



00571
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE
LOS SISTEMAS BINARIOS: CO₂ + cis-DECALINA, CO₂
+ 1-METILNAFTELENO Y CO₂ + TETRALINA COMO
FUNCION DE TEMPERATURA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(F I S I C O Q U I M I C A)
P R E S E N T A I
MARIO MONDRAGON GARDUÑO

MEXICO, D. F.,

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).


El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DIRECTOR DE TESIS



Dr. ARTURO TREJO RODRÍGUEZ

SUSTENTANTE



Fis. MARIO MONDRAGON GARDUÑO

El presente trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Termodinámica de la Gerencia de Ciencias Básicas e Investigación Prospectiva, Subdirección General de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Transformación Industrial del Instituto Mexicano del Petróleo.

JURADO:

PRESIDENTE
1er. VOCAL
SECRETARIO
1er. SUPLENTE
2do. SUPLENTE

Dr. ENRIQUE BAZUA RUEDA.
Dr. AUSTER VALDERRAMA CANO.
Dr. LUIS PONCE RAMIREZ
Dr. ARTURO TREJO RODRIGUEZ
Dra. Ma. EUGENIA COSTAS BASIN

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades otorgadas para el desarrollo del presente trabajo y por la autorización de parte de los directivos de la Subdirección General de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Transformación Industrial para presentar el trabajo como tema de tesis.

Al Dr. Arturo Trejo Rodriguez, asesor de este trabajo por haberme dado el apoyo necesario para lograr la meta tan largamente acariciada, por haberme transmitido sus conocimientos y sus consejos con paciencia y dedicación, así como también por su acertado asesoramiento y sobre todo por su sincera amistad que me ha brindado a lo largo de todo este tiempo en que hemos vivido triunfos y fracasos, alegrías y penas.

Al M. en C. Ascención Romero Martínez, ahora mi compadre, por su valiosa ayuda en la implementación de los programas de cómputo, necesarios para el desarrollo del tema, así como por sus valiosos comentarios que ayudaron a enriquecer el trabajo que se presenta.

A mi gran amigo el Sr. Raúl Bocanegra por su ayuda desinteresada en lo relacionado con la construcción del equipo experimental y al Sr. Apolinar Jiménez quien fue el encargado de

AGRADECIMIENTOS

ejecutar la mayoría de los dibujos que se presentan.

A todos los compañeros y amigos del Laboratorio de Termodinámica de la Subdirección, que de una forma u otra colaboraron conmigo, pero principalmente les agradezco a todos y a cada uno de ustedes su compañerismo que me han mostrado día con día a lo largo de todo el tiempo en que hemos convivido.

A la Sección de Graduados de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de México por haberme aceptado como un alumno mas y en forma muy especial agradezco a todos los profesores de la Facultad que contribuyeron en esta etapa de mi formación profesional.

DEDICATORIA

A mi esposa

Ma. del Rocío Edith Venegas Flores

Por su paciencia y dedicación para
terminar este trabajo.

A mis hijas

Ma. del Rocío Edith
Jessica Judith
Karen Yanín

Por tenerme la paciencia necesaria y
por el cariño que les tengo.

DEDICATORIA

A mis padres

Tomás Mondragón Sámano
Angela Garduño de Mondragón

En agradecimiento por su cariño, comprensión
y dedicación con la familia que formaron y de
la cual me siento orgulloso de pertenecer.

A mis hermanos

Reyna
Faustino
Tomás
Ma. Mercedes
Ma. Esther y
Concepción

por los momentos tan
agradables que hemos pasado.

INDICE

Resumen	I
Nomenclatura	II
Lista de tablas	IV
Lista de figuras	VIII
Introducción	1
1. Consideraciones básicas	
1.1. Criterio del equilibrio de fases.....	5
1.2. Diagramas del equilibrio de fases.....	12
1.3. Aparatos para el estudio del equilibrio líquido-vapor.....	15
2. Aparato y procedimiento experimental	
2.1. Diseño y construcción.....	22
2.1.1. Celda de equilibrio.....	23
2.1.2. Termocompresor.....	25
2.1.3. Baño térmico.....	26
2.2. Descripción de las partes que constituyen el arreglo experimental.....	27
2.2.1. Secciones de almacenamiento, equilibrio y muestreo.....	27
2.2.2. Calibración de aparatos y equipo.....	29
2.3. Técnicas experimentales para determinar solubilidades.....	36
2.3.1. Disolventes empleados.....	36
2.3.2. Desgasado de disolventes.....	39
2.3.3. Procedimiento experimental.....	41

3. Reducción de datos	
3.1. Ecuaciones de estado empleadas en la correlación y predicción.....	66
3.2. Datos del equilibrio líquido-vapor P-T-x.....	68
4. Resultados experimentales	
4.1. Sistema de prueba CO ₂ + n-Hexadecano a 308.15 y 313.15 K.....	76
4.2. Sistema con cis-Decalina a 303.15, 313.15 y 333.15 K.....	77
4.3. Sistema con 1-Metilnaftaleno a 293.15, 313.15 y 333.15 K.....	78
4.4. Sistema con Tetralina a 293.15, 313.15 y 333.15 K.....	78
4.5. Resultados preliminares para la extracción de solutos líquidos.....	78
5. Correlación y predicción con ecuaciones de estado	
5.1. Parámetros de interacción binaria.....	94
5.2. Constante de la ley de Henry correlacionada con presión y temperatura.....	98
5.3. Entalpías de solución.....	102
Conclusiones	137
Bibliografía	139
Apéndices	
A. Análisis de errores.....	143
B. Diagrama de bloques para el ajuste de $k_{1,j}$	147

RESUMEN

En este trabajo se presenta el diseño, la construcción y la calibración de un dispositivo experimental, con el cual se pueden obtener datos del equilibrio líquido-vapor PTx, como función de temperatura. Las partes esenciales que constituyen al dispositivo experimental son: el termocompresor, que es un cilindro hueco, de pared gruesa, construido en acero al carbón, en el que se pueden generar por medio de incrementos de temperatura presiones hasta de 100 bar; y la celda de equilibrio, construida en acero inoxidable, de 250 cm³ de capacidad, la cual es, por su diseño, altamente eficiente.

Los sistemas binarios estudiados isotérmicamente fueron: el sistema de prueba CO₂ + n-Hexadécano a 308.15 y 313.15 K y los sistemas de interés para este trabajo CO₂ + cis-Decalina a 303.15, 313.15 y 333.15 K; CO₂ + 1-Metilnaftaleno a 293.15, 313.15 y 333.15 K y finalmente el sistema CO₂ + Tetralina a 293.15, 313.15 y 333.15 K. Los valores experimentales obtenidos para estos sistemas, muestran que la fracción molar del gas (x) disuelta en la fase líquida, aumenta con el incremento de presión (P) y disminuye con el incremento de temperatura (T).

A partir de los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor obtenidos en este trabajo se calcularon parámetros de interacción binaria para las reglas de combinación del promedio cuadrático con la ecuación de estado de Peng-Robinson y de Robinson-Bishnoi para la ecuación de Han-Starling. Los valores de los parámetros obtenidos muestran una ligera dependencia con la temperatura.

Se determinaron la constante de la ley de Henry y entalpías de solución para los sistemas estudiados con las ecuaciones de estado mencionadas anteriormente.

NOMENCLATURA

SÍMBOLO

DESCRIPCIÓN

latinas

f	fugacidad / bar
g	energía molar de exceso de Gibbs / Joule / mol
n	cantidad de materia / mol
p	presión / bar
R	constante universal de los gases / Joule / mol K
T	temperatura / K
V	volumen / cm ³
x	fracción molar en la fase líquida, adimensional
y	fracción molar en la fase vapor, adimensional
Z	coeficiente de compresibilidad, adimensional

griegas

μ	potencial químico / Joule / mol
γ	coeficiente de actividad, adimensional
η	índice de refracción, adimensional
ρ	densidad / g / cm ³

índice superior

A	almacenamiento
E	exceso, equilibrio
i	valor inicial
iny	inyectados
f	condiciones finales
o	propiedad ideal
s	saturación

- propiedad parcial
- índice inferior
- c crítica
- D referida a la línea D del sodio
- i componente i
- m molar
- S sistema
- T totales

LISTA DE TABLAS

TABLA	TITULO
1.2.1	Número de fases en equilibrio para un sistema con uno y dos componentes, de acuerdo a la regla de las fases de Gibbs [Paulaitis et al., 1983].
1.2.2	Comparación de las propiedades de densidad ρ / g cm^{-3} , viscosidad η / cP y difusión σ / cm^2s para CO_2 en diferentes fases.
2.1.1	Cantidad de CO_2 , calculada como función de presión, temperatura y volumen de la celda de equilibrio, empleada para el diseño de esta última.
2.1.2	Volumen del termocompresor (V_{TC}) como función de la presión, el volumen molar y cantidad de CO_2 a 330 K.
2.2.1	Valores experimentales para la calibración del transductor de presión Sedeme, con la balanza de pesos muertos.
2.2.2	Valores experimentales para la calibración del transductor de presión Validyne, con la balanza de pesos muertos.
2.2.3	Valores experimentales para la calibración del manómetro de carátula Mensor, con la balanza de pesos muertos.
2.2.4	Valores experimentales para la calibración del volumen real del medidor de prueba húmeda (MPH).
2.2.5	Valores experimentales para la calibración del volumen de la celda de equilibrio.
2.3.1	Valores experimentales y reportados para la densidad ρ / g cm^{-3} de los disolventes empleados.
2.3.2	Valores experimentales y de la literatura del índice de refracción n_D a 293.15 K de los disolventes empleados.

- 2.3.3 Valores del equilibrio líquido-vapor PTx para un punto experimental del sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{16}$ a 313.15 K y la secuencia de cálculo.
- 2.3.4 Secuencia de cálculo y datos obtenidos para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_5$ a 310 K cuando el dispositivo experimental se opera en forma de flujo para obtener datos PTy del equilibrio líquido-vapor.
- 3.1.1 Ecuaciones de estado empleadas para el cálculo del volumen molar de CO_2 y para la correlación de los sistemas estudiados, así como su intervalo de aplicación y método numérico para resolverlas.
- 3.1.2 Ecuación de estado de Altunin para CO_2 empleada para el cálculo del volumen molar.
- 3.1.3 Ecuación de estado de Altunin-Gadetskii para CO_2 que incluye una corrección a la ecuación de Altunin para la región crítica.
- 3.1.4 Valores iniciales para los parámetros (r, θ, ρ) , empleados en la ecuación de Altunin-Gadetskii como función de la temperatura.
- 4.1.1 Resultados experimentales y de la literatura, del equilibrio líquido-vapor PTx, del sistema binario $\text{CO}_2 + n\text{-Hexadecano}$ a temperaturas constantes de 308.15 y 313.15 K, y diferentes presiones totales.
- 4.1.2 Valores reportados del equilibrio líquido-vapor PTxy del sistema binario $\text{CO}_2 + n\text{-Pentano}$ a temperatura constante de 311.59 K y diferentes presiones totales.
- 4.1.3 Diferencia entre datos experimentales y de la literatura de la fracción molar del gas disuelto en la fase líquida del sistema binario $\text{CO}_2 + n\text{-Hexadecano}$.
- 4.2.1 Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor PTx, del sistema binario $\text{CO}_2 + \text{cis-Decalina}$ a temperaturas constantes de 303.15, 313.15 y 333.15 K y

- diferentes presiones totales.
- 4.3.1 Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor PTx, del sistema binario CO_2 + 1-Metilnaftaleno a temperaturas constantes de 293.15, 313.15 y 333.15 K y diferentes presiones totales.
- 4.4.1 Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor PTx, del sistema binario CO_2 + Tetralina a temperaturas constantes de 293.15, 313.15 y 333.15 K y diferentes presiones totales.
- 4.5.1 Resultados experimentales obtenidos para el sistema CO_2 + n-C₅ a 310 K, cuando el dispositivo experimental se opera en forma de flujo.
- 5.1.1 Valores críticos y factor acéntrico (ω) de los componentes puros que forman los sistemas binarios estudiados.
- 5.1.2 Parámetros de interacción binaria, con la ecuación de estado de Peng-Robinson y reglas de mezclado con uno y dos parámetros de los sistemas CO_2 + disolvente reportados en la literatura.
- 5.1.3 Parámetros de interacción binaria calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson con reglas de mezclado tipo van der Waals con uno y dos parámetros de los sistemas CO_2 + disolvente, estudiados en este trabajo.
- 5.1.4 Parámetros de interacción binaria calculados con la ecuación de estado de Han-Starling con reglas de mezclado de Robinson-Bishnoi para los sistemas CO_2 + disolvente, estudiados en este trabajo.
- 5.1.5 Valores promedio del parámetro de interacción binaria con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson (P-R) y Han Starling (H-S) para CO_2 + disolvente.
- 5.1.6 Valores de diferencias en la presión, esta última

- calculada con el parámetro ajustado K_{ij}^{ajus} y el promediado K_{ij}^{prom} para el sistema binario CO_2 + cis-Decalina a 313.15 K, con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.2.1 Constante de la ley de Henry calculada con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Han-Starling con reglas de mezclado con un parámetro y la desviación relativa entre ellas, para los sistemas binarios CO_2 + disolvente, estudiados en este trabajo.
- 5.2.2 Parámetros del ajuste para la corrección por temperatura de la constante de la ley de Henry con un polinomio de primer orden.
- 5.2.3 Parámetros del ajuste para la corrección por temperatura de la constante de la ley de Henry con polinomio de segundo orden.
- 5.2.4 Parámetros del ajuste para la corrección por temperatura de la constante de la ley de Henry con polinomio de segundo orden.
- 5.3.1 Entalpías de solución $-\Delta H_{s.o.l} / kJ mol^{-1}$ con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Han-Starling para los sistemas estudiados.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	TITULO
1.2.1	Diagrama de fases para una sustancia pura y sus proyecciones sobre los planos P-V y P-T.
1.2.2	Proyección P-T del diagrama de fases para CO_2 que muestra las regiones y los puntos de interés para este trabajo.
1.2.3	Diagrama de fases líquido-vapor para una mezcla binaria que muestra las regiones de coexistencia líquido-vapor, las dos curvas de presión de vapor y la curva de puntos críticos.
1.2.4	Proyecciones (a) P-T, (b) P-x y (c) T-x del diagrama de fases líquido-vapor para un sistema binario, $A_\alpha C_\alpha$, $A_\beta C_\beta$ son las curvas de presión de vapor y $C_\alpha C_\beta$ la curva de puntos críticos.
2.1.1	Celda de equilibrio líquido-vapor. Se muestran algunos detalles de su construcción.
2.1.2	Diagrama esquemático del termocompresor con algunos accesorios acoplados.
2.1.3	Arreglo del baño térmico para la celda de equilibrio.
2.1.4	Arreglo del baño térmico para el termocompresor.
2.2.1	Diagrama esquemático del arreglo experimental empleado.
2.2.2	Celda de condensación.
2.2.3	Arreglo experimental para la calibración del medidor de prueba húmeda.
2.3.1	Arreglo experimental para la determinación de la densidad.
2.3.2	Arreglo experimental para medir el índice de refracción.

- 2.3.3 Esquema de la línea de desgasado con la celda acoplada.
- 2.3.4 Celda de desgasado para los disolventes. Se muestran algunos detalles de su construcción.
- 2.3.5 Diagrama de bloques que muestra la secuencia del procedimiento experimental, cuando el equipo se utiliza para obtener datos PTx del equilibrio líquido-vapor.
- 3.1.1 Gráfica de los parámetros (r, θ, ρ) como función de temperatura [Angus et al., 1973].
- 4.1.1 Comparación de valores experimentales del equilibrio líquido-vapor de este trabajo y de la literatura [Charoesombut-Amon et al., 1989] para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{16}$ a 308.15 K. La línea continua es un ajuste gráfico.
- 4.1.2 Comparación de valores experimentales del equilibrio líquido-vapor de este trabajo y de la literatura [Charoesombut-Amon et al., 1989] para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{16}$ a 313.15 K. La línea continua es un ajuste gráfico.
- 4.1.3 Valores experimentales, PTxy, de la literatura [Chien-Ping and Paulaitis, 1986] del equilibrio líquido-vapor para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_5$ a 311.59 K. La curva es un ajuste de los datos con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 4.1.4 Desviación de datos experimentales obtenidos en este trabajo con respecto a valores de la literatura del equilibrio líquido-vapor para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{16}$.
- 4.2.1 Valores experimentales PTx del equilibrio líquido-vapor obtenidos en este trabajo para el sistema $\text{CO}_2 + \text{CD}$ a las temperaturas indicadas. Las

- líneas representan ajustes gráficos.
- 4.3.1 Valores experimentales PT_x del equilibrio líquido-vapor obtenidos en este trabajo para el sistema $CO_2 + 1MNf$ a las temperaturas indicadas. Las líneas representan ajustes gráficos.
- 4.4.1 Valores experimentales PT_x del equilibrio líquido-vapor obtenidos en este trabajo para el sistema $CO_2 + TL$ a las temperaturas indicadas. Las líneas representan ajustes gráficos.
- 5.1.1 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + cD$ a 303.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.1.2 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + cD$ a 313.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.1.3 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + cD$ a 333.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.1.4 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + 1MNf$ a 293.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.1.5 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + 1MNf$ a 313.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.1.6 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + 1MNf$ a 333.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la

- ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.1.7 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + TL$ a 293.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.1.8 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + TL$ a 313.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.1.9 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + TL$ a 333.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.1.10 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + cD$ a las temperaturas indicadas. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson empleando el parámetro de interacción binaria k_{ij} , independiente de la temperatura.
- 5.1.11 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + cD$. Los valores a 373.15 K son predicciones con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.1.12 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + cD$ a 303.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.
- 5.1.13 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + cD$ a 313.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.
- 5.1.14 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $CO_2 + cD$ a 333.15 K. Se incluyen datos experimentales

- de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.
- 5.1.15 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{1MNF}$ a 293.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.
- 5.1.16 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{1MNF}$ a 313.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.
- 5.1.17 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{1MNF}$ a 333.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.
- 5.1.18 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{TL}$ a 293.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.
- 5.1.19 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{TL}$ a 313.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.
- 5.1.20 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{TL}$ a 333.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.
- 5.2.1 Constante de la ley de Henry $H_{1,2}$ para el sistema $\text{CO}_2 + \text{cD}$ con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.2.2 Constante de la ley de Henry $H_{1,2}$ para el sistema $\text{CO}_2 + \text{1MNF}$ con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
- 5.2.3 Constante de la ley de Henry $H_{1,2}$ para el sistema

LISTA DE FIGURAS

- 5.2.4 $\text{CO}_2 + \text{TL}$ con la ecuación de estado de Peng-Robinson.
Constante de la ley de Henry $H_{1,2}$ para el sistema
- 5.2.5 $\text{CO}_2 + \text{cD}$ con la ecuación de estado de Han-Starling.
Constante de la ley de Henry $H_{1,2}$ para el sistema
- 5.2.6 $\text{CO}_2 + \text{1MNF}$ con la ecuación de estado de Han-Starling.
Constante de la ley de Henry $H_{1,2}$ para el sistema
- $\text{CO}_2 + \text{TL}$ con la ecuación de estado de Han-Starling.

INTRODUCCION

La termodinámica del equilibrio de fases es un elemento esencial en el diseño y desarrollo de numerosos procesos industriales, tales como: el de producción de diamantes sintéticos, producción de aceites y grasas vegetales, extracción de lúpulos, purificación de alcoholes, fraccionamiento de mezclas de alto punto de ebullición, procesamiento de polímeros, producción de polietileno de baja densidad o purificación de monómeros entre otros, que se llevan a cabo a alta presión [Izcapa-Treviño y Ponce, 1989], así como también para enriquecer el conocimiento sobre el comportamiento del equilibrio entre fases tanto de fluidos puros como de mezclas [Massoud-Gasem, 1986].

Los procesos de separación utilizados en algunos de los casos mencionados anteriormente, incluyen a la absorción de gases en líquidos, que se basa en las interacciones moleculares entre los constituyentes de la mezcla y el agente extractor, o la extracción supercrítica también conocida como dextracción, que es un proceso de separación que combina los conceptos característicos de la destilación y la extracción y ésta consiste en emplear un fluido de extracción en condiciones de temperatura y presión superiores a las de su punto crítico gas-líquido, ambos procesos favorecidos cuando se trabaja a alta presión.

El término alta presión debe entenderse como relativo al área tecnológica que se discuta, en la literatura se le designa como aquel valor de la presión para el cual se tiene un efecto apreciable sobre las propiedades termodinámicas de todas las fases bajo observación [Prausnitz et al., 1986]. En estudios sobre el equilibrio líquido-vapor, una alta presión se considera superior a 20 bar.

El desarrollo de nuevas tecnologías de extracción, así como la optimización de las ya existentes requieren del conocimiento de datos del equilibrio entre fases que pueden ser,

como por ejemplo líquido-vapor, líquido-líquido, etc., para los sistemas multicomponentes de interés.

Para simplificar la obtención de datos experimentales o para la interpretación de los diagramas de fase generados con ellos para los sistemas multicomponentes, es necesario primero llevar a cabo un estudio sistemático de los sistemas simples como son los binarios, y con la información obtenida a partir de ellos, junto con algunas consideraciones y teorías adecuadas, se puedan generalizar los resultados tanto para sistemas multicomponentes, como para otras condiciones de operación.

