle by the use of equations of state. *Applied Energy*, 80:383–399, 2005.
- [16] A. Yokozeki and Mark B. Shiflett. Vapor-liquid equilibria of ammonia+ionic liquid mixtures. *Applied Energy*, 84:1258–1273, 2007.
- [17] A. Yokoseki and Mark B. Shiflett. Ammonia solubilities in room-temperature ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46:1605–1610, 2007.
- [18] Y. Chen, F. Mutelet, and J-N. Jaubert. Modeling the solubility of carbon dioxide in imidazolium-based ionic liquids with the pc-saft equation of state. *Physical Chemistry B.*, 116:14375–14388, 2012.
- [19] J. O. Valderrama, L. A. Forero, and R. E. Rojas. Critical properties and normal boiling temperature of ionic liquids. update and a new consistency test. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51:pp 7838–7844, 2012.
- [20] J.O. Valderrama and P.A. Robles. Critical properties, normal boiling temperatures and acentric factors of fifty ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(4):pp 1338–1344, 2007.
- [21] J. O. Valderrama, L. A. Forero, and R. E. Rojas. Critical properties and normal boiling temperature of ionic liquids. update and a new consistency test. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51:7838–7844, 2012.
- [22] H. Segura. Termodinámica de procesos químicos. Abril 2010.
- [23] B. L. Beegle, M. Modell, and R. C. Reid. Legendre transform and their application in thermodynamics. *AIChE*, Vol 20.:1194–1200, 1974.
- [24] G. Soave. Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27:1197–1203, 1972.
- [25] J.O. Valderrama. The state of the cubic equations of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(8), 2003.
- [26] F.L. Figueira, S. Derjan, and C. Olivera. Prediction of the thermodynamic properties of ammonia + water using cubic equations of state with the sof cohesion function. *Fluid Phase Equilibria*, 303(1):96–102, April 2011.
- [27] C. Bidart, H. Segura, and J. Wisniak. Phase equilibrium behavior in water (1) + n -alkane (2) mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(3):947–954, Jan 2007.
- [28] M.B. Shiflett and A. Yokozeki. Absorption cycle utilizing ionic liquid as working fluid, 2006.
- [29] J. Rudkin. Equation predicts vapor pressures. *Chem. Eng.*, 202., April 17 1961.
- [30] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz. Saft: Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 52:31–38, 1989.
- [31] W. G. Chapman, K. E. Gubbin, G. Jackson, and M. Radosz. New reference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(8):1709–1721, 1990.
- [32] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. i. statistical thermodynamics. *Journal of Statistical Physics*, 35(1/2):19, 1984.

- [33] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. ii. thermodynamic polymerization. *Journal of Statistical Physics*, 35(1):35–47, 1984.
- [34] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. iii. multiple attraction sites. *Journal of Statistical Physics*, 42(3/4):459–476, 1986.
- [35] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. iv. equilibrium polymerization. *Journal of Statistical Physics*, 42(3/4):477–492, 1986.
- [36] T. Lafitte, A. Apostolakou, C. Avendaño, A. Galindo, C. S. Adjiman, E. A. Müller, and G. Jackson. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from mie segments. *The journal of Chemical Physics*, 139:154504, 2013.
- [37] J. Gross and G. Sadowski. Perturbed-chain saft : An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(4):1244–1260, 2001.
- [38] J. Gross and G. Sadowski. Application of the perturbed-chain saft equation of state to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(22):5510–5515, 2002.
- [39] S.H. Huang and M. Radosz. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(11):2284–2294, 1990.
- [40] S.H. Huang and M. Radosz. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: Extension to fluid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(8):1994–2005, 1991.
- [41] S. Aparicio. Phase equilibria in perfluoroalkane + alkane binary systems from pc-saft equation of state,. *J. of Supercritical Fluids* 46, pages 10–20, 2008.
- [42] B.H. Sage and W.N. Lacey. Phase equilibria in hydrocarbon systems. propane - n-pentane system. *Ind. Eng. Chem.*, 32:992–996, 1940.
- [43] S.A. Martínez and K.R. Hall. Use of pc-saft for global phase diagrams in binary mixtures relevant to natural gases. 1. n-alkane + n-alkane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46:273–284, 2007.
- [44] W.B. Kay. Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems. propane-n-alkane systems: n-hexane and n-heptane. *J. Chem. Eng. Data*, 16:137–139, 1971.
- [45] W.B. Kay. Vapor liquid equilibrium relations of binary systems. propane n-alkane systems: n-butane and n-pentane. *J. Chem. Eng. Data*, 15:46–52, 1970.
- [46] M. Stavrou, A. Bardow, and J. Gross. Estimation of the binary interaction parameter k_{ij} of the pc-saft equation of state based on pure component parameters using a qspr method. *Fluid Phase Equilibria*, 2016.
- [47] J. P. Wolbach and S.I. Sandler. Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross-associating mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (37):2917–2928, 1998.
- [48] H. M. Spencer. Empirical heat capacity equations of gases and graphite. *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1948.
- [49] J.A.P. Coutinho, P. J. Carvalho, and N.M.C. Oliveira. Predictive methods for the estimation of thermophysical properties of ionic liquids. *RSC Adv*, 2(7322-7346), 2012.

