

Tensión superficial de n -alcanos: una nueva correlación del parámetro de influencia para la teoría del gradiente de la densidad con la ecuación de estado de Peng-Robinson

Isidro Cachadiña^a, Ángel Mulero^a

^a*Departamento de Física Aplicada, Universidad de Extremadura
Avenida de Elvas s/n, 06006 Badajoz*

E-mail: icacha@unex.es

Palabras clave: Tensión superficial, teoría del gradiente de la densidad, parámetro de influencia, Peng-Robinson, correlación.

La tensión superficial es una propiedad a tener en cuenta en todos aquellos procesos físico-químicos que implican la formación de interfases, como pueden ser capilaridad, formación de gotas, inyección de combustibles, etc. [1,2]. En particular, la tensión superficial de los n -alcanos tiene un papel relevante en la extracción de crudo, en su uso con biocombustibles y en los estudios de nuevos aditivos para estos, en la eliminación de hidrocarburos en las aguas residuales de refinerías e industrias petroquímicas, etc.

En la bibliografía pueden encontrarse distintos métodos para calcular, correlacionar y predecir el valor de la tensión superficial para distintos fluidos, ya sean puros o mezclas. Uno de estos métodos se basa en la teoría del gradiente de la densidad (DGT) [3], que relaciona la tensión superficial (σ) a una temperatura dada, con la integral entre las densidades de saturación de líquido (ρ_L^0) y vapor (ρ_V^0), de la siguiente función de la densidad de energía del Helmholtz (f_0):

$$\sigma = \int_{\rho_V^0}^{\rho_L^0} \sqrt{2c \left[f_0 - \rho \left(\frac{\partial f_0}{\partial \rho} \right)_T + p^0 \right]} d\rho, \quad (1)$$

donde p^0 es la presión de saturación y c el denominado parámetro de influencia, que puede obtenerse como parámetro ajustable a partir de datos de la tensión superficial y de las densidades de saturación. La densidad de energía de Helmholtz puede obtenerse mediante una ecuación de estado que describa adecuadamente las propiedades del equilibrio líquido-vapor del fluido, siendo una de las más utilizadas la de Peng-Robinson [4]:

$$p = \frac{\rho RT}{1 - b\rho} - \frac{a(T)\rho^2}{1 + 2b\rho - \rho^2 b^2}, \quad (2)$$

que depende de dos parámetros: el parámetro cohesivo $a(T)$, que es función de la temperatura, y el covolumen b . Recientemente hemos propuesto [5] la siguiente correlación para el parámetro de influencia reducido (c^*) para la familia de los ésteres:

$$c^* = \frac{c}{ab^{2/3}} = m_0(t^{-n} - 1) + m_1, \quad \text{con} \quad t = \frac{T_c - T}{T_c - T_t}, \quad (3)$$

donde T_c y T_t son las temperaturas del punto crítico y triple. El exponente $n=0.392$, está relacionado con los exponentes críticos de las leyes universales de escala, y las constantes m_0 y m_1 dependen de cada fluido. El uso de esta correlación con la ecuación de estado de Peng-Robinson para para 39 ésteres, permite obtener los valores de la tensión superficial de estos con una desviación absoluta media de 1.37% [5].

No obstante, cuando se consideran los valores de tensión superficial de los n -alcanos recopilados por Mulero y col. [6], la correlación (3) no produce resultados aceptables a bajas temperaturas. Esto es debido a que, con la excepción del metano, el parámetro de influencia exhibe una acusada dependencia lineal en un amplio rango de temperaturas (ver Figura 1).

Para tener en cuenta este hecho, se propone aquí la siguiente modificación de (3), en la que se introduce un nuevo parámetro m_2 :

$$c^* = m_0(t^{-n} - 1) + m_1 + (m_2 - nm_0)(t - 1) - 0.5n(n - 1)(t - 1)^2. \quad (4)$$

La nueva propuesta, conserva la propiedad de (3) de que $c^*(1) = m_1$ y su derivada segunda respecto de t es nula para $t=1$. Esta corrección es suficiente para describir el comportamiento el parámetro de influencia de los n -alcanos en todo el rango de temperaturas. Además, la expresión (4) con $m_0 = 4.88957 \cdot 10^{-17}$, $m_1 = 3.64128 \cdot 10^{-17}$ y $m_2 = -2.75381 \cdot 10^{-17}$, es capaz de reproducir los valores de la tensión superficial seleccionados en la Ref. [6] para 30 n -alcanos (sin incluir el metano) con una desviación absoluta media por fluido de 4.27%.

Por otro lado, se ha considerado la posibilidad de que m_0 , m_1 y m_2 dependan de otros parámetros característicos del fluido, como pueden ser el factor acéntrico, volumen molar, propiedades del punto crítico, etc. Así, tomando m_0 como constante, m_1 dependiente de T_b/T_c (con T_b la temperatura normal de ebullición) y m_2 dependiente de la presión crítica (p_c), es posible escribir una correlación general para el parámetro de influencia que reduce la desviación media por fluido hasta un 2.8% en los 30 n -alcanos considerados.

Referencias

- [1] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces* (John Wiley & Sons, New York, 1997).
- [2] H. Liu, *Science and Engineering of Droplets: Fundamentals and Application* (Noyes/William Andrew Publishing, New York, 2000).
- [3] B.S. Carey, L.E. Scriven, H.T. Davis. *AIChE J.* 24 (6) (1978) 1076–1080.
- [4] D.-Y. Peng, D.B. Robinson. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1) (1976) 59–64.
- [5] I. Cachadiña, A. Hernández, A. Mulero, *Case Studies in Thermal Engineering*, **36**, 102193 (2022).

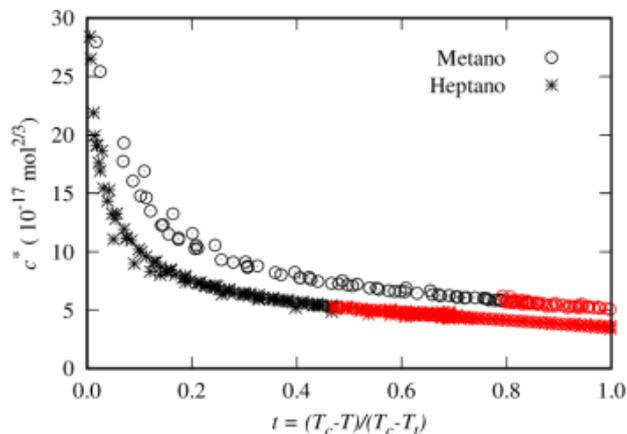


Figura 1: Parámetro de influencia reducido para el metano y heptano obtenidos a partir de los datos de tensión superficial recopilados por Mulero y col [6]. En color rojo se señalan los datos por debajo de la temperatura normal de ebullición.