En años recientes el bióxido de carbono (CO_2) ha recibido una gran atención, como puede observarse por el número de sistemas reportados en la recopilación de datos de García-Sánchez et al. (1992) y en la de sistemas reportados de Fornari et al. (1989), motivado en parte por el interés de usar el gas en la industria energética como un fluido de desplazamiento para la recuperación mejorada del petróleo [Mc Hugh and Krukonis, 1989] o como un fluido de extracción supercrítica [Paulaitis et al., 1983], debido a que es un gas apropiado para este fin, ya que no es tóxico, ni explosivo, se puede obtener en grandes cantidades, a bajo precio con una alta pureza y las condiciones de su punto crítico, que son una temperatura casi ambiental de 303.1 K y una presión moderada de 73.8 bar, son razonablemente accesibles [Chieng-Ping and Paulaitis, 1981].

El presente estudio tiene como objetivos primordiales:

1. Crear infraestructura y con ella obtener experiencia teórica-experimental en el estudio del equilibrio líquido-vapor a presiones altas.

2. Obtener información experimental PT_x , sobre el equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios formados por bióxido de carbono (CO_2) + alguno de los compuestos formados por dos anillos unidos por una de las aristas como son: cis-decalina (CD), 1-metilnaftaleno (1MNF) y 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (TL), que son

productos valiosos encontrados en los cortes intermedios de la refinación del petróleo (gasóleos, cortes para el cracking catalítico, etc.), a las condiciones de temperatura constante de 293.15, 313.15 y 333.15 K, para cada uno de los sistemas, en un intervalo de presión de 15 a 80 bar, que son condiciones que incluyen el punto crítico del CO_2 .

3. Estudiar el efecto que tiene la forma y tamaño de las moléculas de los compuestos mencionados en el párrafo anterior, así como también las condiciones de temperatura y presión sobre la concentración del gas en el líquido.

4. Derivar propiedades termodinámicas con la información obtenida anteriormente, como son: constante de la ley de Henry y entalpías de solución así como también parámetros de interacción binaria para las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Han-Starling con reglas de mezclado del tipo van der Waals y Bishnoi-Robinson.

Para lograr los objetivos anteriores se planteó el diseño, construcción y calibración de un dispositivo experimental que operara en las condiciones de temperatura y presión mencionadas y el cual estuviera basado en el método de saturación, con recirculación de la fase vapor, que pudiera operar en modo estático o de flujo, que se discute en el Capítulo 2.

Los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor, que se reportan en el Capítulo 4, son: la fracción molar del CO_2 en la fase líquida, la presión total y la temperatura del sistema. Para derivar el valor de la fracción molar del gas disuelto a partir de las condiciones experimentales PVT, es necesario conocer el volumen molar del gas como función de temperatura y presión y este dato se obtiene a partir de la ecuación de estado de Altunin-Gadetskii [Angus et al., 1973] como se muestra en el Capítulo 3.

La ecuación de estado para el volumen molar es resuelta mediante el método numérico de Brown [Byrne and Hall, 1973]. Se

requiere también un balance de materia para el gas [González et al., 1989] para obtener finalmente la fracción molar del gas en el equilibrio como se discute en el Capítulo 3.

En el Capítulo 5 se discute la representación de los datos experimentales con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Han-Starling con reglas de mezclado con uno y dos parámetros de interacción binaria y a partir de esos resultados se derivan los valores para la constante de la ley de Henry y entalpías de solución.

1. CONSIDERACIONES BASICAS

Un sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, si sólo procesos reversibles pueden ocurrir en él [Prigogine et al., 1967].

1.1 Criterio de equilibrio de fases.

Un sistema cerrado heterogéneo que consta de p-fases y m-componentes se encuentra en estado de equilibrio termodinámico, con respecto a los procesos de transferencia de calor (equilibrio térmico), desplazamiento de fronteras (equilibrio mecánico) y flujo de masa (equilibrio químico), si la temperatura y la presión son las mismas en cada una de las p-fases y los potenciales químicos para cada una de los m-componentes son iguales en cada una de las fases en donde se encuentren [Prausnitz et al., 1986; Mc Glashan, 1979].

El potencial químico (μ), como fue establecido por Gibbs, no tiene un equivalente directo con el mundo físico. En la caracterización del equilibrio de fases, a veces es necesario comparar las propiedades del sistema real con las que tendría cuando se considerara como un sistema ideal. Para facilitar estas tareas es conveniente introducir una nueva variable llamada la fugacidad (f).

La fugacidad la definió Lewis como sigue:

A partir de la integración de la ecuación de Gibbs-Duhem para un proceso isotérmico con un gas ideal, se tiene:

$$\mu - \mu^0 = RT \ln(P / P^0) \dots\dots\dots 1.1.1$$

que relaciona el concepto abstracto del cambio del potencial químico con dos propiedades intensivas del sistema como son la temperatura y la presión, aquí P^0 es la presión del estado de referencia y R la constante universal de los gases.

Generalizando el resultado anterior de la ecuación 1.1.1

para sistemas que se encuentren en cualquier estado de agregación (sólido, líquido o gas) y que estén formados por uno o más componentes, la fugacidad para el componente i (f_i) Lewis la definió como:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln (f_i / f^0) \dots\dots\dots 1.1.2$$

con la condición de que, para un sistema con un componente ($y_i = 1$) que se comporte idealmente, la fugacidad represente la presión del sistema, mientras que para una mezcla ideal corresponda a su presión parcial ($P_i = y_i P$) y finalmente en un sistema real se interprete como una presión corregida, con estas restricciones la definición de la fugacidad por medio de la ecuación 1.1.2 se complementa con el siguiente límite:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (f_i / y_i P) = 1 \dots\dots\dots 1.1.3$$

En términos de la fugacidad, las ecuaciones de equilibrio entre fases pueden ahora modificarse para cambiar la igualdad de potenciales químicos por la igualdad de fugacidades, siempre que los estados de referencia para los potenciales químicos o para las fugacidades sean los mismos en las p -fases para los m -componentes.

Las ecuaciones obtenidas con la igualdad de las fugacidades son más convenientes que las anteriores en la presión, para la interpretación y están directamente relacionadas con las variables del mundo real: temperatura y presión.

Para el caso particular en que una de las fases del sistema sea un gas o un vapor, a la presión (P), la fugacidad para el componente i se expresa mejor como:

$$f_i^v = y_i \phi_i P \dots\dots\dots 1.1.4$$

donde ϕ_i es el coeficiente de fugacidad para el componente i . Este parámetro ϕ_i es el que contiene la información sobre las desviaciones del sistema con respecto a la idealidad, ya que como se mencionó anteriormente, para el caso ideal la fugacidad corresponde a la presión parcial ($y_i P$), es decir:

$$\phi_i = 1 \dots\dots\dots 1.1.5$$

El coeficiente de fugacidad puede calcularse a partir de cualquiera de las relaciones termodinámicas exactas [Walas, 1985]:

$$\ln(\phi_i) = \frac{1}{RT} \int_V^\alpha [(\partial P / \partial n_i)_{T, V, n_j} - RT/V] dV - \ln(Z) \dots\dots 1.1.6$$

o

$$\ln(\phi_i) = -\frac{1}{RT} \int_0^P [(\partial V / \partial n_i)_{T, P, n_j} - RT/P] dP \dots\dots 1.1.7$$

siempre que se tenga a la mano una ecuación que represente adecuadamente el comportamiento PVT del sistema, como por ejemplo para la ecuación 1.1.6 que sea explícita en la presión, mientras que para la ecuación 1.1.7 que sea explícita en el volumen.

Si una de las fases es líquida, la fugacidad para el componente i en esa fase (f_i^L), se expresa en términos de su fracción molar (x_i), la fugacidad del líquido puro (f_i^0) y un coeficiente llamado de actividad (γ_i) como:

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^0 \dots\dots\dots 1.1.8$$

o también en términos del coeficiente de fugacidad (ϕ_i^S) a la presión de saturación, la presión de saturación (P_i^S) y de una corrección llamada de Poynting que toma en cuenta el hecho de que el líquido está a una presión diferente a la presión de saturación y se expresa como:

$$f_1^L = x_1 \gamma_1 p_1^S \phi_1^S \exp \left(\int_{p^S}^P \bar{V} / RT \right) dP \dots\dots\dots 1.1.9$$

Con el objeto de tener una comparación directa con la desviación de la idealidad, se introduce el coeficiente llamado de actividad (γ) para cada uno de los componentes en la fase líquida y el cual está relacionado con la energía molar parcial exceso de Gibbs (\bar{g}^E) por medio de:

$$\bar{g}^E = \left(\partial (n_T \bar{g}^E) / \partial n_1 \right)_{T, n_j} \dots\dots\dots 1.1.10$$

y con:

$$RT \ln (\gamma_1) = \bar{g}_1^E \dots\dots\dots 1.1.11$$

Para obtener finalmente:

$$f_1^L = x_1 \gamma_1 f_1^0 \dots\dots\dots 1.1.12$$

Como puede observarse de las ecuaciones 1.1.11 y 1.1.12, la fugacidad para la fase líquida depende de la temperatura, la presión y la composición, además del estado de referencia que se escoja. Si el sistema se considera como una solución ideal, entonces:

$$\bar{g}_1^E = 0 \dots\dots\dots 1.1.13$$

con lo que se tiene, de la ecuación 1.1.10 que

$$\bar{g}^E = 0 \dots\dots\dots 1.1.14$$

y por lo tanto de la ecuación 1.1.11 se obtiene que

$$\gamma_1 = 1 \dots\dots\dots 1.1.15$$

El estado de idealidad puede ser en el sentido de la ley

de Raoult, que se conoce como la convención simétrica (ya que para una mezcla binaria no es necesario distinguir entre el soluto y el disolvente) o en el sentido de una solución diluida ley de Henry, que se conoce como la convención asimétrica, ya que el soluto y el disolvente no están normalizados en el mismo sentido y habrá que establecer cual componente es el soluto y cual es el disolvente.

Para una mezcla binaria las condiciones de normalización se expresan como:

convención simétrica

$\gamma_1 \rightarrow 1$ cuando $x_1 \rightarrow 1$ para $i=1,2$

convención asimétrica

$\gamma_1 \rightarrow 1$ cuando $x_1 \rightarrow 0$ para el soluto

$x_2 \rightarrow 1$ para el disolvente

..... 1.1.16

Ley de Henry

Una solución es llamada ideal, si a una condición de temperatura y presión constantes la fugacidad de cualquiera de los componentes en la fase líquida es proporcional a su concentración, que usualmente se toma como la fracción molar, es decir

$$f_1^L = K x_1 \quad \dots\dots\dots 1.1.17$$

donde la constante de proporcionalidad (K) depende del sistema en observación y de las condiciones de temperatura y presión del sistema.

Para algunos sistemas la ecuación 1.1.17 es válida solamente en un pequeño intervalo de concentración cercano al de los componentes puros. Para un sistema binario si x_1 es cercano a cero se tiene una solución ideal llamada diluida.

Par un sistema binario diluido, si se considera a

$$K(P, T, \text{sistema}) = H_{1,2} \dots\dots\dots 1.1.18$$

donde el 1 se refiere al soluto y el 2 al disolvente, la fugacidad para el componente 1 se expresa como

$$f_1^L = H_{1,2} x_1 \dots\dots\dots 1.1.19$$

Si la presión no es muy grande y la fase gas se comporta idealmente, entonces (ver ecuación 1.1.14)

$$f_1^V = y_1 P = P_1 \dots\dots\dots 1.1.20$$

Al hacer uso de la condición de equilibrio termodinámico (igualdad de fugacidades) se tiene que:

$$f_1^L = f_1^V \dots\dots\dots 1.1.21$$

luego entonces

$$P_1 = H_{1,2} x_1 \dots\dots\dots 1.1.22$$

que es la familiarmente conocida ley de Henry y a $H_{1,2}$ se le conoce como constante de la ley de Henry.

La interpretación física que se le da a esta ley cuando se expresa como

$$x_1 = \frac{P_1}{H_{1,2}} \dots\dots\dots 1.1.23$$

es que la concentración del soluto en el disolvente es directamente proporcional a su presión parcial.

Debido a la simplicidad de la ley de Henry y ya que $H_{1,2}$ depende de la temperatura y la presión, con el propósito de que este resultado pueda emplearse a otras condiciones de temperatura y presión [Prausnitz et al., 1986], se han propuesto diversas correcciones para subsanar estas deficiencias, una de

ellas es la ecuación de Krichevsky-Kasarnovsky, que se obtiene a partir de la relación exacta para el potencial químico o la fugacidad

$$\left(\partial \ln f_1^L / \partial P \right)_{T, x} = \bar{v}_1 / RT \quad \dots\dots\dots 1.1.24$$

con las suposiciones de que: el volumen molar parcial a dilución infinita (\bar{v}^α) sea independiente de la presión y la presión de referencia es la de saturación del disolvente, se obtiene la expresión

$$\ln (f_1 / x_1) = \ln (H_{1,2}^{P,S}) + (\bar{v}^\alpha / RT) (P - P_1^S) \quad \dots\dots\dots 1.1.25$$

También se aplica la ecuación conocida como Krichevsky-Ilinskaya-Margules, que incluye además una corrección por el hecho de que el coeficiente de actividad es dependiente de la fracción molar del soluto.

Si el coeficiente de actividad para el soluto está relacionado por una ecuación del tipo Margules de dos sufijos

$$\ln (\gamma_1) = (A / RT) x_2^2 \quad \dots\dots\dots 1.1.26$$

y el coeficiente de actividad para el disolvente (2) está normalizado de acuerdo a la convención asimétrica (1.1.16), entonces el coeficiente de actividad del disolvente normalizado asimétricamente (γ_2^\bullet) puede obtenerse de la ecuación de Gibbs-Duhem [Prausnitz, 1986] obteniéndose el valor de

$$\ln (\gamma_2^\bullet) = (A / RT) (x_1^2 - 1) \quad \dots\dots\dots 1.1.27$$

y la fugacidad de disolvente a la presión de saturación (P_1^S) es

$$f_2 = \gamma_2^* H_{1,2} x_2 \dots\dots\dots 1.1.28$$

con lo cual se obtiene

$$\ln (f_2 / x_2) = \ln (H_{1,2}^S) + (\bar{v}_2^\alpha / RT) (P - P_1^S) + \\ (A / RT) (x_1^2 - 1) \dots\dots\dots 1.1.29$$

1.2 Diagramas del equilibrio de fases

Un diagrama de fases indica de una manera general las regiones de presión, temperatura, volumen, composición, etc. donde cada fase es la más estable. Las fronteras entre las regiones corresponden a valores de las variables donde las fases coexisten.

Cuando se quiere describir o interpretar cualitativamente las variables que describen un estado de equilibrio de un sistema con fases homogéneas, que son libres para intercambiar materia y energía, la regla de las fases de Gibbs es una guía para determinar el número de variables intensivas independientes, también llamados grados de libertad, que se deberán especificar y en función de ellas las variables restantes para establecer sin ambigüedad el estado de equilibrio del sistema.

La regla de las fases para un sistema sin reacción química se enuncia como

$$\{ \text{número de propiedades} \\ \text{intensivas} \} = \{ \text{número de componentes} \} \\ - \{ \text{número de fases} \} + 2 \\ \dots\dots\dots 1:2.1$$

Las variables intensivas más comunes para la medición y el estudio del equilibrio de fases son temperatura, presión y alguno de los potenciales termodinámicos, estas variables también se conocen como variables de campo ya que tienen el mismo valor en todas las fases.

La tabla 1.2.1 muestra los grados de libertad en función del número de fases en equilibrio para un sistema con un componente y para un sistema binario, así como la interpretación de las figuras geométricas que se generan con los grados de libertad.

Para un sistema con un componente, el diagrama de fases se representa en la figura 1.2.1 en función de presión, temperatura y volumen, así como las proyecciones sobre los planos P-V y P-T. En el diagrama se observan también las fronteras de las fases sólida, líquida y gas y las regiones de coexistencia líquido-gas y líquido-sólido, así como el punto crítico (C) para las fases líquido-gas.

En la figura 1.2.2 se presenta el corte P-T para CO_2 y en él se observan las tres distintas regiones que corresponden a los estados de agregación: sólido, líquido y gas, así como también las curvas que forman las fronteras y que son: la de sublimación, la de presión de vapor y la de fusión. Estas curvas se pueden obtener explícitamente a partir de la ecuación de Clapeyron [Atkins, 1987].

Otros puntos de interés en el diagrama de fases son: el punto triple, que es aquél donde coexisten las tres fases y el punto crítico, que es aquél donde termina la curva de presión de vapor y físicamente las propiedades del líquido son iguales a las del gas. A partir de este punto crítico para condiciones de temperatura y presión mayores se delimita otra región de interés conocida como supercrítica. El comportamiento especial de las sustancias en esta región, es debido a que las propiedades de

densidad, viscosidad y difusión son intermedias entre las del líquido y las del gas como se muestra en la tabla 1.2.2 para el caso especial del CO_2 , lo cual les confiere a muchas sustancias características apropiadas para ser utilizadas en la extracción bajo condiciones supercríticas.

El comportamiento de un sistema binario es más complejo que el de una sustancia pura, de acuerdo a la regla de las fases de Gibbs. En la tabla 1.2.1 se muestran los valores del número de fases en equilibrio, el número de grados de libertad y la región geométrica donde ocurre el equilibrio. En esta tabla se observa que el número de fases en equilibrio es mayor en una unidad para un sistema binario, lo que trae como consecuencia que la región donde ocurre el equilibrio de fases sea mayor en una dimensión para el sistema binario; como por ejemplo, el equilibrio de tres fases S-L-V para una sustancia pura ocurre en un punto único (cero grados de libertad) mientras que para dos componentes hay toda una curva de ellos (un grado de libertad).

En estudios experimentales de sistemas binarios las propiedades más comunmente medidas son: presión, temperatura y composición y por conveniencia, para una mejor comprensión de ellos, usualmente se restringen a un número limitado de fases, tales como líquido-gas, líquido-líquido, etc.

La figura 1.2.3 muestra el diagrama de fases gas-líquido, para un sistema binario con dos líquidos miscibles en todas proporciones y en todo el intervalo de presión y temperatura que describe el equilibrio para 4 presiones $\{p_1, p_2, p_3, p_4\}$ y 5 temperaturas $\{T_1, T_2, T_3, T_4, T_5\}$ fijas. Las curvas $A_\alpha C_\alpha$ y $A_\beta C_\beta$ son las presiones de vapor de los componentes puros ($x_\alpha = 0$, $x_\beta = 1$), C_α , C_β son los puntos críticos de los componentes puros y la curva que une los puntos críticos es la curva de mezclas críticas. Para este diagrama esta curva es continua en el espacio PTx, aunque no siempre es así.

Para simplificar la información o la interpretación es conveniente usar diagramas planos en las variables P-T, P-x, o T-x y estos diagramas se obtienen de cortes o proyecciones del diagrama tridimensional PTx con planos a P constante (isobáricos), a T constante (isotérmicos) o a x constante (isópletas). Los diagramas de los cortes mencionados, isobáricos e isotérmicos, se esquematizan por las ojuelas entre las curvas de presión de vapor y representan la región líquido-vapor, mientras que las curvas que definen sus fronteras se denominan puntos de rocío y de burbuja.

En la figura 1.2.4 se muestran por separado los tres diagramas planos obtenidos de los cortes mencionados en el párrafo anterior. En las figura 1.2.4.b y 1.2.4.c las líneas en trazo grueso son las de puntos de rocío, mientras que las de trazo suave corresponden a las de burbuja y en cualquiera de los diagramas b o c se puede interpretar la aparición de la primera gota del líquido para los puntos de rocío o la primera burbuja de gas para los puntos de burbuja, la línea de puntos como se mencionó anteriormente en la figura 1.2.3 es la de puntos críticos.

En este trabajo, la parte estudiada del diagrama de fases corresponde a diagramas isotérmicos, particularmente a una sección de la curva de puntos de burbuja.

1.3 Aparatos para el estudio del equilibrio líquido-vapor.

El equilibrio entre las fases líquido-vapor, consiste básicamente en poner en contacto una muestra del sistema a estudiar y después de que se han formado las dos fases y de que el equilibrio termodinámico se ha alcanzado, se determinan las propiedades P,T,x,y de las fases coexistentes [Prausnitz et al., 1986].

En la literatura [Fornari et al., 1990; Hala et al.,

1967] existen una gran variedad de técnicas experimentales para la determinación del equilibrio líquido-vapor, que se pueden clasificar dentro de dos métodos generales, de acuerdo a la manera como se analicen las composiciones de las dos fases coexistentes, y que son: Los métodos directos y los indirectos o sintéticos.

Uno de los métodos indirectos es el estequiométrico, en el cual el análisis se realiza por medio de las propiedades PVT de los fluidos involucrados sin muestrear las fases.

Los métodos directos se pueden clasificar en los siguientes grupos: por destilación, de circulación, estático, de puntos de rocío y de burbuja, de flujo [Hala et al., 1967].

En este trabajo sobre la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor, se empleó un método indirecto junto con una técnica de saturación con recirculación de la fase gaseosa, el cual ya ha sido empleado anteriormente en este laboratorio [Murrieta-Guevara et al., 1988; Rebolledo, 1990] y ha generado excelentes resultados. En este método se tienen las siguientes ventajas:

1. El contacto entre el soluto gas y el líquido es más eficiente.
2. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es más corto.
3. El manejo experimental es simple.
4. Los cálculos involucrados son sencillos (una vez que se tiene una ecuación de estado adecuada).

Como fuentes de error que influyen directamente sobre los resultados que se reportan son:

1. La medición de las propiedades PVT en el equilibrio
2. La pureza de las sustancias empleadas.
3. La ecuación de estado utilizada para representar el volumen molar del soluto.