- [50] M. Van Valkenburg, R. Vaughn, M. Williams, and J. Wilkes. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochim. Acta*, 425:181–188, 2005.
- [51] J. Troncoso, C.A. Cerdeiriña, and Y.A. Sanmamed. Thermodynamic properties of imidazolium-based ionic liquids: Densities, heat capacities, and enthalpies of fusion of [bmim][pf6] and [bmim][ntf2]. *J. Chem. Eng. Data*, 51:1856–1859, 2006.
- [52] D. Waliszewski, I. Stepniak, H. Piekarski, and A. Lewandowski. Heat capacities of ionic liquids and their heats of solution in molecular liquids. *Thermochim. Acta*, 433:149–152, 2005.
- [53] R. Ge and C.J. Hardacre. Heat capacities of ionic liquids as a function of temperature at 0.1 mpa. measurement and prediction. *J. Chem. Eng. Data*, 53:2148–2153., 2008.
- [54] A.V. Blokhin, Y.U Paulechka, and G.J. Kabo. Thermodynamic properties of [c6mim][ntf2] in the condensed state. *J. Chem. Eng. Data*, 51(4):1377–1388, 2006.
- [55] T. Hughes, T. Syed, B. Grahamc, and K. Marsh. Heat capacities and low temperature thermal transitions of 1-hexyl and 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. *J. Chem. Eng. Data*, 56:2153–2159, 2011.
- [56] K. Herold, R. Radermacher, and S.A. Klein. *Absorption Chillers and Heat Pumps*. CRC Press, 1996.
- [57] L. Sanchez and J. Fiter. *Aplicación del ciclo orgánico de rankine para el aprovechamiento de calor residual en una refinería*. PhD thesis, Escuela Tecnica superior de ingenieros en minas, Marzo 2012.
- [58] B.F. Tchanche, G. Lambrinos, A. Frangoudakis, and G. Papadakis. Exergy analysis of micro-organic rankine power cycles for a small scale solar driven reverse osmosis desalination system. *Applied Energy*, 87(4):1295–1306, Apr 2010.
- [59] B. Mohanty and G. Paloso JR. Economic power generation from low-temperature geothermal resources using organic rankine cycle combined with vapor absorption chiller. *Heat Recovery Systems and CHP*, Vol. 12, No. 2:pp. 143–158, 1992.
- [60] A. C. McMahan. Design and optimization of organic rankine cycle solar thermal powerplants. Master’s thesis, University of Wisconsin-Madison, 2006.
- [61] A. Schuster, S. Karellas, and R. Aumann. Efficiency optimization potential in supercritical organic rankine cycles. *Energy*, 35(2):1033–1039, Feb 2010.
- [62] D. Manolakos, G. Kosmadakis, S. Kyritsis, and G. Papadakis. On site experimental evaluation of a low-temperature solar organic rankine cycle system for ro desalination. *Solar Energy*, 83(5):646 – 656, 2009.
- [63] M. Golubovic H.H.D Madhawa, W.M. Worek, and Y. Ikegami. Optimum design criteria for an organic rankine cycle using low-temperature geothermal heat sources. *Energy*, 32(9):1698–1706, Sep 2007.
- [64] I. Vaja and G. Agostino. Internal combustion engine (ice) bottoming with organic rankine cycles (orcs). *Energy*, 35(2):1084–1093, Feb 2010.