Tabla 1.2.1 Número de fases en equilibrio para un sistema con uno y dos componentes, de acuerdo a la regla de las fases de Gibbs [Paulaitis et al., 1983]

Número de fases en equilibrio

Número de componentes		Grados de libertad	Representación
Uno	Dos		
3	4	0	puntos
2	3	1	líneas
1	2	2	superficies
-	1	3	volúmenes

Tabla 1.2.2 Comparación de las propiedades de densidad ρ / g cm⁻³, viscosidad η / cP y difusión σ / cm²s, para CO₂ en diferentes fases.

Propiedad	F a s e		
	Líquida	Supercrítica	Gas
Densidad (ρ)	1.0	0.7	0.001
Viscosidad (η)	0.1	0.01	0.005
Difusión (σ)	0.00001	0.001	0.1

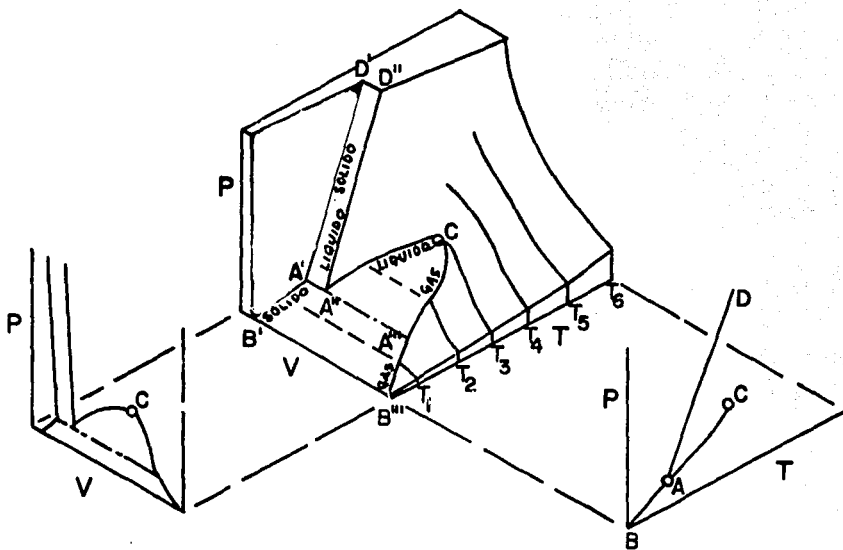


Figura 1.2.1 Diagrama de fases para una sustancia pura y sus proyecciones sobre los planos P-V y P-T.

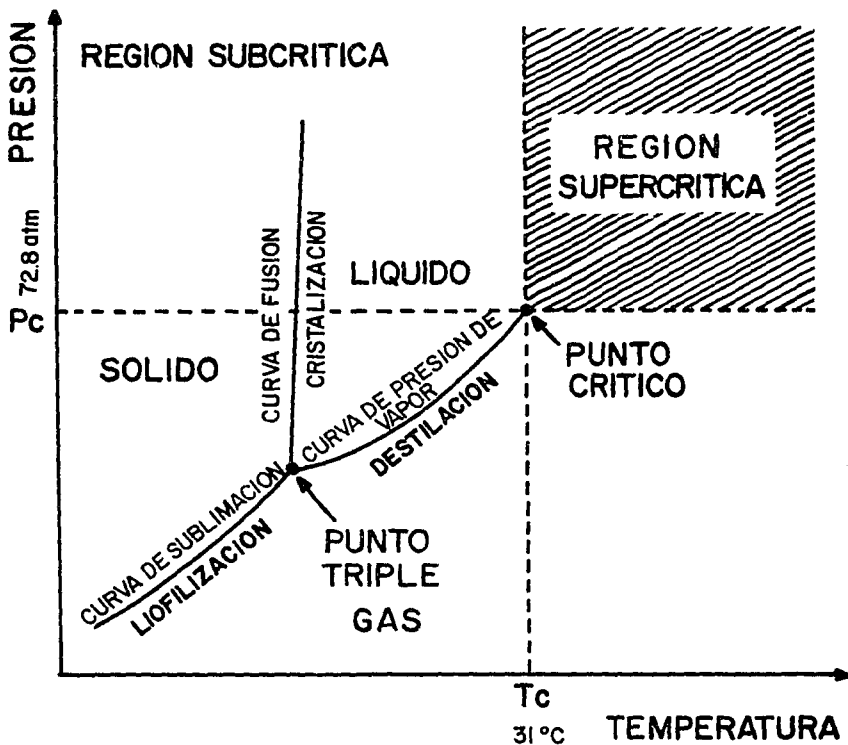


Figura 1.2.2 Proyección P-T de un diagrama de fases que muestra las regiones y los puntos de interés para este trabajo.

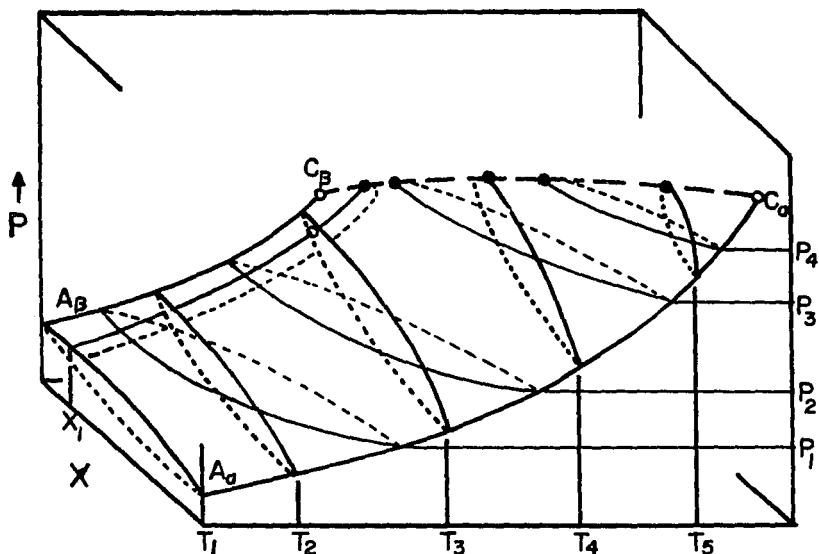


Figura 1.2.3 Diagrama de fases líquido-vapor para una mezcla binaria que muestra las regiones de coexistencia líquido-vapor, las dos curvas de presión de vapor y la curva de puntos críticos.

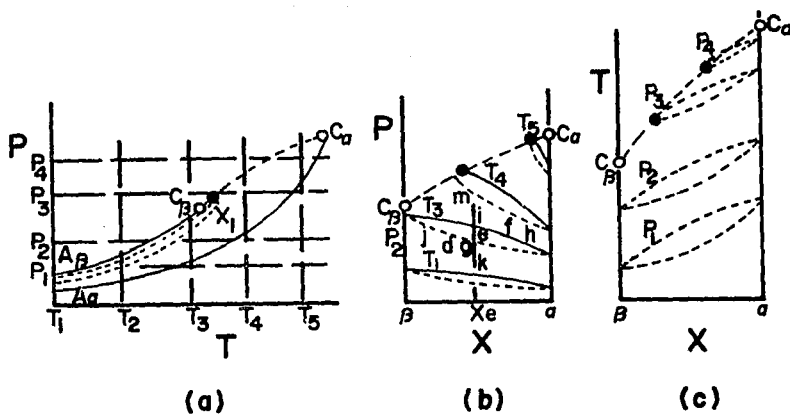


Figura 1.2.4 Proyecciones (a) P-T, (b) P-x y (c) T-x del diagrama de fases líquido-vapor para un sistema binario, $A_\alpha C_\alpha$, $A_\beta C_\beta$ son las curvas de presión de vapor y $C_\alpha C_\beta$ la curva de puntos críticos.

2 APARATO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. DISEÑO Y CONSTRUCCION

Las partes esenciales en todo dispositivo experimental para el estudio isotérmico del equilibrio líquido-vapor son: la celda donde ha de llevarse a cabo el equilibrio y el equipo con que ha de presurizarse el sistema.

En el laboratorio de Termodinámica del IMP se han reportado trabajos anteriores sobre datos del equilibrio líquido-vapor, a bajas y moderadas presiones en celdas contruidas en vidrio [González et al., 1987; Eliosa, 1985] y en metal [Murrieta-Guevara et al., 1988; Rebolledo, 1990], por lo que este estudio pretende, como uno de sus objetivos, escalar experimentalmente la variable presión.

Como el equipo experimental utilizado en este trabajo fue de nueva creación, no se contaba con las partes esenciales como son una bomba de desplazamiento, ni con algún compresor para manejar altas presiones, ni con una celda de equilibrio adecuada para operarla a las condiciones de temperatura y presión seleccionadas para el presente estudio. La primera alternativa sería adquirirlas en el extranjero, lo que repercutiría en un fuerte desembolso de dinero, así como una pérdida considerable de tiempo por la entrega. La segunda alternativa y que al final fue la que prevaleció, fue la de diseñarlos y construirlos con los recursos de la institución, por lo que se decidió que el mecanismo que debería comprimir el gas en la celda de equilibrio (CE) debería de ser un termocompresor (TC) que tiene como base de operación la ley de Gay-Lussac que establece: " para incrementar la presión de un sistema que contiene confinado un gas, en una celda de volumen constante, hay que aumentar la temperatura " entonces, de acuerdo a las presiones requeridas en la CE, estas serán función de la presión en el TC, es decir el diseño de uno debería de influir directamente en el diseño del otro.

2.1.1. Celda de equilibrio

Para la CE se estimó, en base a diseños anteriores [Rebolledo, 1990] y a la experiencia del personal del laboratorio de Termodinámica, así como en datos reportados en la literatura [Chieng-Peng and Paulaitis, 1981] que la CE debería de tener un volumen entre 100 y 300 cm³, que pudiera operar en el intervalo de 273 a 373 K y que soportara una presión hasta alrededor de 100 bar. Así también, puesto que el gas a estudiar sería CO₂ se compilaron de la literatura datos sobre sus propiedades PVT, encontrándose una excelente monografía [Angus et al., 1973] de datos tabulados así como una ecuación de estado, expresamente propuesta, para representar el volumen molar en diferentes condiciones de temperatura y presión, con gran precisión. A partir de los datos de la compilación y de la expresión

$$n = V / v_m \dots\dots\dots 2.1.1$$

donde n es la cantidad de sustancia en mol, V el volumen en cm³ y v_m el volumen molar en cm³mol⁻¹, se obtiene la cantidad de materia para diferentes valores propuestos para el volumen de la fase gas de la CE como se muestra en la tabla 2.1.1.

De estudios previos sobre este tema del equilibrio líquido-vapor [Murrieta-Guevara and Trejo, 1988; Rebolledo, 1990] se encontró que la cantidad adecuada de disolvente a emplear es de alrededor de 100 cm³ y teniendo además como base de cálculo, que la concentración del gas en la fase líquida para 100 cm³ de disolvente es de alrededor de un mol, como en el sistema CO₂ + n-C₁₆ a 303 K [Charoensombut-Amon et al., 1986], entonces de la tabla 2.1.1 se deduce que para 1.5 mol de CO₂ se requiere un volumen de 100 cm³ para la fase vapor. Con estas dos consideraciones se concluye que el volumen total de la CE debería estar cercano a 200 cm³.

Del manual de construcción [High Pressure, 1976] para

celdas de alta presión se encontraron los valores correspondientes para la altura, el diámetro y el grueso de pared, así como también detalles para la construcción de una celda equivalente.

Para la construcción de la CE se tomaron como base de diseño a dos prototipos propuestos en el manual y de las bondades de ambos resultó la celda contruida finalmente. Mediante los cambios efectuados en los dos prototipos en unas cuerdas más gruesas para hacerla más resistentes, un tapón y una tapa para evitar al máximo los posibles accidentes, un arosello de silicón y una rondana de teflón para tener un mejor sello, así como también un termopozo para sensar la temperatura, mejoró notablemente la eficiencia de la CE.

La CE se esquematiza en la figura 2.1.1, está construida totalmente en acero inoxidable 316, tiene tres salidas, una en la parte del cuerpo con una válvula al final que sirve para inyectar el disolvente líquido y dos en la parte superior; una para burbujear el gas en el seno del líquido y la otra como regreso de la recirculación. Para hacer el sello, en la parte superior se cuenta con una tapa y en donde están incrustadas las salidas, con un tapón que en su parte inferior tiene un arosello de silicón y que asienta en la parte superior de la CE sobre una rondana de teflón. Para asegurar el tapón se cuenta con una tapa roscada, con cuerdas gruesas del tipo ACME y para presionar al tapón sobre la pared de celda se tiene un juego de 6 tornillos opresores que asientan sobre una rondana metálica para evitar el desgaste del tapón. Finalmente para sensar la temperatura del sistema se adaptó un termopozo roscado que penetra hasta el seno de la fase líquida.

El volumen de la CE junto con otros accesorios y las conexiones que la unen al resto del equipo experimental, fue calibrado por desplazamiento de gas como se describe en la sección 2.2.2 y con datos del equilibrio líquido-vapor, el valor promedio obtenido con estas dos técnicas fue de $407.52 \text{ cm}^3 \pm 5.4 \%$

2.1.2. Termocompresor

Como se mencionó anteriormente, el principio básico del TC es aumentar la presión del gas por medio de un incremento de temperatura en una celda de volumen constante. De las condiciones antes establecidas para la CE (e.g. contener alrededor de un mol de gas), se requiere que las condiciones de operación en el TC sean del orden de 333 K y de 100 bar de presión, que se pueda inyectar un mol de gas a la celda de equilibrio y que se mantenga una reserva para las pruebas de hermeticidad del equipo, así como también para tener una reserva para nuevas corridas experimentales. Se consideró como base del cálculo de la cantidad de sustancia de gas en el TC entre 10 y 15 mol, entonces, de la compilación de datos PTv_m [Angus et al., 1973] para CO_2 y de la expresión

$$V = n v_m \dots\dots\dots 2.1.2$$

se obtienen los valores mostrados en la tabla 2.1.2, para el volumen del TC en los intervalos de 90 a 150 bar y de 5 a 15 mol, a 330 K.

De la tabla 2.1.2, se puede observar que para los valores de 90 a 100 bar y de 10 a 15 mol de gas almacenado el volumen del TC deberá ser del orden de 1852 cm³ en promedio. Con este valor y con las condiciones de operación se obtuvieron, del manual de construcción, los valores correspondientes para la altura, el diámetro y el espesor de pared de un cilindro equivalente.

La figura 2.1.2 muestra el diagrama del TC, el cual fue construido en acero al carbón el cuerpo del cilindro y en acero inoxidable 316 las tapas, las cuales están soldadas al cuerpo del cilindro. Los periféricos que le fueron acoplados son: una válvula de paso para alta presión para entrada y salida del gas y otra automática de alivio de presión para evitar sobrecargas. Un

manómetro de carátula para estimar la presión durante la carga del gas. El volumen del TC fue calibrado por medio de desplazamiento de gas según la técnica descrita en la sección 2.2.2, con la ecuación de estado del virial, y el valor obtenido que incluye los periféricos acoplados fue de $2290.52 \text{ cm}^3 \pm 0.09 \%$.

Con el propósito de determinar la resistencia de los materiales y la hermeticidad de la celdas, se llevaron a cabo pruebas hidráulicas para la CE y fueron extrapoladas para el TC debido a la semejanza de los materiales empleados en la construcción y para evitar contaminación en el TC, ya que como es una celda cerrada es muy difícil lavarlo.

La prueba hidráulica que se llevó a cabo en el laboratorio de la Subdirección de Exploración y Explotación del IMP y que consiste en inyectar a la celda aceite a alta presión y esperar un tiempo aproximado de una hora para observar los cambios físicos ocurridos en los materiales de construcción.

Se realizaron un total de 5 inyecciones con aceite, a las presiones de 68, 136, 204, 340 y 476 bar, con duración de una hora las primeras cuatro y de 12 hs para la última. Los resultados fueron satisfactorios ya que en ningún caso se detectaron fugas de aceite o deterioros mecánicos.

2.1.3. Baño térmico

Con el fin de controlar la temperatura en el TC y en la CE fue necesario contar con un baño térmico, para cada una de las celdas.

Para el TC se adaptó un recipiente metálico aislado, de forma cúbica con 60 cm de arista y se le adaptaron dos resistencias de inmersión con potencia de 1000 W cada una, que fueron controladas por separado con reguladores de voltaje. La temperatura del agua, que fue el fluido con que se transmitió el calor, fue homogeneizada con un agitador de propela movido con un motor eléctrico de velocidad variable. El control de temperatura

se estableció en ± 0.2 K en 1 h aproximadamente, que es el tiempo promedio que tarda en alcanzar el equilibrio uno de los puntos reportados gas-líquido en la celda de equilibrio.

Para la CE el recipiente del baño térmico fue más pequeño, también de forma cúbica, de 30 cm de arista y el baño fue controlado con un controlador de temperatura con la ayuda de un "dedo frío" para las temperaturas de 293.15 y 313.15 K y con una resistencia de inmersión para la temperatura de 333.15 K. El fluido de calentamiento fue inicialmente agua y posteriormente, debido a problemas con la evaporación, se cambió a una mezcla 50/50 en volumen de agua-polietilenglicol. El control de temperatura alcanzado fue del mismo orden que en el caso anterior y fue de ± 0.2 K en promedio. Las figuras 2.1.3 y 2.14 muestran el diagrama del arreglo de estos dos equipos, tal y como fueron empleados.

2.2. DESCRIPCION DE LAS PARTES QUE CONSTITUYEN EL ARREGLO EXPERIMENTAL

Los números que se muestran entre paréntesis en esta sección corresponden a la numeración de las figura 2.1.1 y 2.1.2 para su descripción, así como también se puede consultar la sección 2.2.2 para más detalles sobre la calibración de los instrumentos.

2.2.1 Secciones de almacenamiento, de equilibrio y de muestreo

Almacenamiento

Esta sección de almacenamiento del CO_2 está constituida básicamente por el TC, (1) y tiene como periféricos adicionales un manómetro de carátula, Ashcroft Duralife, (2) sin calibrar, con escala de 0 a 150 bar, así como también una válvula en acero

inoxidable para alta presión, Whitey que puede operar hasta 400 bar, para cargar o suministrar el gas y otra automática de alivio de presión, de la misma marca para seguridad del investigador. El TC se encuentra sumergido dentro de un baño térmico, (5) que contiene agua, la cual es calentada mediante dos resistencias de inmersión, (6) cuya potencia se controla por dos reguladores de voltage, (7) y la temperatura del baño se mantiene homogénea por medio de un agitador mecánico con velocidad variable, Cafrano TRZR1, (8). La temperatura del CO_2 en el TC se mide por medio de un termómetro digital, Systemtechnik S1220, (9) con sensor de resistencia de platino que fue calibrado en una celda de vidrio tipo Dewar con el punto de fusión del agua. La presión del gas se midió con un transductor digital sellado, Sedeme UC4, (10) y con un manómetro de carátula, Mensor M2792, (11), se emplearon dos medidores con el objeto de verificar periódicamente la calibración de la lectura de presión de los transductores.

Equilibrio

Esta sección está básicamente constituida por la celda de equilibrio CE (12) tiene dos válvulas, una de globo para inyectar el disolvente (13) y la otra de aguja para muestrear la fase vapor, finalmente tiene en su interior un termopozo (14) donde se coloca el sensor de resistencia de platino del termómetro digital (9) y un burbujeador que es alimentado desde el exterior por una bomba magnética, Ruska T24, (15) ésto con el fin de tener un mejor contacto entre el disolvente y el soluto. La CE se encuentra inmersa en un baño térmico (16) que es controlado según la temperatura que se desee mantener, por un cabezal, Haake E-2, (17) para las temperaturas de 293 y 313 K o con una resistencia de inmersión controlada por un regulador de voltage para la de 333 K. Para ayudar a mantener el control y la homogeneidad de la temperatura en el baño se cuenta con un "dedo frío", PSC /KR80A, (18) y con un agitador mecánico, Cafrano TRZR1, movido por un

motor eléctrico (19). La temperatura de la mezcla se mide con el termómetro digital (9) mencionado anteriormente y la presión con un transductor diferencial con diafragma intercambiable, Validyne MCD23, (20) el cual tiene dos cámaras separadas por el diafragma, una para sensar la presión de referencia y la otra para la del sistema, en el presente caso la presión de referencia fue el vacío, que se generó con una bomba mecánica, Felisa M1405, (21) que alcanza un vacío del orden de 3 mmHg y el cual se midió con un manómetro de mercurio de tubo en "U" o con un manovacuómetro de carátula, Surex, (22) por lo tanto las lecturas corresponden a valores absolutos de presión.

Muestreo

Esta sección fue usada sólo al final del desarrollo del presente trabajo para determinar los alcances del equipo. Está constituida por una celda de condensación CC (23) que se muestra esquematizada en detalle en la figura 2.2.2, contruida en vidrio Pyrex con un peso aproximado de 150 g, con un serpentín en su interior de 30 cm de longitud y tiene como objetivo condensar la parte correspondiente al soluto. Esta sección tiene también un medidor de prueba húmeda (24) para determinar el volumen de la fase vapor muestreada y fue calibrado por desplazamiento de aire por agua bidestilada, como se describe en la sección 2.2.2, el instrumento con que se mide la parte del soluto condensado es una balanza analítica, Sartorius 2006 MP, (25) con precisión y exactitud de ± 0.1 mg y con una capacidad de 180 g.

2.2.2. Calibración de aparatos y equipo

En todo trabajo de investigación experimental, en donde se requiera tener confianza y precisión en los valores reportados, así como también para una posible comparación directa con datos similares existentes en la literatura, es necesario llevar a cabo una calibración de los aparatos y equipos involucrados en el

arreglo experimental. A continuación se describen los diferentes métodos de calibración utilizados en este trabajo.

Transductores y manómetros

Una de las variables básicas de todo aparato para medir datos del equilibrio de fases líquido-vapor o para determinar propiedades PVT, es la presión. En este trabajo esta variable fue medida con transductores digitales, con diafragma intercambiable para la presión de la celda de equilibrio y con uno sellado para el termocompresor, ambos con referencia al vacío. Con el objeto de tener una comparación sistemática y frecuente de las lecturas de ambos medidores se acopló al equipo un manómetro de carátula.

La calibración de los transductores de presión y del manómetro de carátula (que llamaremos Sedeme, Validyne y Mensor, por su marca de fabricación) se realizó con una balanza de pesos muertos (Ruska 2405-801, 1985), cuyo principio básico cuando se emplea como calibrador consiste en comparar la presión que ejercen unas pesas de una aleación acero-tungsteno, de peso conocido sobre un pistón del mismo material y de área de sección transversal conocida (0.3302 cm^2) y que se encuentra inmerso y girando en una cámara llena de aceite, la cual está conectada al sistema de medición por medio de "tubing" de acero y separada por medio de un diafragma, ya que el fluido empleado para presurizar el sistema fue aire comprimido o nitrógeno. Los valores en el equilibrio se detectan por medio de una marca de referencia fija en la base que contiene al pistón y por una señal del puntero del transductor de presión diferencial nulo [Ruska 2416, 1984].

La balanza puede operar en el intervalo de 0.4 a 163 bar con una precisión del orden de $\pm 0.01 \%$ para la escala completa y con una sensibilidad de ± 0.006 bar.

El método de cálculo para la presión ejercida por las pesas incluye correcciones por: pérdida de peso de los platos por flotación en el aire, expansión del pistón por cambios de

temperatura y rotación debida al torque aplicado.

Esta operación de calibración se repite cada vez que los transductores son desarmados para su limpieza o cuando sus lecturas difieren en puntos comunes de equilibrio (en el desarrollo de este trabajo, esta operación se realizó en dos ocasiones, debido a inundaciones del disolvente en las líneas).

Para el Sedeme, que es un transductor absoluto sellado, la calibración se realizó con 37 puntos experimentales de lectura del transductor vs. presión medida por la balanza de pesos muertos, cuyos resultados se presentan en la tabla 2.2.1, el intervalo cubierto fue de 7 a 134 bar, con variaciones de 13 bar en promedio, aumentando la presión hasta llegar a un máximo y después en sentido contrario disminuyendo la presión hasta llegar a las condiciones iniciales. Los puntos experimentales fueron ajustados, por medio del método de mínimos cuadrados, a un polinomio de grado tres, el cual fue el de menor grado con la menor desviación estándar ($\sigma = 0.27$ bar). El polinomio que representa los valores es

$$P / \text{bar} = (4.594 + 1.797 L + 2.362 \times 10^{-4} L^2 - 1.2 \times 10^{-7} L^3) / 14.5033 \dots\dots\dots 2.2.1$$

donde L es la lectura del transductor.

El Validyne es un transductor diferencial, con diafragma intercambiable y con escala de lectura móvil. Con el objeto de tener una mayor resolución, la escala fue expandida de 500 (que se le asignó 0 bar) a 1300 cuentas (que correspondió a la presión máxima), normalmente las lecturas varían de 0 a 999 cuentas, con lo cual se ganó un 80 % más de la escala. El número de puntos considerados para el ajuste de las lectura del transductor vs. la presión medida, como en el caso anterior, fue de 36 y estos se muestran en la tabla 2.2.2, el intervalo cubierto es de 4 a 110 bar, con cambios de 10 bar en promedio. El mejor polinomio

ajustado, con el menor grado y la menor desviación estándar ($\sigma = 0.28$ bar) fue

$$P / \text{bar} = (498.219 + 9.624 L - 1.064 \times 10^{-3} L^2 - 8.590 \times 10^{-6} L^3) / 14.5033 \dots\dots\dots 2.2.2$$

donde L es la lectura del transductor.

Para comparar las lecturas de los transductores de manera frecuente, se acopló al equipo un manómetro de carátula el cual fue calibrado de manera similar a la mencionada anteriormente. El número de puntos considerados para el ajuste de la lectura del medidor vs. la presión medida fue de 27 y se presentan en la tabla 2.2.3, el intervalo de calibración fue de 3 a 113 bar, con variaciones de 7 bar en promedio. La desviación estándar ($\sigma = 0.29$ bar) fue semejante a la de los transductores por lo que se puede confiar satisfactoriamente en las comparaciones de las lecturas. El polinomio que representa los datos fue

$$P / \text{bar} = (-20.4481 + 8.876 \times 10^{-1} L + 1.532 \times 10^{-4} L^2 - 5.821 \times 10^{-8} L^3) / 14.5033 \dots\dots\dots 2.2.3$$

donde L es la lectura del manómetro.

Termómetro digital

En el arreglo experimental usado en este trabajo es necesario conocer el valor de la temperatura en dos puntos fijos, uno en el termocompresor y el otro en la celda de equilibrio, con el medidor que se mencionó en la sección 2.2.1.

La calibración del termómetro digital, que tiene resolución de 0.01 K y opera en el intervalo de - 73.15 a 673.15 K [Systemteknik S1223, 1990] se realizó con el ajuste de los potenciómetros correspondientes en un sólo punto, debido a la alta

linealidad de la respuesta del termómetro, a la temperatura de 273.15 K. Esta operación se llevó a cabo, introduciendo las puntas de los sensores de resistencia de platino, del tipo de bayoneta, en un vaso Dewar de vidrio, que contiene hielo saturado con agua bidestilada. En el equilibrio térmico esta temperatura se consideró que corresponde a la del equilibrio sólido-líquido del agua y se asignó como 273.15 K. La desviación en la lectura real del punto de equilibrio para agua con mayor grado de pureza, según experiencias de este laboratorio con termómetros de esta misma marca con resolución en 0.001 K no debe de exceder en ± 0.006 K.

Medidor de prueba húmeda

El medidor de prueba húmeda fue calibrado, mediante desplazamiento de aire por agua bidestilada. El arreglo experimental empleado se muestra esquemáticamente en la figura 2.3.3 y consiste del medidor de prueba húmeda (1) con capacidad para 3000 cm³ y resolución de ± 5 cm³, un frasco de vidrio Pyrex de aproximadamente 1000 cm³ (2) que tiene 2 salidas, una en la parte lateral del cuello que está conectada al medidor de prueba húmeda y otra en la parte superior que tiene un tapón de hule con un embudo (3) que tiene una válvula de paso (4) de vidrio.

El procedimiento experimental es como sigue:

1. Con la válvula de paso cerrada se coloca un volumen de agua inicial hasta una marca preestablecida.
2. Un volumen de agua contenido en un recipiente es pesado en una balanza granataria, Mettler PC 2000, con capacidad para 2000 g y con precisión de ± 0.01 g.
3. El agua es vaciada al frasco a través del embudo y con la válvula de paso abierta. Con lo cual el aire contenido en el frasco es desplazado a través del medidor de prueba húmeda.
4. La operación se continúa hasta que se ha vaciado el volumen de agua pesado y el volumen inicial en el embudo no ha cambiado.

5. Entonces se pesa el recipiente vacío que contenía el agua y por diferencia de peso y la densidad del agua a la temperatura de operación, se conoce el volumen de agua que corresponde al volumen de gas desplazado y se toma el valor leído en la escala. Este ciclo se continua hasta cubrir el intervalo deseado.

En este estudio, se cubrió el intervalo de 0 a 3000 cm³ (una vuelta completa) con incrementos de 500 cm³ en promedio y que corresponden a 6 puntos.

Los valores experimentales del volumen de aire desplazado y los correspondientes a las lecturas, se muestran en la tabla 2.3.4 y ellos fueron ajustados a un polinomio de 1^{er} grado, mediante el método de mínimos cuadrados, cuya ecuación es

$$V_r = 15.281 + 1.0038 LM \dots\dots\dots 2.2.4$$

donde V_r es el volumen real y LM la lectura del medidor. La desviación estándar es $\sigma = 3 \text{ cm}^3$, la cual es del orden de la resolución del aparato.

No se realizó ninguna corrección por la solubilidad de aire en el agua o por compresión del aire.

Volumen de la sección de almacenamiento y de equilibrio

Para poder realizar el balance de materia de la fase gas a través de propiedades PVT, es necesario el conocimiento del volumen de cada una de las partes que forman el aparato experimental y que son además parámetros fijos del experimento.

El volumen de la sección de almacenamiento fue calibrado de manera indirecta, usando la técnica de desplazamiento de gas (en este caso se usó CO₂) obteniendo propiedades PVT experimentales, además haciendo uso de la ecuación de estado del virial, truncada en su segundo término, y junto con un balance de materia. Esta técnica consiste en inyectar isotérmicamente CO₂ de un sistema cuyo estado inicial (P_i, T_i, V_0) y final (P_f, T_f, V_0) sean

conocidos hacia la sección de almacenamiento. Con la ecuación de estado del virial se calcula el volumen molar del CO_2 para esas dos condiciones, que es (v_m^i, v_m^f) , respectivamente. Con estos valores del volumen molar y con el volumen del sistema de referencia (V_0) , el cual fue determinado con anterioridad, por pesada con mercurio a través del valor de la densidad, cuyo valor es de $175.1 \pm 0.4 \text{ cm}^3$ [Murrieta-Guevara, 1987], la cantidad de CO_2 inyectada se determina por medio del balance de materia

$$n_{\text{iny}} = n_i - n_f = V_0 / v_m^i - V_0 / v_m^f \dots\dots\dots 2.2.5$$

El volumen del sistema a calibrar (V_s) se calcula ahora de la siguiente manera: si el CO_2 inyectado alcanza unas condiciones termodinámicas (P_s^f, T_s^f) , con la ecuación de estado se determina como anteriormente el volumen molar $(v_{m,s}^f)$ y con la cantidad de gas inyectado se determina finalmente el volumen del sistema por medio de la expresión

$$V_s = v_{m,s}^f n_{\text{iny}} \dots\dots\dots 2.2.6$$

El volumen de la sección de almacenamiento constituido por el termocompresor más válvulas y conexiones, fue establecido en $2290.52 \text{ cm}^3 \pm 0.09 \%$ y se consideró constante en todo el intervalo de temperatura y presión estudiado, es decir, no se hicieron correcciones debido a que los coeficientes de expansión térmica (α) y de expansión por presión en las dimensiones del cilindro $(\Delta r, \Delta h)$ son muy pequeños para el acero al carbón [García, 1988], del orden de

$$\begin{aligned} \alpha &\approx 1.78 \times 10^{-5} / \text{K} \\ \Delta r &\approx \Delta h = 6.3 \times 10^{-8} \text{ cm} / \text{bar} \dots\dots\dots 2.2.7 \end{aligned}$$

Lo anterior se verificó al calcular el volumen de la sección

de almacenamiento con la expresión

$$V = V_0 [\alpha \Delta T] + \pi [h + P \Delta h] [r + P \Delta r]^2 \dots\dots 2.2.8$$

La corrección a dicho volumen, a las máximas condiciones de operación por los efectos de temperatura y presión con las dimensiones de la celda, es de

$$\Delta V \approx 4.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \dots\dots\dots 2.2.9$$

que es un valor muy pequeño comparado con la incertidumbre experimental.

Para conocer el volumen de la sección de equilibrio, que consiste en la celda de equilibrio más las conexiones, se utilizaron dos técnicas, una semejante a la mencionada para el termocompresor, de desplazamiento de gas y junto con la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Mathias se determinan las propiedades PVT del gas y la otra mediante la comparación de datos de solubilidad de CO_2 en n-hexadecano, a 303 K, con la ecuación de estado de Altunin para las propiedades PVT del gas.

El volumen de esta sección fue estimado como un promedio de los valores calculados por las dos técnicas en $407.52 \text{ cm}^3 \pm 5.4 \%$. Los valores particulares se reportan en la tabla 2.2.5 y como en el caso anterior no se hicieron correcciones al volumen por cambios de temperatura o presión.

2.3. TECNICAS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR SOLUBILIDADES

2.3.1 Disolventes empleados

Los disolventes empleados en este trabajo son de alta pureza. El soluto, bióxido de carbono (CO_2), fue suministrado por

Agua de México con pureza reportada de 99 % mol y fue usado sin ningún tratamiento previo.

Los disolventes empleados fueron: n-hexadecano (nC_{16}) suministrado por Aldrich, con una pureza reportada de 99.5 % mol; cis-decalina (cD), de Fluka grado purum, con pureza de 99 % mol, ambos disolventes fueron colocados sobre sodio metálico para eliminar posibles trazas de agua y desgasados antes de usarse; 1-metilnaftaleno (1MNF) y el 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno mejor conocido como tetralina (TL) fueron también de Aldrich, con pureza de 99.4 y 99 % mol, respectivamente. Usados sin el tratamiento previo de secado, ya que estos son líquidos aceitosos que no se mezclan con el agua a las condiciones ambientales, según experiencias en este laboratorio, usados como en los casos anteriores después de desgasarse.

Hala et al. (1967) citan en su libro, que tanto la densidad (ρ) como el índice de refracción (η_p) pueden usarse como criterios de pureza de sustancias líquidas cuando sea posible, por su facilidad de medición y su alta precisión.

Las tablas 2.3.1 y 2.3.2 muestran los valores de estos parámetros, obtenidos experimentalmente con las técnicas que se describirán posteriormente y su comparación con valores de la literatura. Las diferencias en densidad son en promedio del orden de 0.1 %, mientras que para el índice de refracción son aún menores, la diferencias son hasta la cuarta cifra decimal, como lo mencionan Hala et al.

Otro criterio, para establecer la pureza de los disolventes empleados fue por cromatografía, para lo cual se empleó un cromatógrafo de gases Varian 3400, con columna de Megaboro y con detector de conductividad térmica. El análisis de los cromatogramas mostró que las áreas de los picos significativos fueron en promedio mejores que 99.4 %. lo que confirma los valores de pureza reportados por los fabricantes.

Medición de la densidad

Las partes que forman el equipo experimental para medir la densidad, cuyo arreglo se muestra esquemáticamente en la figura 2.3.1, consta de: Un densímetro de tubo vibrante, Sodev M/030, (1), un medidor de períodos, Rockwell AIM65, (2), un baño recirculador, Haake E-2, (3) y un termómetro digital, Systemteknik S1223, (4).

El principio de operación de éste densímetro [Kratky et al., 1969] consiste en relacionar electrónicamente el período de oscilación (τ) de una celda que contiene la muestra a las condiciones de temperatura deseadas y presión atmosférica, con la densidad del fluido (gas o líquido) por medio de la relación

$$\rho = A + B\tau^2 \dots\dots\dots 2.3.1$$

donde A, B son dos parámetros que dependen esencialmente de la temperatura y para su determinación es necesario conocer los datos de los períodos y las densidades de dos sustancias de referencia.

Para nuestro caso se tomaron al tolueno [Riddick and Bunger, 1970] y a la N-metilpirrolidona [Murrieta-Guevara and Trejo, 1984], como sustancias de referencia por tener éstas valores de la densidad en los extremos del intervalo de las sustancias estudiadas. El control de la temperatura en el densímetro se mantuvo en ± 0.02 C, mientras que las variaciones en el período τ fueron del orden de ± 0.003 s⁻¹, finalmente el tiempo de residencia de la muestra en la celda, que es el necesario para que alcance el equilibrio fue de 180 s, en promedio.

Con estas desviaciones se estima que los errores en la densidad son del orden de $\pm 1.0 \times 10^{-3}$ g cm.⁻³

Índice de refracción.

El índice de refracción de las sustancias líquidas empleadas fue medido con un refractómetro del tipo Abbe

Bellingham-Stanley 60/ED que se muestra esquemáticamente en la figura 2.3.2, junto con el arreglo empleado.

El refractómetro cuenta con una escala micrométrica la cual le permite tener una resolución 10^{-3} en la lectura, lo que le da una precisión de $\pm 10^{-5}$ en el valor del índice de refracción. El prisma del refractómetro es iluminado con una lámpara de luz de sodio, Apasco M-0S/9287 que emite en la línea D, con una longitud de onda de $586 \mu\text{M}$ con gran coherencia. La temperatura en el prisma fue controlada con un baño recirculador, Neslab EX110. La temperatura del prisma fue medida por separado con un termómetro de mercurio directamente inmerso en él, el cual tiene una resolución $\pm 0.2 \text{ K}$.

El método de cálculo para el índice de refracción incluye correcciones para mediciones a temperaturas diferentes a la de calibración del prisma, que es de 293.15 K , con la ecuación proporcionada por el fabricante,

$$\eta_D = \eta_D^{293.15} + 7.8 \times 10^{-6} (T / ^\circ\text{C} - 20) \dots\dots\dots 2.3.2$$

y por iluminación del prisma con otra fuente de luz diferente a la del sodio.

La calibración del refractómetro se llevó a cabo con un sólo punto debido a la manera como está construida la escala del instrumento y se realizó con agua pura a 298.15 K .

Los valores experimentales que se muestran en la tabla 2.3.2 comparan excelentemente con algunos datos reportados en la literatura, como debiera de esperarse para las sustancias con la misma pureza.

2.3.2 Desgasado de disolventes

En este tipo de estudios es importante que los disolventes empleados tengan la mayor pureza posible, para que los

datos reportados sean confiables, por lo cual es necesario la eliminación de todo aquello que sea un contaminante, ya sea que esté presente en fase sólida, líquida o gaseosa. Por medio de cromatografía de gases y por observación visual se determinó que las principales impurezas las representan los gases atmosféricos disueltos en los disolventes, por lo cual fue necesario hacerles un desgasado previo de la forma como se describe a continuación, junto con una descripción del equipo empleado.

Línea de desgasado

La línea de desgasado, cuyo arreglo esquemático se muestra en la figura 2.3.3, consiste básicamente de un sistema de tuberías de vidrio Pyrex. La línea se puede separar en varias secciones por medio de un arreglo de válvulas para alto vacío construidas del mismo material, con vástagos de teflón y arosellos de silicón. Tiene también dos trampas de condensación (1) para evitar que los gases removidos y en algunos casos, los líquidos que se desprenden de la muestra a desgasar no lleguen a dañar la bomba mecánica, Edwards MF20, (2) que genera el vacío y también para obtener un mejor vacío.

Los periféricos restantes de la línea son: el indicador de vacío, Edwards Pirani 14, (3), que es una unidad con dos canales con escala de 1 a 10^{-4} mbar, al cual se conecta un cabezal, Edwards Pirani PR25K, (4) que tiene dos elementos y cada elemento consiste de un tubo de vidrio que a su vez contiene dos filamentos sensores, uno conectado al sistema a medir y el otro a una referencia.

Celda de desgasado

La celda que sirve para almacenar al disolvente durante el desgasado y que se muestra con algunos detalles en la figura 2.3.3, consiste de un bulbo de vidrio Pyrex, en forma cilíndrica, con extremos ligeramente redondeados, tiene una capacidad de 100

cm,³ aproximadamente, en su interior contiene una barra magnética forrada de teflón, que tiene como objetivo el de agitar la muestra. Tiene además una válvula de vidrio colocada en uno de sus extremos, con una junta esmerilada macho en la salida para acoplarla tanto a la línea de desgasado como a la celda de equilibrio.

La técnica para desgasar el disolvente bajo estudio, consiste en: introducir la muestra con la ayuda de una jeringa hipodérmica que tiene un tubo de teflón delgado y flexible en la salida, la muestra inyectada fue de 70 cm³ los cuales también fueron corroborados por medio del valor de su densidad, via su masa obtenida con una balanza granataria, para asegurar el tamaño de la carga a la CE.

Una vez cargada la celda, es acoplada a la línea de desgasado como se muestra en la figura 2.3.2, con el vacío en operación se llevan a cabo ciclos de congelación-evacuación-fusión del disolvente y usualmente son necesarios de 4 a 5 ciclos para evacuar el gas disuelto. El proceso se termina cuando el sensor del indicador Pirani no cambia de posición y no se detecta visualmente el desprendimiento de burbujas en el seno del disolvente, cuando éste pasa de la fase sólida a la líquida.

2.3.3. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental de una corrida típica cuando el equipo se opera para obtener datos del equilibrio líquido-vapor PTx, se muestra en el diagrama de bloques de la figura 2.3.4, en donde las etapas de carga de gas y preparación del disolvente se pueden llevar a cabo al mismo tiempo, a continuación se detalla lo más relevante.

Carga del termocompresor con CO₂

El suministro de gas para el experimento se hace a

través del TC. La carga de gas se lleva a cabo haciéndole inicialmente vacío y posteriormente conectándolo a la línea de suministro y finalmente mediante ciclos de caídas de presión por disminución de temperatura-cargas de gas, se puede alcanzar una presión del orden de 150 bar a la temperatura ambiente dentro del TC. Las caídas de temperatura se llevan a cabo introduciendo el TC en un recipiente metálico tipo Dewar que se enfria inicialmente con hielo de agua hasta cerca de los 273 K y posteriormente con "hielo seco" hasta 253 K. Una vez cargado el TC con el CO_2 gaseoso se acopla en su lugar dentro de su baño de temperatura y se conecta al equipo.

Preparación de la celda de equilibrio

El lugar donde se lleva a cabo físicamente el contacto entre el disolvente y el soluto es la CE por lo cual deberá ser aquí donde se tengan los mayores cuidados de limpieza.

En esta etapa de preparación se realiza un lavado de la CE con jabón de escamas, un enjuagado inicialmente con agua potable y al final con agua bidestilada para quitar las sales minerales disueltas en el agua potable. La CE es entonces introducida en una mufla donde se tiene una temperatura de 373 K, con el objeto de evaporar el agua.

Una vez seca la CE es armada colocando en su lugar la junta de teflón, el arosello de silicón y finalmente es sellada por medio de su tapa y de los tornillos opresores que tiene para este fin.