- [65] J. Bao and L. Zhao. A review of working fluid and expander selections for organic rankine cycle. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24:325–342, Aug 2013.
- [66] G. Morrison. The shape of the temperature-entropy saturation boundary. *International Journal of Refrigeration*, 17(494-504.), 1994.
- [67] W. Malesinski. *Azeotropy*. Interscience Publishers, 1965.
- [68] O.A. Oyewunmi, A.I. Taleb, A.J. Haslam, and C. N. Markides. On the use of soft-vr mie for assessing large-glide fluorocarbon working-fluid mixtures in organic rankine cycles. *Applied Energy*, 163:263–282, 2016.
- [69] P. Srihirin, S. Aphornratana, and S. Chungpaibulpatana. A review of absorption refrigeration technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5:343–372, 2001.
- [70] S. Blake. Study of ionic liquid applications in absorption refrigeration. Department of aerospace and Mechanical Engineering. University of Notre Dame, 2006.
- [71] J.W. Lund. Geothermal direct use equipment. Technical report, Oregon Institute of technology klamath falls, Oregon 97601-8801, 1998.
- [72] R. R. Mahboubeh, B. Behzadi, and C. Ghotbi. Thermodynamic modeling of hydrogen sulfide solubility in ionic liquids using modified soft-vr and pc-soft equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 309:179–189, 2011.
- [73] J. Troncoso, Y. Cerdeirina, A. Sanmamed, L. Romani, and L.P.N. Rebelo. Thermodynamic properties of imidazolium-based ionic liquids: Densities, heat capacities, and enthalpies of fusion of [bmim][pf6] and [bmim][ntf2]. *J. Chem. Eng. Data*, 51:1856–1859, 2006.

Apéndice A: Relaciones de Legendre para función de Gibbs

Temperatura

$$G_T = A_T$$

$$G_{2T} = A_{2T} - \frac{(A_{vT})^2}{A_{2v}}$$

$$G_{3T} = A_{3T} - 3\frac{A_{v2T}A_{vT}}{A_{2v}} + 3\frac{A_{2vT}(A_{vT})^2}{(A_{2v})^2} - \frac{A_{3v}(A_{vT})^3}{(A_{2v})^3}$$

Presión

$$G_P = v$$

$$G_{2P} = -\frac{1}{A_{2v}}$$

$$G_{3P} = -A_{3v}/(A_{2v})^3$$

Fracción molar

$$G_x = A_x$$

$$G_{2x} = A_{2x} - \frac{(A_{xv})^2}{A_{2v}}$$

$$G_{3x} = A_{3x} + 3A_{2xv}q_x + 3A_{x2v}(q_x)^2 + A_{3v}(q_x)^3$$

con

$$q_x = -A_{xv}/A_{2v}$$

Temperatura y presión

$$G_{TP} = -A_{vT}/A_{2v}$$

$$G_{2TP} = -\left(\frac{A_{v2T}}{A_{2v}}\right) + 2\frac{A_{2vT}A_{vT}}{(A_{2v})^2} - \frac{A_{3v}(A_{vT})^2}{(A_{2v})^3}$$

$$G_{T2P} = -\left(\frac{A_{2vT}}{(A_{2v})^2}\right) - \frac{A_{3v}A_{vT}}{(A_{2v})^3}$$

$$G_{2T2P} = -\left(\frac{A_{2v2T}}{(A_{2v})^2}\right) - \left(\frac{1}{(A_{2v})^3}\right) \left((A_{2vT})^2 + A_{3v}A_{v2T} + 2A_{3vT}A_{vT}\right) \\ + \left(\frac{1}{(A_{2v})^4}\right) (6A_{2vT}A_{3v}A_{vT} + A_{4v}(A_{vT})^2) - \left(\frac{(A_{3v})^2(A_{vT})^2}{(A_{2v})^5}\right)$$

Temperatura y fracción molar

$$G_{xT} = A_{xT} - \frac{A_{vT}A_{xv}}{A_{2v}}$$

$$G_{2Tx} = A_{2Tx} - \frac{2A_{vT}A_{vTx} + A_{v2T}A_{vx}}{A_{2v}} + \frac{1}{(A_{2v})^2} (A_{2vx}(A_{vT})^2 + 2A_{2vT}A_{vT}A_{vx}) + \frac{A_{3v}(A_{vT})^2 A_{vx}}{(A_{2v})^3}$$

Presión y fracción molar

$$G_{xP} = -\frac{A_{xv}}{A_{2v}}$$

$$G_{x2P} = \frac{A_{2vx}}{(A_{2v})^2} - \frac{A_{3v}A_{vx}}{(A_{2v})^3}$$

Temperatura, presión y fracción molar

$$G_{TxP} = -\frac{A_{vTx}}{A_{2v}} + \frac{A_{2vx}A_{vT} + A_{2vT}A_{vx}}{(A_{2v})^2} - \frac{A_{3v}A_{vT}A_{vx}}{(A_{2v})^3}$$