Pruebas de hermeticidad en la celda de equilibrio y el equipo

La prueba de hermeticidad de la CE se lleva a cabo inyectándole nitrógeno o aire comprimido a la presión de 150 bar y poniendo espuma jabonosa en sus válvulas y conexiones. La observación de formación de burbujas determina si existen fugas

de gas.

Una vez sellada la CE se coloca en su lugar dentro del equipo experimental que tiene los periféricos restantes y nuevamente se prueba la hermeticidad del equipo completo con la técnica mencionada anteriormente, excepto que ahora se presuriza con el CO_2 del TC. La estabilidad de las lecturas de los transductores a una temperatura constante indica que el sistema es hermético.

Preparación del disolvente

Una cantidad de aproximadamente 70 cm^3 del disolvente escogido para la corrida es inicialmente introducido en la celda de desgasado para su purificación como se describió en la sección 2.3.2 y después la celda es acoplada a la CE para su posterior inyección.

Condiciones experimentales

Por medio de los controladores de los baños térmicos para la CE y el TC se fijan las condiciones de temperatura de operación del experimento a la vez que por medio de la bomba mecánica se hace vacío al equipo. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio mecánico en el equipo se inyecta el disolvente a la CE y se deja que el sistema alcance el equilibrio térmico.

Se inyecta gas del TC a la CE por medio del juego de válvulas y se hace recircular la fase vapor con la bomba magnética en la CE hasta que alcance el equilibrio termodinámico.

Lectura de datos

En el TC, cuando se alcanza el equilibrio termodinámico antes y después de la inyección de gas se toman los valores de temperatura y presión; mientras que en la CE sólo después de que el gas ha sido inyectado se toman estos datos, como se muestra en la tabla 2.3.3.

Condiciones terminales

Si la presión en la CE es menor que la del TC entonces se puede seguir inyectando gas para tener otros juegos de datos; en caso contrario, si la temperatura del TC es menor a la máxima de operación, se puede aumentar su temperatura para incrementar la presión y continuar con nuevos puntos experimentales como se mencionó anteriormente.

Cuando el equipo se maneja para obtener datos del equilibrio líquido-vapor PTxy, entonces difiere de la secuencia anterior en el muestreo de la fase vapor y en la lectura de datos como sigue.

Al alcanzarse las condiciones del equilibrio termodinámico en la CE se muestrea una pequeña cantidad del vapor (por medio del juego de válvulas que tiene implementadas) la cual se hace pasar inicialmente por la celda de condensación y después por el medidor de prueba húmeda para que finalmente se burbujee en agua.

Los valores extras son ahora el peso de la muestra condensada y las condiciones de temperatura, presión y volumen de gas desplazado, como se muestran en la tabla 2.3.4.

Tabla 2.1.1 Cantidad de CO₂ como función de presión, temperatura y volumen de la celda de equilibrio empleada para el diseño de esta última.

P / bar	V _{CE} / cm ³	n / mol
	T=310 K	
100	100	1.56
	200	3.12
	300	4.68
200	100	1.94
	200	3.89
	300	5.84
	T=320 K	
100	100	1.02
	200	2.04
	300	3.06

Tabla 2.1.2 Volumen del termocompresor (V_{rc}) como función de la presión, el volumen molar y cantidad de CO₂ a 330 K.

P / bar	v _m / cm ³ mol ⁻¹	n / mol		
		5	10	15
		V _{rc} / cm ³		
90	177.9	889.5	1779.0	2688.5
100	141.7	709.0	1417.6	2126.4
150	69.1	345.5	691.0	1036.5

Tabla 2.2.1 Valores experimentales para la calibración del transductor de presión Sedeme, con la balanza de pesos muertos.

L	P / psia	L	P / psia
995	1889.7	208	387.5
1036	1973.2	308	576.5
1037	1975.8	307	576.1
1038	1976.8	307	575.5
906	1726.3	411	774.4
791	1506.4	411	774.7
741	1411.4	512	967.2
741	1411.7	588	1141.7
741	1412.4	588	1114.9
692	1319.6	698	1323.4
503	952.7	797	1511.8
503	953.7	796	1511.8
210	391.1	797	1512.4
210	391.1	909	1724.3
210	391.7	999	1895.1
88	165.4	999	1894.7
87	162.4	1000	1894.5
57	107.6		
208	385.1		
208	386.1		
208	387.5		

L lectura del medidor, P presión medida

Tabla 2.2.2 Valores experimentales para la calibración del transductor de presión Validyne, con la balanza de pesos muertos.

L	P / psia	L	P / psia
120.7	1623.61	10.6	603.01
99.2	1432.66	10.7	604.41
81.1	1262.85	10.7	603.61
40.0	876.13	20.3	696.52
40.0	876.32	20.3	696.72
20.6	691.14	30.7	796.08
9.9	587.87	40.6	890.47
0.0	490.79	49.8	977.78
0.0	490.89	60.8	1077.47
-10.3	391.70	71.2	1178.12
-10.3	391.81	70.8	1174.14
-45.5	59.59	69.1	1158.39
-44.9	64.77	75.6	1218.38
-39.9	113.81	75.6	1218.28
-29.8	212.19	75.6	1218.09
-19.7	310.37		
-19.7	310.07		
-9.7	407.75		
-0.1	501.76		
-0.1	501.65		

L lectura del medidor, P presión medida

Tabla 2.2.3 Valores experimentales para la calibración del manómetro de carátula Mensor, con la balanza de pesos muertos.

L	P / psia	L	P / psia
125	93.28	897	854.20
280	232.02	897	853.80
410	366.88	797	755.92
410	366.98	797	756.72
600	559.36	597	555.48
700	661.04	502	458.60
735	694.33	400	356.72
800	758.02		
1000	959.85		
1202	1162.19		
1202	1162.39		
1407	1367.39		
1715	1668.27		
1590	1545.68		
1590	1545.48		
1520	1461.17		
1520	1456.39		
1492	1457.19		
1095	1052.96		
1095	1052.76		

L lecrura del medidor, P presión medida

Tabla 2.2.4 Valore experimentales para la calibración del volumen real del medidor de prueba húmeda (MPH).

LM	V_r / cm^3	
	experimental	correlacionado
480	499.4	487.1
980	999.0	999.0
1480	1498.8	1500.9
1980	1998.4	2002.8
2470	2497.9	2494.6
2970	2997.4	2996.5

V_r volumen real, LM lectura del medidor

Tabla 2.2.5 Valores experimentales para la calibración del volumen de la celda de equilibrio.

P / bar	V / cm^3
Desplazamiento de CO_2	
13.60	385
55.02	388
63.68	401
67.12	394
70.29	444
Equilibrio líquido-vapor	
24.09	416
33.46	412
41.32	415
42.48	407

$$V_{\text{prom.}} = (407.52 + 12) \text{ cm}^3$$

Tabla 2.3.1 Valores experimentales y reportados para la densidad $\rho / \text{g cm}^{-3}$ de los disolventes empleados.

T / K	$n_{D,16}$	cD	4TL	1MNF
293.15	0.773(0.776) ^c	0.898(0.896) ^b	0.965(0.970) ^d	1.007(1.000) ^a
313.15	0.763(0.760) ^c	0.880(0.881) ^b	0.945	0.994
333.15		0.868(0.866) ^d	0.934	0.979

a proveedor; b Riddick and Bunger; c Orwoll and Flory; d Körösy and Kováts.

Tabla 2.3.2 Valores experimentales y de la literatura del índice de refracción η_D a 293.15 K de los disolventes empleados.

Disolvente	η_D	
	experimental	literatura
cD	1.48093	1.48098 ^R , 1.4810 ^F
TL	1.54134	1.54135 ^R , 1.5410 ^A
1MNF	1.61510	1.6150 ^A

A,F proveedor, R Riddick and Bunger.

Tabla 2.3.3 Valores del equilibrio líquido-vapor PTx, para un punto experimental del sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{16}$ a 313.15 K y la secuencia de cálculo.

TERMOCOMPRESOR				
T / K	P / bar	n^G / mol	Δn_{iny}	
312.96	88.50	22.00		
313.04	88.23	21.55	0.4489	
CELDA DE EQUILIBRIO				
T* / K	P* / bar	n^G	n^L	x^L *
313.01	24.30	0.3969	0.102	0.296

* Valores reportados en este trabajo.

Tabla 2.3.4 Secuencia de cálculo y datos obtenidos para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_5$ a 310 K cuando el dispositivo experimental se opera en forma de flujo para obtener datos PTy del equilibrio líquido-vapor.

VALORES EXPERIMENTALES

C. E.		C. C.	T. W. M.	M. A.	
T / K	P / bar	Δm / g	ΔL / cm^3	T / K	P / bar
310.2 ⁱ	21.05 ⁱ	0.269	1325.1	293.15	0.74
310.0 ^f	19.72 ^f				

VALORES DERIVADOS

C. E.						
T*	P*	$v_m^{T,P}$ CO ₂	n_{CO_2}	$n_{n\text{C}_5}$	$Y_{\text{CO}_2}^*$	$Y_{n\text{C}_5}^*$
(K)	(bar)	(cm^3/mol)	(mol)	(mol)		
310.1	20.4	32361	0.0407	0.0037	0.916	0.084

CE celda de equilibrio, CC celda de condensación, TWM medidor de prueba húmeda, H. A. medio ambiente y, Y fracción molar de la fase vapor.

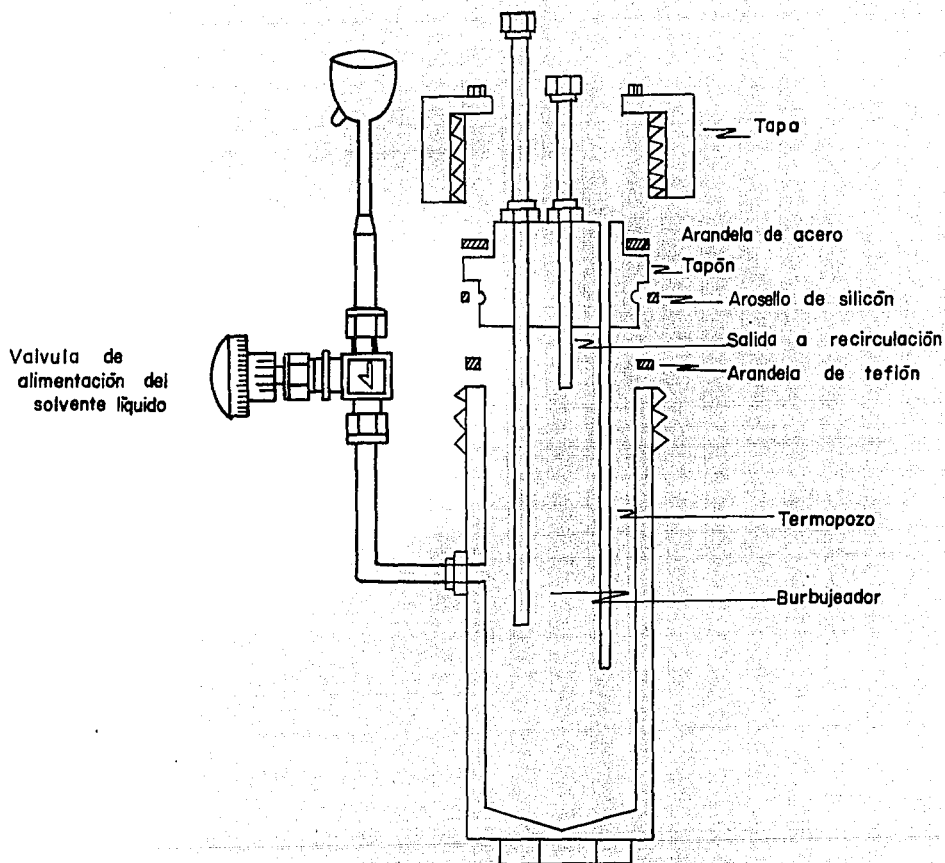


Figura 2.1.1 Celda de equilibrio líquido-vapor. Se muestran algunos detalles de su construcción.

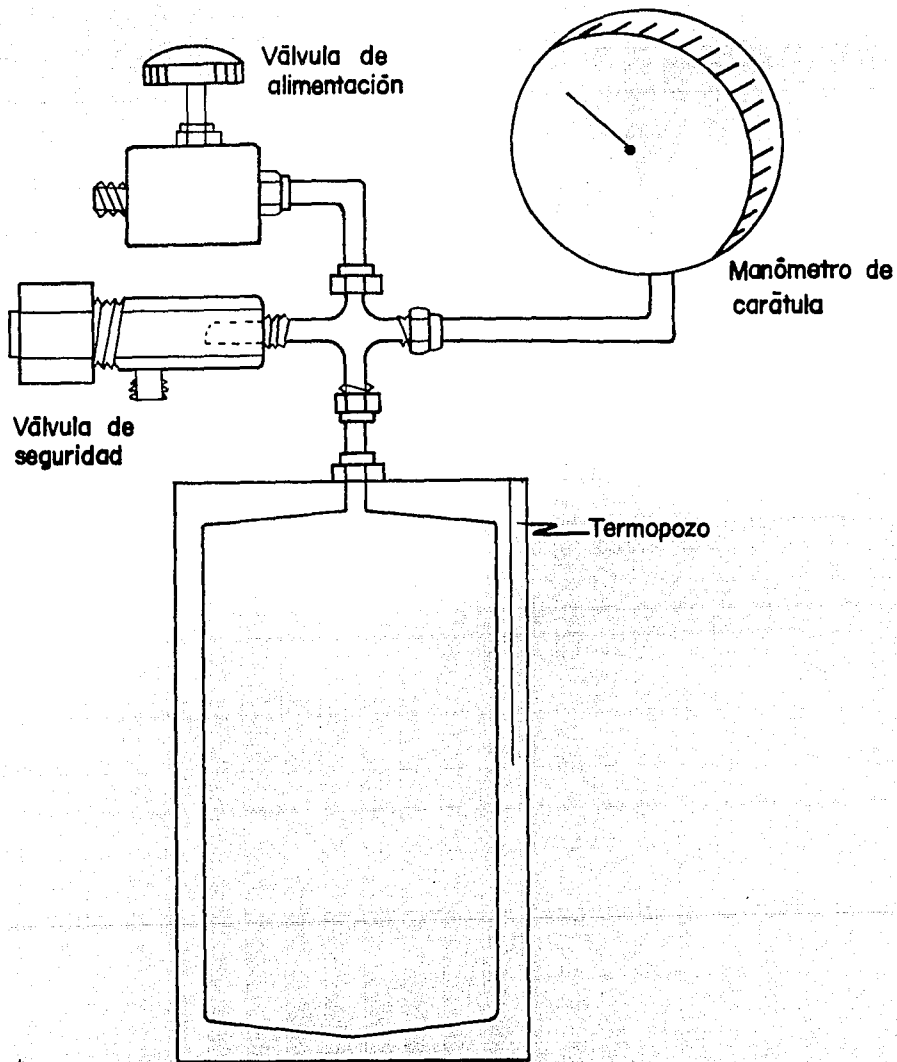


Figura 2.1.2 Diagrama esquemático del termocompresor con algunos accesorios acoplados.

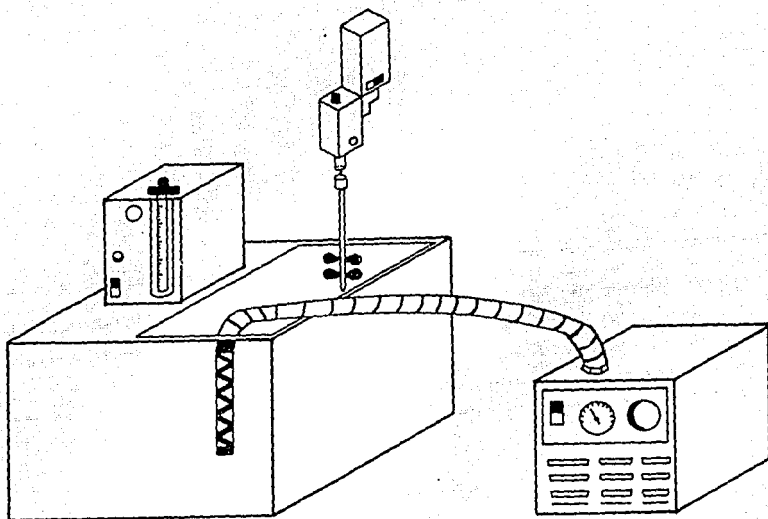


Figura 2.1.3 Arreglo del baño térmico para la celda de equilibrio.

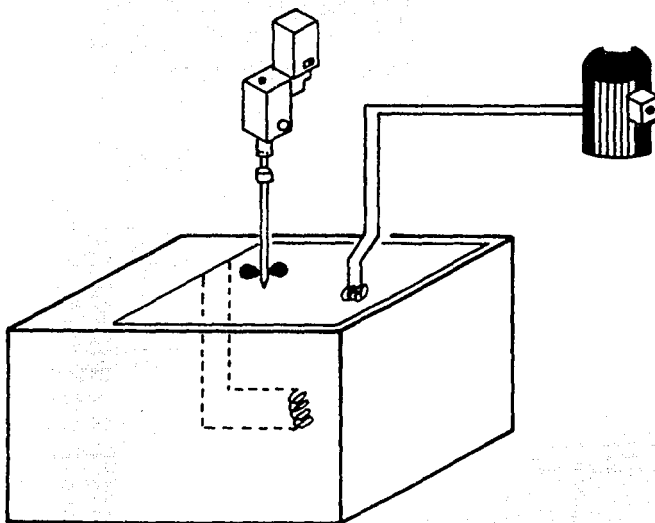


Figura 2.1.4 Arreglo del baño térmico para el termocompresor.

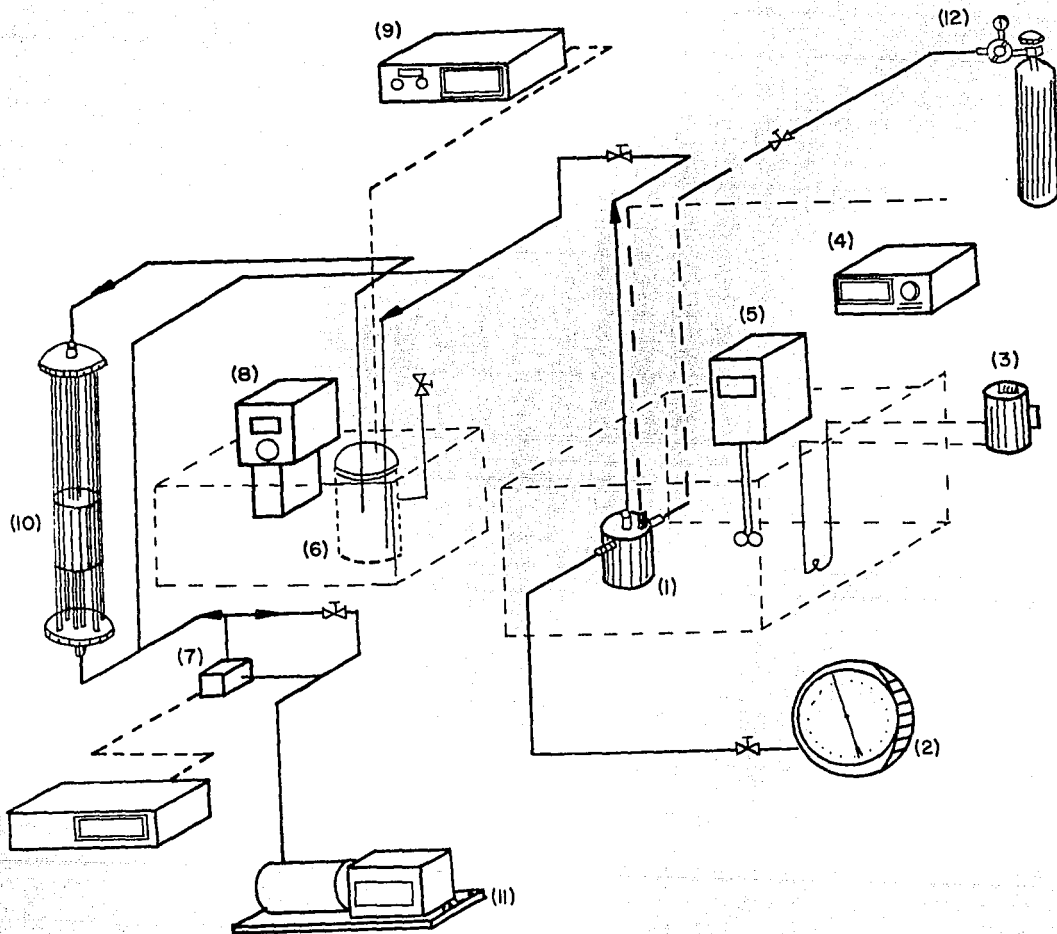


Figura 2.2.1 Diagrama esquemático del arreglo experimental empleado.

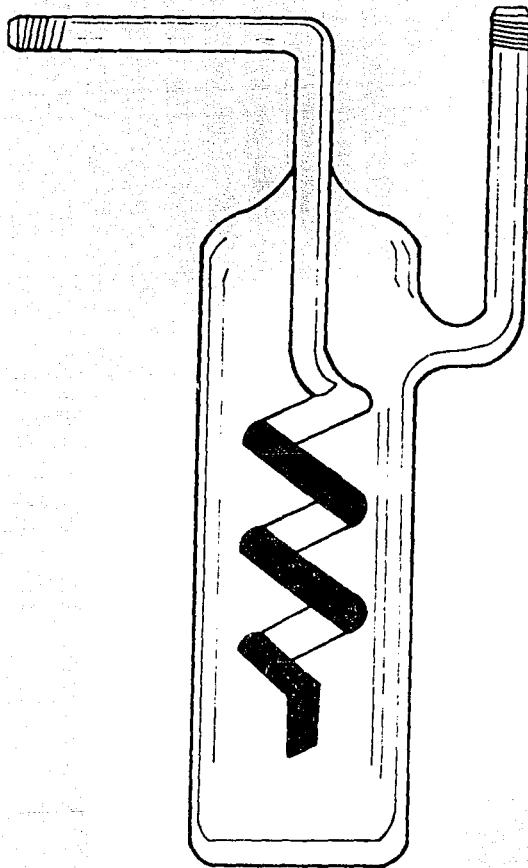


Figura 2.2.2 Celda de condensación.

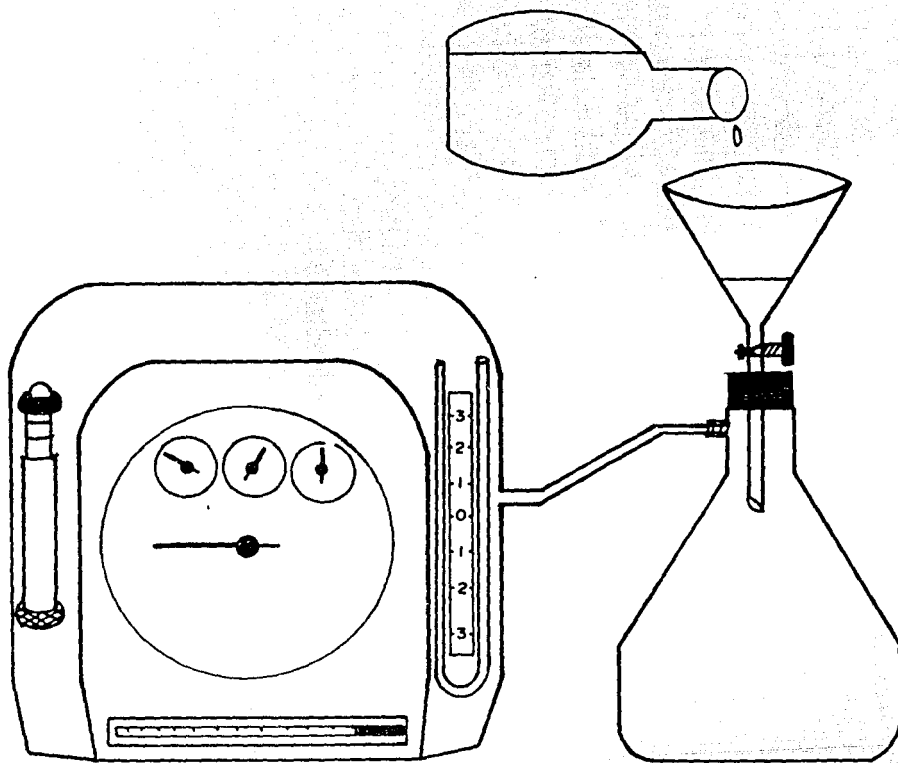


Figura 2.2.3 Arreglo experimental para la calibración del medidor de prueba húmeda.

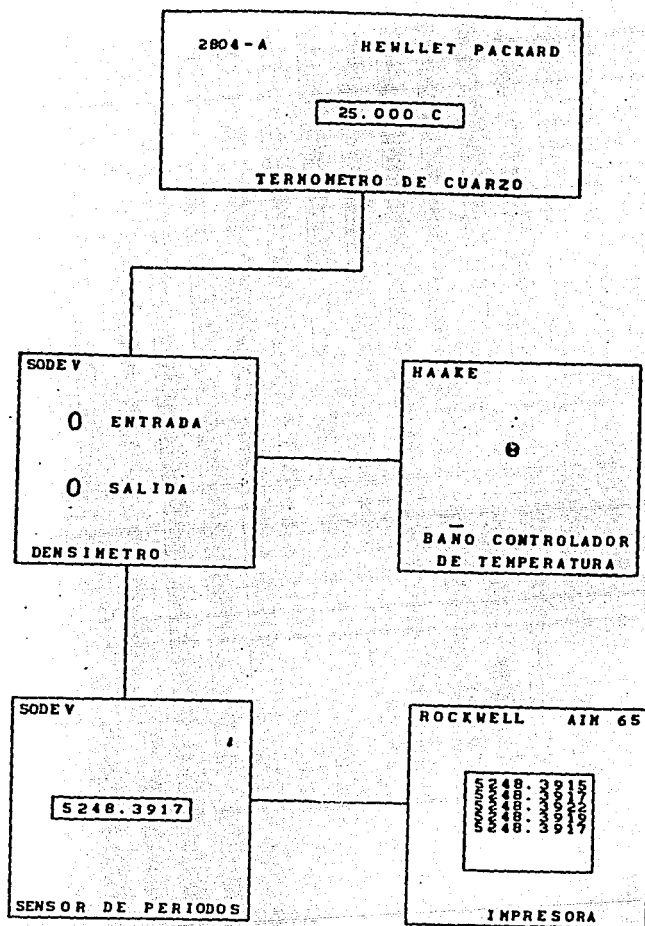


Figura 2.3.1 Arreglo experimental para la determinación de la densidad.

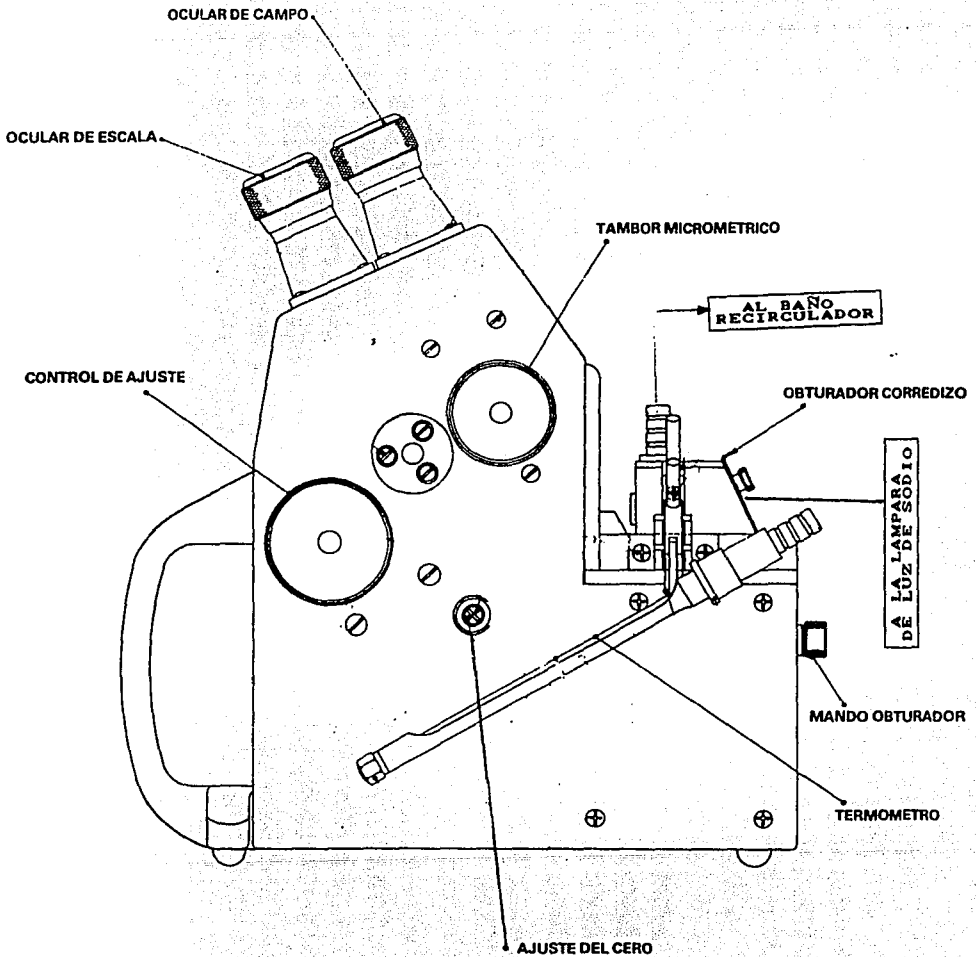


Figura 2.3.2 Arreglo experimental para medir el índice de refracción.

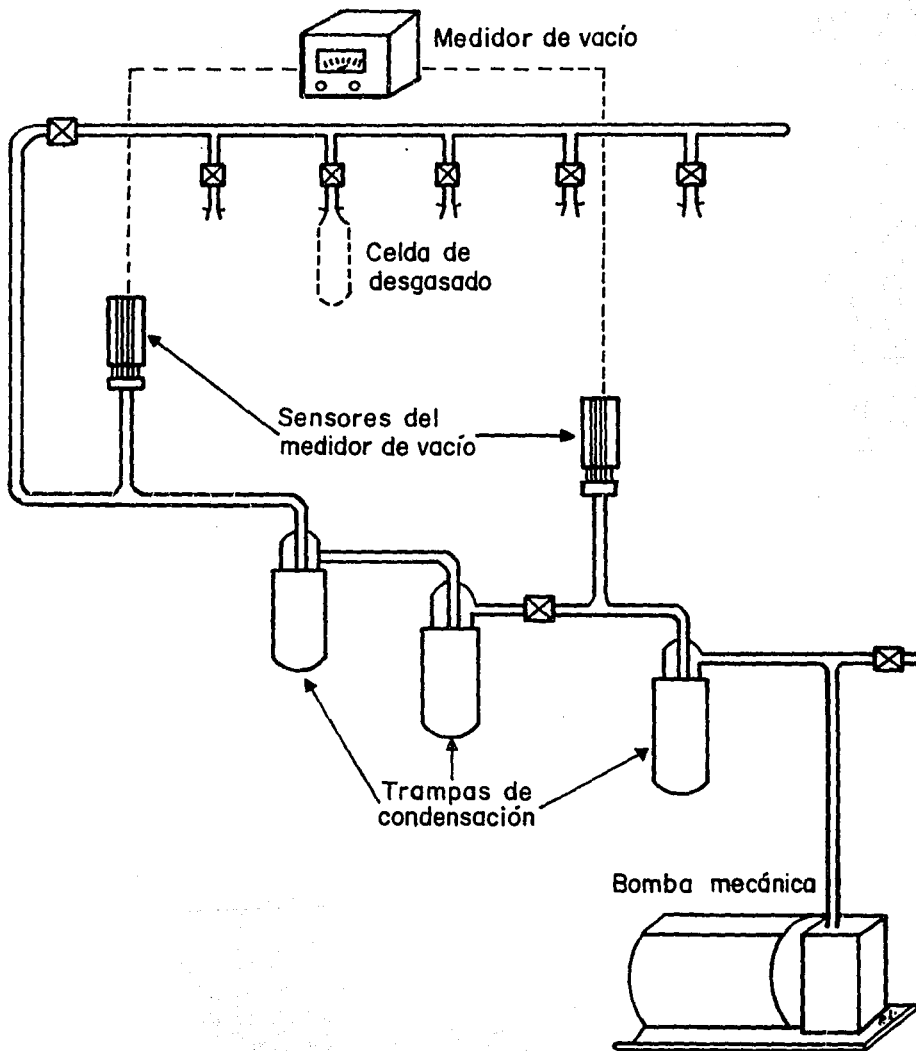


Figura 2.3.3 Esquema de la línea de desgasado con la celda acoplada.

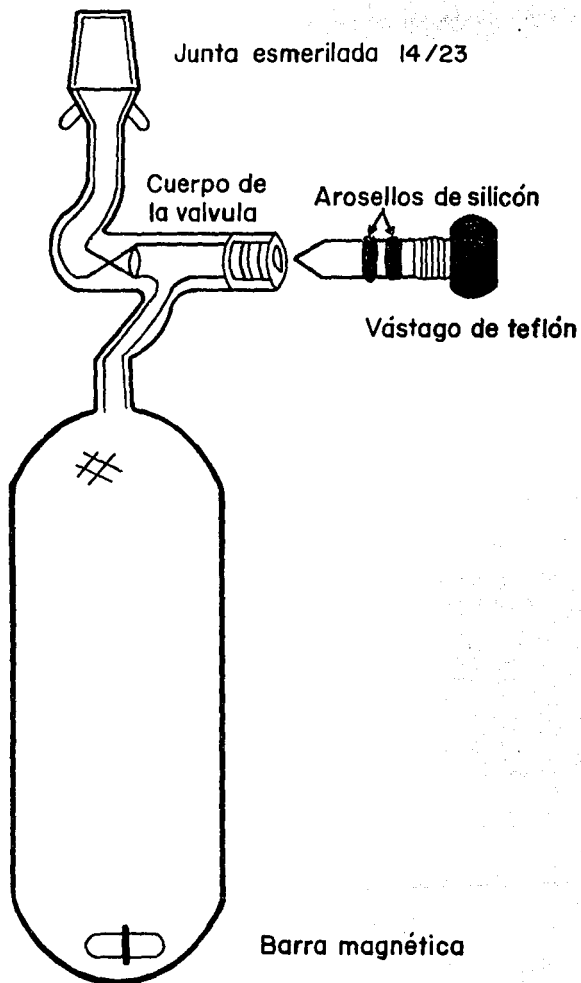


Figura 2.3.4 Celda de desgasado para los disolventes. Se muestran algunos detalles de su construcción

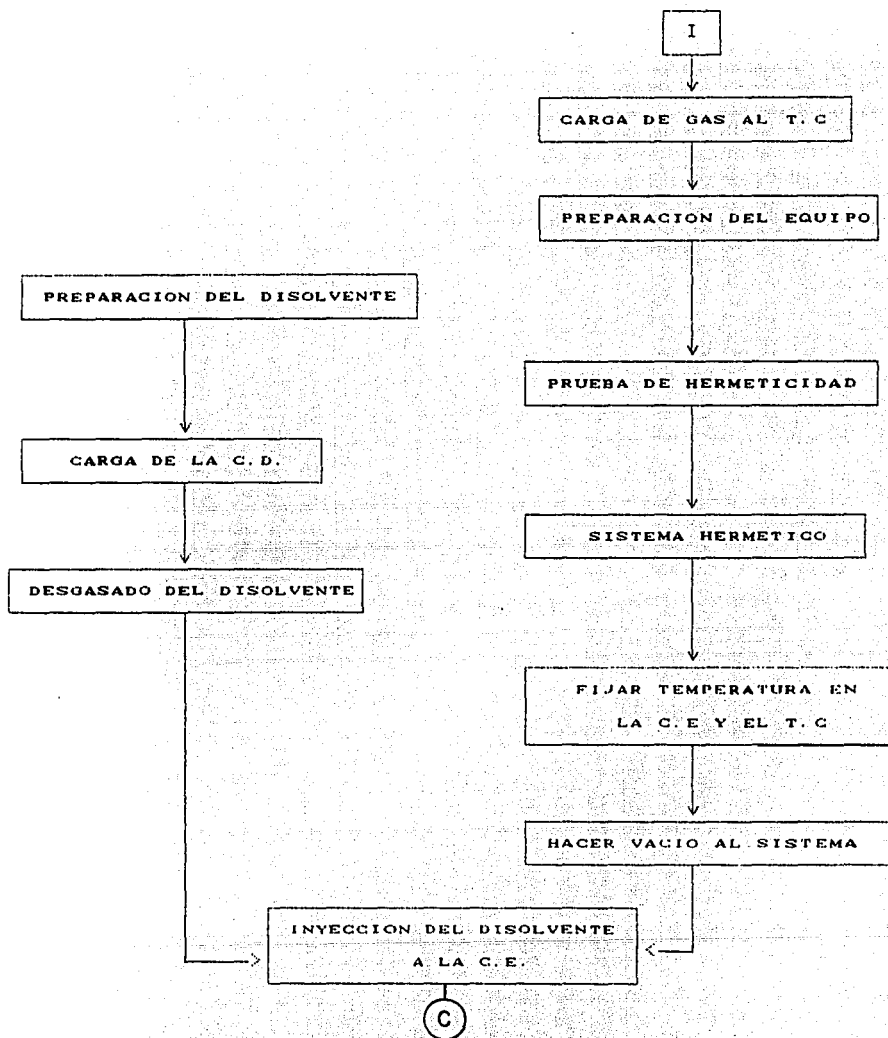
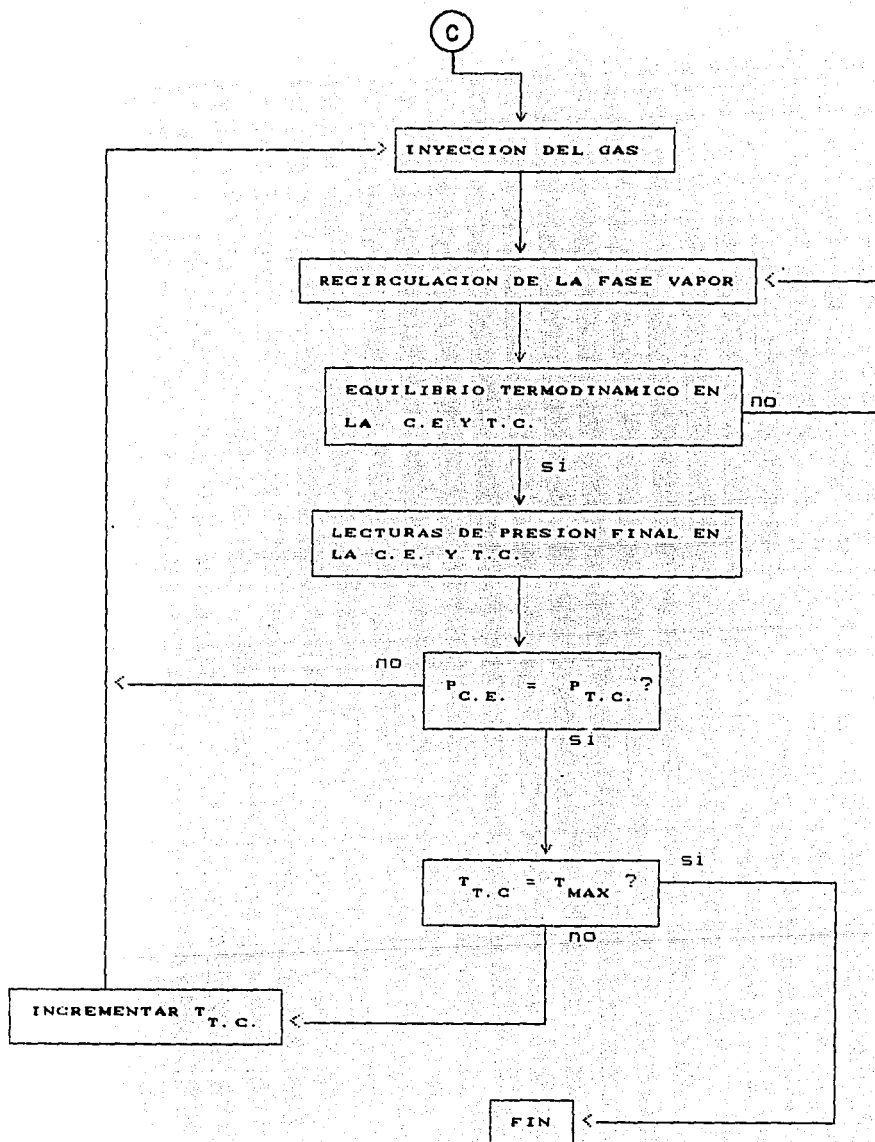


Figura 2.3.5 Diagrama de bloques que muestra la secuencia del procedimiento experimental cuando el equipo se utiliza para obtener datos PTx del equilibrio líquido-vapor.



3 REDUCCION DE DATOS

3.1 Ecuaciones de estado empleadas en la correlación y predicción

Para poder realizar el balance de materia en la fase gas, que se requiere para el cálculo de la solubilidad o composición del gas en la fase líquida, a través de propiedades PTV, como se mostrará en la sección 3.2, es necesario tener una ecuación de estado que reproduzca adecuadamente el comportamiento del CO_2 , mientras que, la predicción del comportamiento volumétrico y las propiedades termodinámicas derivadas de la ecuación de estado, tanto para sistemas con un componente, como para mezclas, son tópicos de interés permanente.

Una ecuación de estado es una función entre las variables (P,V,T) que definen un sistema termodinámico, usualmente son explícitas en presión o en volumen (Walas, 1985) y partir de estas ecuaciones de estado se pueden evaluar propiedades tan importantes como son: densidad, fugacidad, presión de vapor, etc.

Las ecuaciones de estado empleadas en este trabajo para CO_2 con los intervalos de aplicación sugeridos en la literatura [Walas, 1987], así como el método numérico empleado para el cálculo del volumen molar, se muestran en la tabla 3.1.1 y fueron:

a). Para baja presión, la del virial, explícita en la presión, truncada en su segundo término. Es una ecuación lineal en v_m y se usó en la calibración del volumen del TC, el valor del segundo coeficiente virial (B) como función de temperatura fue interpolado linealmente con datos de la literatura [Dymond and Smith, 1969].

b). A presión moderada, se utilizó la ecuación de Redlich-Kwong-Mathias [Walas, 1985] que es una ecuación cúbica en el volumen molar y fue resuelta por medio de un método numérico del tipo Cardano estabilizado [Vignes et al., 1980]. Con ella se obtuvieron excelentes resultados a presiones de 10 a 20 bar, fue

empleada al principio del trabajo para la calibración del volumen del sistema y abandonada cuando se trabajó con condiciones de temperatura y presión cercanas a la crítica y a la de saturación del gas, donde los resultados no fueron ya satisfactorios,

c). Para la presión máxima alcanzada y posteriormente para todo el intervalo estudiado se emplearon las ecuaciones expresamente desarrolladas para CO_2 , que son la de Altunin y una que incluye una corrección para la región crítica conocida como de Altunin-Gadetskii [Angus et al., 1973]. La primera de ellas es una función polinomial de 11° grado en el volumen molar, cuya forma general se muestra en la tabla 3.1.2. Es una ecuación con 1 ó 3 raíces reales y de ellas sólo 1 ó 2 tienen significado físico, como es de esperarse. El método numérico empleado fue el de Bairstow [Torres y Czitrom, 1980] y se utilizó para derivar el valor de la fracción molar del soluto (x) disuelta (como se muestra en la sección 3.2) en condiciones de temperatura y presión menores a la crítica de CO_2 . Finalmente la ecuación de estado de Altunin-Gadetskii, es un sistema de 3 ecuaciones no-lineales en las variables (r, θ, ρ) se muestra en la tabla 3.1.3, aquí (r, θ) son dos coordenadas adimensionales, del tipo polar centradas en el punto crítico y ρ la densidad molar. Algunos valores de éstos parámetros como función de temperatura se muestran en la tabla 3.1.4 y en forma gráfica en la figura 3.1.1, para condiciones infracríticas y supercríticas. El sistema de ecuaciones fue resuelto por el método de Brown [Byrne and Hall, 1973] y los valores iniciales de (r_1, θ_1, ρ_1) necesarios para el arranque del método fueron tomados de la gráfica reportada por Angus et al. [1973].

Una ecuación de estado para un componente, normalmente incluye parámetros que se deberán adecuar al tipo de molécula. La extensión de la ecuación a mezclas sin que se pierda su forma general, se hace a través de relaciones conocidas como reglas de mezclado.

Las reglas de mezclado son expresiones que relacionan los parámetros de una ecuación de estado que describe el comportamiento termodinámico de un sistema con más de un componente con los parámetros asociados a los componentes puros y con la alimentación inicial del sistema.

Las reglas de mezclado para algunas ecuaciones se proponen en forma empírica, mientras que en otros casos pueden deducirse expresiones a partir de teorías tales como: la de un fluido, aproximación de mezclas aleatorias, aproximación de mezclas conformales, etc. [Mansoori, 1985]. Cuando los datos PVT para un sistema de dos o más componentes no pueden representarse adecuadamente con las reglas de mezclado elegidas y con el fin de mejorar en lo posible esas representaciones o cuando se quiere estudiar el comportamiento íntimo de los constituyentes de la mezcla, es conveniente introducir correcciones a las reglas de mezclado por medio de parámetros ajustables llamados de interacción binaria.

Las ecuaciones de estado empleadas para correlacionar los valores experimentales $P_T x$ de los sistemas binarios estudiados en este trabajo fueron: Peng-Robinson [Walas, 1985] con las reglas de mezclado tipo van der Waals; y Han-Starling con las reglas de mezclado de Bishnoi-Robinson [Starling, 1973].

3.2. Datos del equilibrio líquido-vapor P-T-x

En éste trabajo se obtuvieron resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor de los sistemas binarios CO_2 + disolvente, expresados como la fracción molar del gas (x), en la fase líquida, como función de la presión total (P) del CO_2 a temperatura constante (T).

El método de cálculo para derivar valores de x a partir de lecturas (P, T, V, n) se basa en un balance de materia de CO_2 sobre una base molar, junto con el empleo de una ecuación de

estado [González et al., 1987] para el volumen molar ($v_m^{T,P}$) del CO_2 , a las condiciones de temperatura y presión del experimento. Con este parámetro y con el volumen del sistema (celda de equilibrio + conexiones) se puede determinar la cantidad de gas presente en la fase gas de la celda de equilibrio, por medio de la expresión

$$n = V_s / v_m^{T,P} \dots\dots\dots 3.2.1$$

Los parámetros fijos del equipo son: el volumen de la sección de almacenamiento del gas (V_A) y el de la sección de equilibrio (V_E). En la determinación de estos parámetros se asumió que el efecto de expansión del volumen por temperatura y presión es despreciable debido a las condiciones de operación y a las dimensiones del grueso de pared de las celdas, como se menciona en la sección 2.2.1.

Los datos necesarios para un sistema CO_2 + disolvente, a una temperatura constante y a una presión fija son:

- 1). La densidad del disolvente a la temperatura de operación $\rho(T)$,
- 2). La masa del disolvente en la CE, y
- 3). Los valores obtenidos durante la corrida del experimento, que son los valores iniciales y finales de la temperatura y la presión en el termocompresor, (T_A^i, P_A^i) y (T_A^f, P_A^f) , y la condición final en la celda de equilibrio (T_E^f, P_E^f) .
- 4). EL número de moles de CO_2 inyectados (n_{iny}) del termocompresor a la celda de equilibrio se calcula de manera similar a la ecuación 2.2.5.
- 5). El volumen del disolvente (V_D) en la celda de equilibrio, a la temperatura (T), será

$$V_D = m_D / \rho_D(T) \dots\dots\dots 3.2.2$$

donde m_D es la masa del disolvente y $\rho_D(T)$ es su densidad a la temperatura T.

6). El volumen ocupado por la fase vapor (V^G) en la celda de equilibrio es ahora la diferencia del volumen total del sistema de equilibrio (V_E) obtenido de la calibración y el del disolvente

$$V^G = V_E - V_D \dots\dots\dots 3.2.3$$

7). Con las condiciones de temperatura y presión del equilibrio y la ecuación de estado se puede calcular, el volumen molar de la fase vapor (v_m^G) con las suposiciones (a) el disolvente es poco volátil, lo cual significa que no está presente en esta fase y consecuentemente (b) la presión total del sistema corresponde a la presión del CO_2 .

8). Con los datos del volumen ocupado por el gas (V^G) y el volumen molar ($v_m^{P,T}$) a se calcula ahora la cantidad de CO_2 necesaria para mantener las condiciones de equilibrio, por medio de la expresión

$$n_{CO_2}^G = V^G / v_m^{P,T} \dots\dots\dots 3.2.4$$

9). Con un balance de materia sobre una base molar para el gas se determina la cantidad presente en la fase líquida, de acuerdo a

$$n_{CO_2}^L = n_{iny} - n_{CO_2}^G \dots\dots\dots 3.2.5$$

10). Finalmente la fracción molar del soluto (x^L) disuelta en la fase líquida se obtiene como

$$x_2^L = n_{CO_2}^L / (n_{CO_2}^L + m_D / PM_D) \dots\dots\dots 3.2.6$$

Tabla 3.1.1 Ecuaciones de estado empleadas para el cálculo del volumen molar de CO_2 y para la correlación de los sistemas estudiados, así como su intervalo de aplicación y método numérico para resolverlas.

Intervalo de presión / bar	Ecuación de estado	método numérico para v_m
CO_2		
0 --- 5	virial	sustitución directa
0 --- 20	Redlich-Kwong-Mathias	Cardano
0 --- 60	Altunin	Bairstow
0 --- 80	Altunin-Gadetskii	Brown
binario		
0 --- 100	Peng-Robinson	Newton-Raphson y / o
0 --- 100	Han-Starling	aproximaciones sucesivas

v_H volumen molar de CO_2 / cm^3 / mol

Tabla 3.1.2 Ecuación de estado de Altunin para CO₂ empleada para el cálculo del volumen molar.

$$Z = 1 + \omega \sum_{i=0}^9 \sum_{j=0}^4 B_{i,j} (1 - \tau)^j (\omega - 1)^i$$

donde

- $Z = P_A / \rho RT$, coeficiente de compresibilidad, adimensional
 P_A presión absoluta del sistema / bar
 T temperatura absoluta del sistema / K
 $T_c = 304.2$ K, temperatura crítica
 $\tau = T_c / T$ inverso de la temperatura reducida, adimensional
 ρ densidad del gas a T,P / g cm⁻³
 $\rho_c = 0.468$ g cm⁻³ densidad crítica
 $\omega = \rho / \rho_c$ densidad reducida, adimensional
 $\rho_m = \rho / 44.009$ / mol cm⁻³ densidad molar
 $v_m = 1 / \rho_m$ cm³ mol⁻¹ volumen molar
 $B_{i,j}$ parámetros de la ecuación
 R constante universal de los gases / Joule / mol K

Tabla 3.1.3 Ecuación de estado de Altunin-Gadetskii que incluye una corrección a la ecuación de Altunin para la región crítica.

$$F_1(r, \Theta) = \Delta T = (T - T_c) / T_c = r (1. - 1.4402 \Theta^2)$$

$$F_2(r, \Theta) = \Delta \rho = (\rho - \rho_c) / \rho_c = 1.4918 \Theta r^{0.347}$$

$$F_3(r, \Theta, T) = \Delta p = (P_s - P_c) / P_c = r^{1.935} [36.9889 - 82.0793 \Theta^2 + 56.6605 \Theta^4 c | 1. - 1.4402 \Theta^2 |^{1.935}] + 6.98 \Delta T + 28.3616 \Theta r^{1.5879} (1. - \Theta^2)$$

$$\text{con } c = \begin{cases} 240.435 & \text{si } T > T_c \\ -58.383 & \text{si } T \leq T_c \end{cases}$$

$$A = \{ 1. - \exp (- [0.01 / r]^{1.5}) \}$$

$$B = \{ 1. - \exp (- [0.05 r]^3) \}$$

$$f(r) = 1. - A B$$

$$P = f(r) P_A + (1. - f(r)) P_S$$

donde:

$f(r)$ es una función de corrección

P_A presión calculada con la ecuación de Altunin

P_S presión de escalamiento en la región crítica

r, Θ coordenadas adimensionales, tipo polar, centradas en el punto crítico.

Tabla 3.1.4 Valores iniciales para los parámetros (r, θ, ρ) , empleados en la ecuación de estado de Altunin-Gadetskii como función de la temperatura.

T / K	$\pm \theta$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	
		IC	SC
$r = 0.10$			
332.88	0.20	0.405	0.531
313.16	0.70	0.248	0.688
306.59	0.80	0.217	0.719
290.14	0.90	0.185	0.751
$r = 0.20$			
333.51	0.60	0.228	0.708
322.12	0.70	0.188	0.749
308.97	0.80	0.148	0.788
294.08	0.90	0.109	0.827
$r = 0.30$			
340.02	0.70	0.112	0.824
313.73	0.80	0.062	0.874
283.94	1.00	0.040	0.976

(+) para condiciones infracríticas (IC) y (-) para supercríticas (SC). $T_c = 303.21 \text{ K}$, $\rho_c = 0.466 \text{ g / cm}^{-3}$

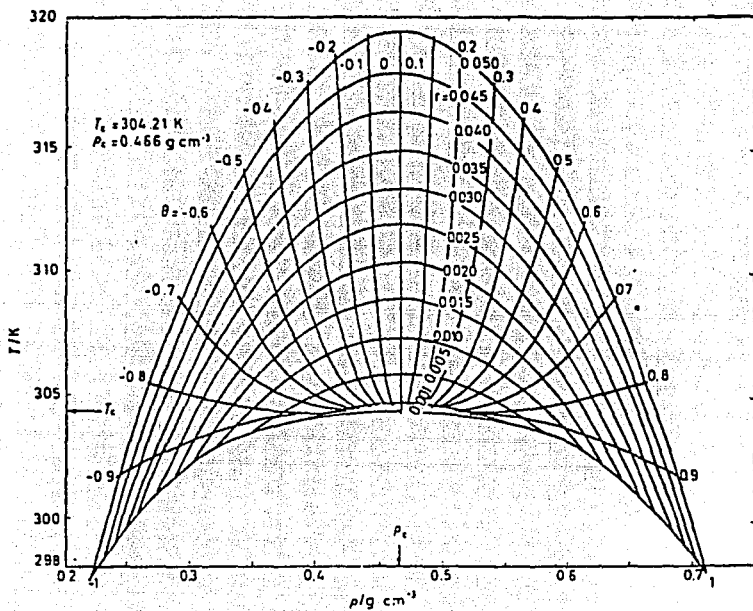


Figura 3.1.1 Gráfica de los parámetros (r, θ, ρ) como función de temperatura [Angus et al., 1973].

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Sistema de prueba CO_2 + n-Hexadecano a 308.15 y 313.15 K.

La tabla 4.1.1 muestra los valores experimentales PTx del equilibrio líquido-vapor obtenidos en este trabajo para el sistema binario de prueba CO_2 + n- C_{16} a 308.15 y 313.15 K. El intervalo de presión estudiado fue de 7.01 a 43.04 bar para la primera isoterma y de 24.62 a 73.79 bar para la segunda, esta última incluye el punto crítico del gas. Puede observarse de la tabla 4.1.1 que los valores de la presión en ambos juegos de datos no son los mismos, debido a la técnica experimental empleada.

El comportamiento de los datos PTx del sistema de prueba se muestra gráficamente en las figuras 4.1.1. y 4.1.2, se observa que los valores de la fracción molar del CO_2 disuelta en la fase líquida son del mismo orden de magnitud para ambas isotermas.

En las figuras 4.1.1 y 4.1.2, mencionadas anteriormente se observa además la comparación entre los valores reportados en la literatura [Cheroasombut-Amon et al., 1986] y los que se obtuvieron en este trabajo, la concordancia entre ambos juegos de datos es satisfactoria. En la tabla 4.1.3 y en la gráfica de la figura 4.1.4 se muestran las desviaciones de la fracción molar de CO_2 en la fase líquida en función de la presión total del sistema. En ambas isotermas se observa que la mayor parte de los puntos están dentro de una banda de ± 0.03 en fracción molar, para el intervalo estudiado, lo que concuerda satisfactoriamente con el error experimental calculado en el apéndice A.

De acuerdo a los resultados obtenidos para el sistema de prueba concluimos que tanto la técnica experimental como el método de cálculo son satisfactorios para la meta que se pretende.

Otras observaciones que se obtienen de este sistema de prueba son: presenta un comportamiento regular, en función de que un incremento en la presión del sistema produce un aumento en la

cantidad de gas disuelto en la fase líquida, esto puede explicarse como un mejor empaquetamiento de las moléculas que forman el sistema. Mientras que con un incremento en la temperatura se observa lo contrario, es decir la cantidad de CO_2 disuelta disminuye, que se puede atribuir a un incremento en la energía cinética de las moléculas del sistema, con lo cual las interacciones aumentan. Si se compara este sistema de prueba, con el sistema CO_2 + n-pentano a una temperatura que no es muy diferente a las reportadas en este trabajo y que es de 311 K [Hazshe-Cheng et al., 1989] cuyos valores se presentan en la tabla 4.1.2 y gráficamente en la figura 4.1.3, debido a los grandes valores de la fracción molar disuelta se infiere que hay una repulsión física débil entre la molécula del CO_2 (que es el componente común) y la cadena del alcano.

4.2 Sistema CO_2 + cis-Decalina a 303.15, 313.15 y 333.15 K.

La tabla 4.2.1 muestra los valores experimentales PTx del equilibrio líquido -vapor para el sistema binario CO_2 + CD a 303.15, 313.15 y 333.15 K. Los intervalos en presión estudiados son 7.61 a 54.48 bar para la primera isotérma, de 15.86 a 78.82 bar para la segunda y de 17.79 a 89.64 bar para la tercera. Se observa de los valores de la tabla 4.2.1, que las dos últimas isoterms acotan el punto crítico del CO_2 (304.3 K, 72 bar). Como en el caso del sistema de prueba los valores de la presión no son los mismos debido a la técnica experimental.

El comportamiento de los datos PTx de éste se muestra gráficamente en la figura 4.2.1, se observa que los valores de la fracción molar CO_2 en la fase líquida son básicamente del mismo orden de magnitud para una presión fija en cada una de las isoterms reportadas.

Los resultados obtenidos presentan un comportamiento regular

como se mencionó anteriormente para el sistema de prueba.

4.3 Sistema CO_2 + 1-Metilnaftaleno a 293.15, 313.15 y 333.15 K.

La tabla 4.3.1 muestra los valores experimentales P_{Tx} del equilibrio líquido-vapor para el sistema binario CO_2 + 1MNF a 293.15, 313.15 y 333.15 K. Los intervalos de presión estudiados son de 16.59 a 50.10 bar para la primera isoterma, de 20.50 a 85.60 bar para la segunda y de 9.99 a 88.15 bar para la tercera. Las observaciones sobre las condiciones experimentales y el comportamiento del sistema son semejantes a las del sistema con cis-Decalina.

4.4 Sistema CO_2 + Tetralina a 293.15, 313.15 y 333.15 K.

La tabla 4.4.1 muestra los valores experimentales P_{Tx} del equilibrio líquido-vapor para el sistema binario CO_2 + TL a 293.15, 313.15 y 333.15 K. Los intervalos de presión estudiados son de 9.61 a 41.73 bar para la primera isoterma, de 16.92 a 75.98 bar para la segunda y de 14.03 a 75.95 bar para la tercera. Las observaciones sobre las condiciones experimentales y el comportamiento del sistema son semejantes a las del sistema con cis-Decalina.

4.5 Resultados preliminares para la extracción de solutos líquidos.

Como se mencionó en la sección 2.3.4 el dispositivo experimental desarrollado en este trabajo puede también emplearse para obtener datos P_{Ty} del equilibrio líquido-vapor cuando se muestrea esta fase. Los primeros resultados preliminares obtenidos

por medio de esta técnica corresponden al sistema de prueba $\text{CO}_2 + \text{n-C}_5$ a 310 K, el cual está reportado en la literatura.

En la tabla 4.1.5 se presentan los valores $P_T y$ obtenidos en este trabajo, tanto para CO_2 como para n-C_5 , en función de la presión a temperatura constante, junto con ello se presentan también los valores reportados en la literatura [Chien-Peng and Paulaitis, 1981] y de ellos puede observarse que hay una buena concordancia, siendo las diferencias de 0.02 en promedio, que concuerda con el error experimental esperado.

Estos resultados permitirán ampliar este estudio posteriormente.

Tabla 4.1.1 Resultados experimentales y de la literatura, del equilibrio líquido-vapor PTx, del sistema binario CO₂ + n-Hexadecano a temperaturas constantes de 308.15 y 313.15 K, y diferentes presiones totales.

P / bar	$x_{CO_2}^L$	
	exp.	lit.
T = 308.15 K		
7.01	0.139	0.109
15.64	0.225	0.190
24.91	0.291	0.260
33.91	0.374	0.361
41.87	0.457	0.436
43.04	0.448	0.447
T = 313.15 K		
24.62	0.296	0.272
44.51	0.431	0.456
66.59	0.602	0.630
70.85	0.645	0.658
73.71	0.667	0.680
73.95	0.653	0.682
73.79	0.657	0.681

lit. Charoensombut-Amon et.al., 1986, exp. este trabajo

Tabla 4.1.2 Valores reportados del equilibrio líquido-vapor PTxy, del sistema binario CO₂ + n-pentano a temperatura constante de 311.59 K y diferentes presiones totales.

P / bar	CO ₂	
	x ^L	y ^V
4.10	0.0370	0.7458
8.41	0.0790	0.8647
13.65	0.1297	0.9119
20.68	0.2135	0.9372
28.13	0.3123	0.9495
35.03	0.3910	0.9557
41.92	0.4871	0.9602

Con el parámetro de interacción binario $K_{1,2} = 0.122$, en la ecuación de estado de Peng-Robinson, para el sistema bajo observación.

Tabla 4.1.3 Diferencia entre datos experimentales y de la literatura de la fracción molar del gas disuelto en la fase líquida del sistema binario CO₂ + n-Hexadecano.

P / bar	Δx	P / bar	Δx
T = 308.15 K		T = 313.15 K	
7.01	0.020	24.40	0.023
15.64	0.035	44.50	0.035
24.41	0.031	46.00	0.022
33.91	0.013	66.40	0.030
41.87	0.021	71.00	0.010
43.04	0.001	73.50	0.018
		74.05	0.021

$$\Delta x = |x_{\text{exp.}} - x_{\text{lit.}}|$$

Tabla 4.2.1 Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor PTx, del sistema binario CO₂ + cis-Decalina a temperaturas constantes de 303.15, 313.15 y 333.15 K y diferentes presiones totales.

P / bar	$x_{CO_2}^L$
T = 303.15 K	
9.61	0.100
20.19	0.146
27.36	0.224
37.25	0.313
47.76	0.385
51.98	0.473
54.68	0.475
T = 313.15 K	
15.86	0.096
43.14	0.282
60.90	0.401
66.68	0.503
78.82	0.545
T = 333.15 K	
17.69	0.049
30.17	0.155
60.54	0.369
79.08	0.510
89.64	0.688

$x_{CO_2}^L$ fracción molar del CO₂ en el líquido

Tabla 4.3.1 Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor PTx, del sistema binario CO₂ + 1-Metilnaftaleno a temperaturas constantes de 293.15, 313.15 y 333.15 K y diferentes presiones totales.

P / bar	$x_{CO_2}^L$
T = 293.15 K	
16.59	0.106
27.49	0.192
49.00	0.348
50.10	0.357
T = 313.15 K	
20.50	0.062
33.00	0.191
52.40	0.253
61.32	0.355
64.54	0.408
74.97	0.519
80.44	0.599
85.60	0.608
T = 333.15 K	
9.99	0.023
28.96	0.136
37.99	0.225
43.05	0.226
52.64	0.297
66.61	0.320
88.15	0.575

$x_{CO_2}^L$ fracción molar del CO₂ en el líquido

Tabla 4.4.1 Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor PTx, del sistema binario CO₂ + Tetralina a temperaturas constantes de 293.15, 313.15 y 333.15 K y diferentes presiones totales.

T = 293.15 K

9.61	0.053
18.54	0.101
29.43	0.184
38.26	0.207
40.39	0.208
41.73	0.243

T = 313.15 K

16.92	0.051
26.11	0.100
37.60	0.131
45.74	0.171
53.78	0.195
60.61	0.223
69.30	0.256
75.98	0.253

T = 333.15 K

14.03	0.055
28.17	0.080
37.81	0.096
45.94	0.142
52.57	0.144
75.95	0.253

$x_{CO_2}^L$ fracción molar del CO₂ en el líquido

Tabla 4.5.1 resultados experimentales obtenidos para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_5$ a 310 K, cuando el dispositivo experimental se opera en forma de flujo.

T / K	P / bar	Y_{CO_2} (lit.)	Y_{nc_5} (lit.)
310.1	20.4	0.916 (0.938)	0.084 (0.062)
310.5	25.5	0.954 (0.945)	0.046 (0.054)
310.2	11.3	0.845 (0.887)	0.155 (0.113)

* Este trabajo; lit Chien-Peng and Paulaitis; Y fracción molar de la fase vapor.

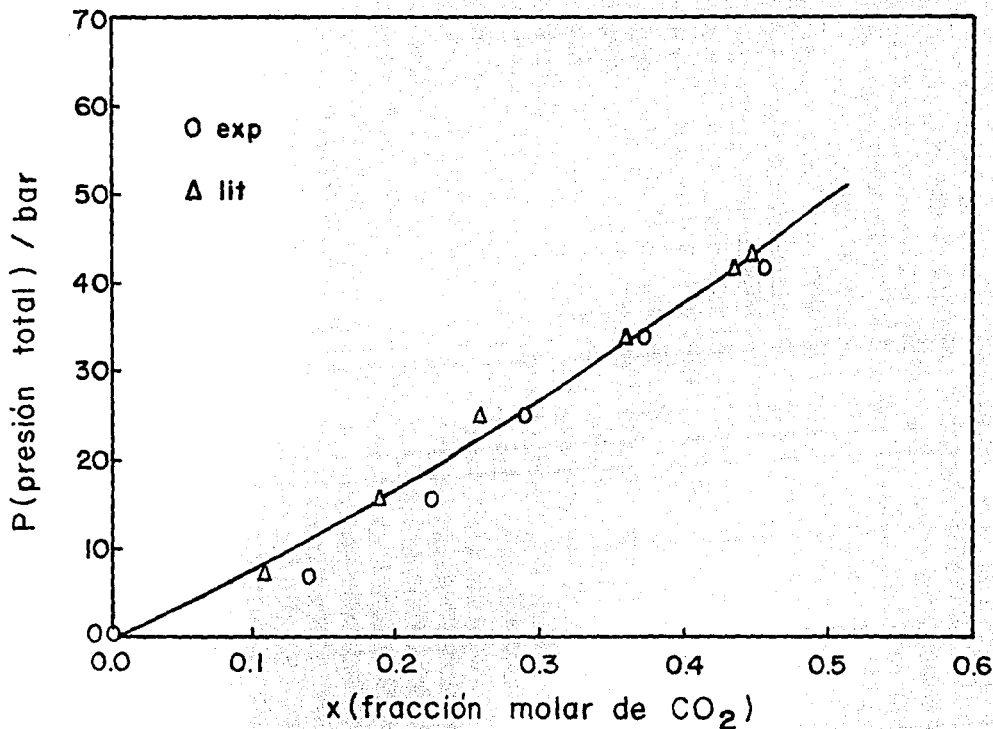


Figura 4.1.1 Comparación de valores experimentales del equilibrio líquido-vapor de este trabajo y de la literatura [Charoesombut-Amon et al., 1989] para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{16}$ a 308.15 K. La línea continua es un ajuste gráfico.

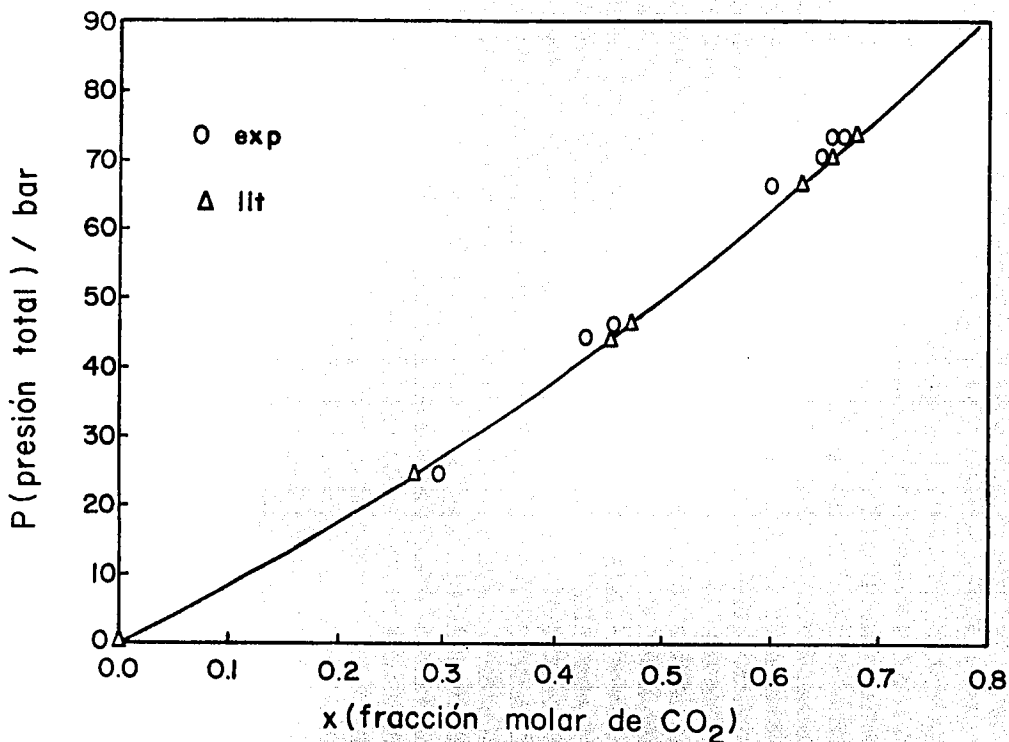


Figura 4.1.2 Comparación de valores experimentales del equilibrio líquido-vapor de este trabajo y de la literatura [Charoesombut-Amon et al., 1989] para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{16}$ a 313.15 K. La línea continua es un ajuste gráfico.

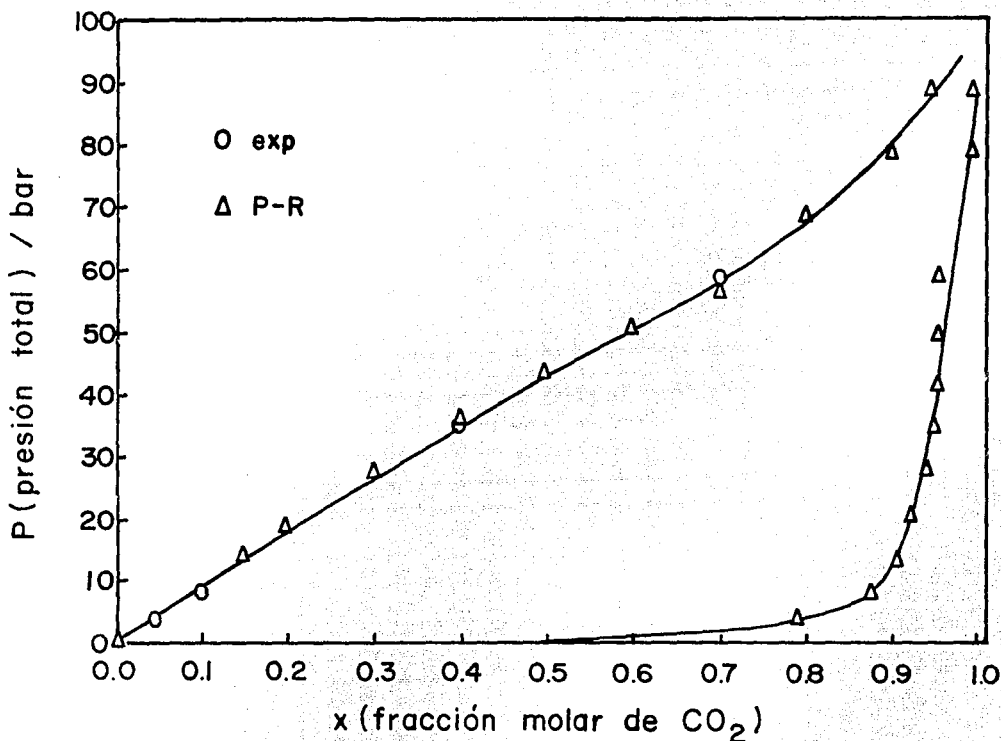


Figura 4.1.3 Valores experimentales, P_{Txy} , de la literatura [Chien-Ping and Paulaitis; 1986] del equilibrio líquido-vapor para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_5$ a 311.59 K. La curva es un ajuste de los datos con la ecuación de estado Peng-Robinson.

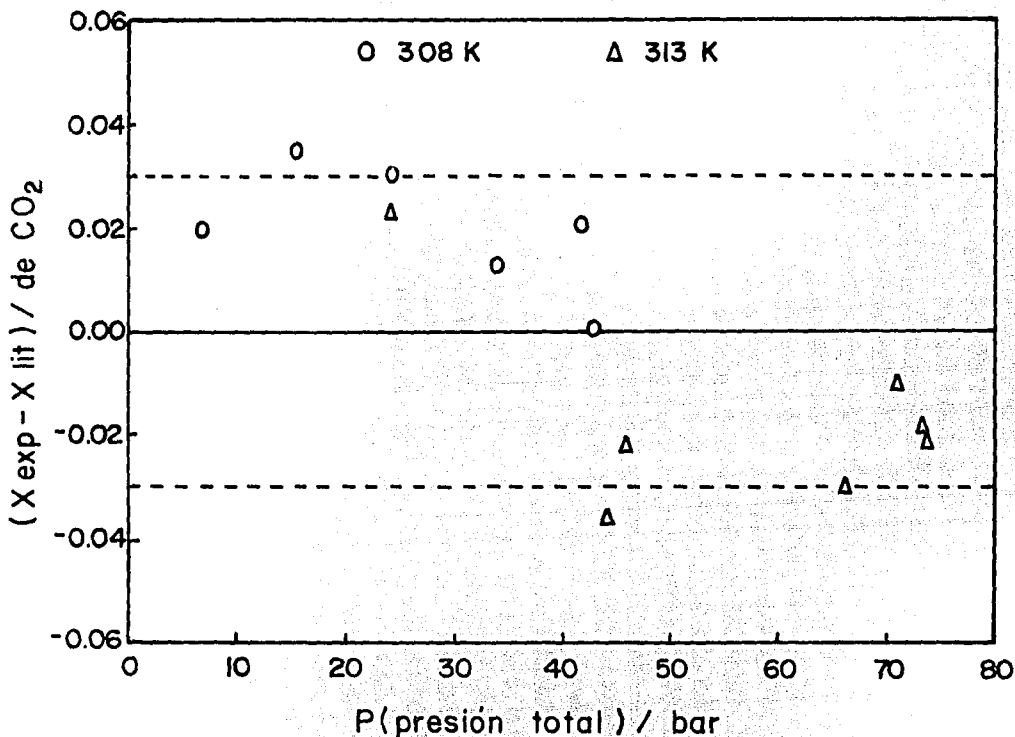


Figura 4.1.4 Desviación de datos experimentales obtenidos en este trabajo con respecto a valores de la literatura del equilibrio líquido-vapor para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{16}$.

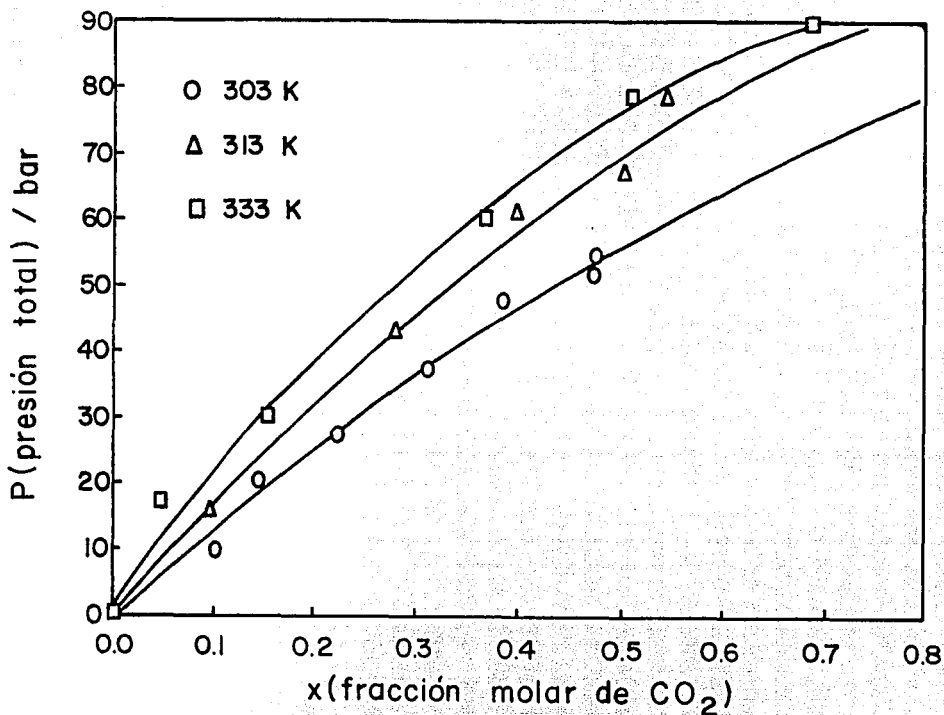


Figura 4.2.1 Valores experimentales PTx del equilibrio líquido-vapor obtenidos en este trabajo para el sistema CO₂ + CD a las temperaturas indicadas. Las líneas representan ajustes gráficos.

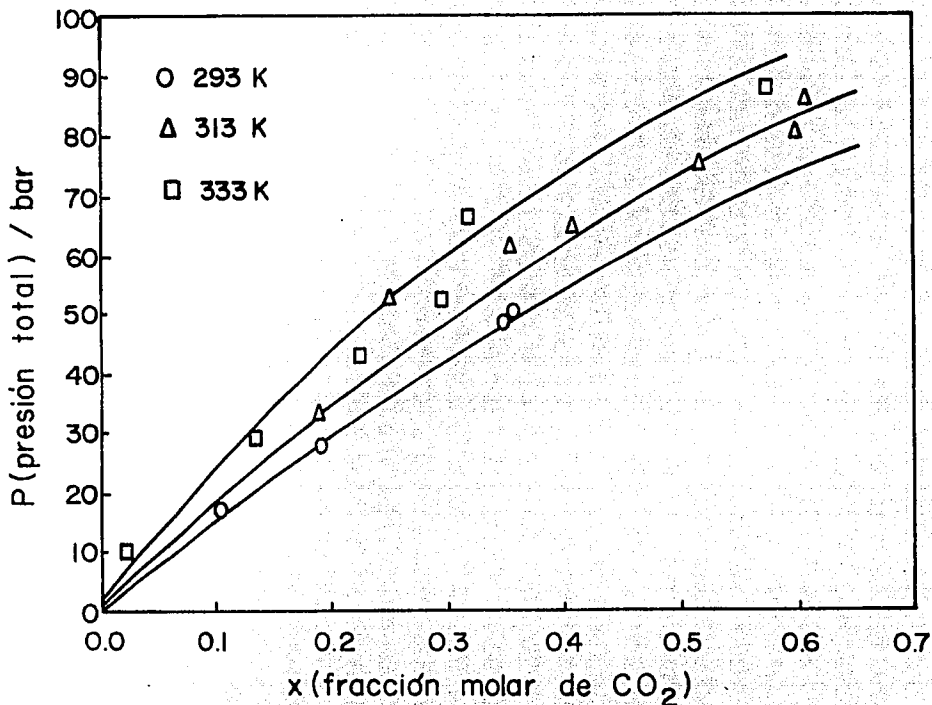


Figura 4.3.1 Valores experimentales PTx del equilibrio líquido-vapor obtenidos en este trabajo para el sistema CO₂+1MNF a las temperaturas indicadas. Las líneas representan ajustes gráficos.

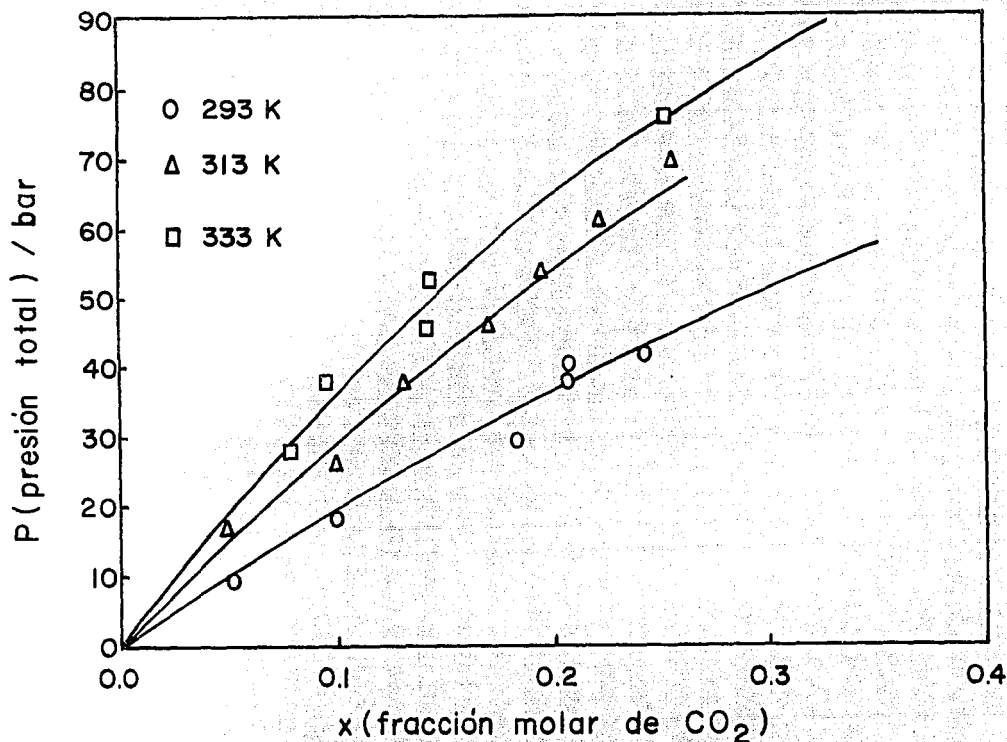


Figura 4.4.1 Valores experimentales PTx del equilibrio líquido-vapor obtenidos en este trabajo para el sistema CO₂+ TL a las temperaturas indicadas. Las líneas representan ajustes gráficos.

5 CORRELACION Y PREDICCIÓN CON ECUACIONES DE ESTADO

La correlación y predicción del comportamiento volumétrico y de propiedades derivadas para sistemas con componentes puros o con mezclas en fase fluida, son tópicos de interés permanente en Termodinámica, ya que se relacionan directamente con los procesos de separación.

Una ecuación de estado, es una relación entre las variables (P,V,T) que definen un sistema termodinámico, usualmente las ecuaciones son explícitas en presión o en volumen (Walas, 1985) y a partir de estas ecuaciones de estado se pueden evaluar propiedades tan importantes como: la densidad y la fugacidad de cada una de las fases en equilibrio, la presión de vapor, etc.

Una ecuación de estado para un componente puro, normalmente incluye constantes o parámetros que se deberán adecuar al tipo de molécula, la extensión de la ecuación, a mezclas sin que se pierda su forma general, se hace a través de relaciones conocidas como reglas de mezclado.

Las reglas de mezclado son expresiones que relacionan los parámetros de una ecuación de estado que describe el comportamiento termodinámico de un sistema con más de un componente con los parámetros asociados a los componentes puros, estas expresiones dependen además, de la alimentación del sistema.

Las reglas de mezclado para algunas ecuaciones de estado se proponen en forma empírica, mientras que en otros casos pueden deducirse expresiones a partir de teorías tales como: la de un fluido, aproximación de mezcla aleatoria, aproximación de soluciones conformales, etc. [Mansori, 1985]. Cuando los resultados de datos PVT de mezclas no pueden representarse adecuadamente con las reglas de mezclado elegidas y con el fin de mejorar en lo posible la representación de los sistemas, es conveniente introducir en las reglas de combinatoriales parámetros

$C_{i,j}$, ó $D_{i,j}$, llamados de interacción binaria.

5.1 Parámetros de interacción binaria.

Un programa de cómputo desarrollado en el Instituto Mexicano del Petróleo fue usado para ajustar los parámetros de interacción binaria óptimos para las reglas de mezclado usadas con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Han-Starling, a partir de la información experimental reportada en el Capítulo anterior.

El programa de cómputo tiene implementada como función objetivo la minimización de 100-veces la raíz cuadrada del promedio del cuadrado de las diferencias relativas de la presión calculada con la ecuación de estado y la presión experimental, como se describe en la ecuación 5.1.1. Los volúmenes molares de la fases líquida y vapor son calculados con el método de Cardan para la ecuación de estado de Peng-Robinson, mientras que la ecuación de Han-Starling usa el método de Newton-Raphson de mínimas variables. El criterio de convergencia para la función objetivo fue establecido en 10^{-4} .

Los valores críticos P^c , T^c y v^c , así como el factor acéntrico ω , de cada uno de los componentes puros necesarios para el cálculo de los parámetros en cada una de las ecuaciones de estado se presentan en la tabla 5.1.1 [Reid et al., 1987; Angus et al., 1973, y Dreisbach, 1959], el volumen molar crítico para cis-Decalina no se encontró reportado y fue calculado por medio de la relación de Joback [Reid et al., 1987] que es del tipo de contribución de grupos, así mismo para probar la bondad de esta relación se determinó este parámetro para CO_2 y $n\text{-C}_{16}$. Los valores obtenidos muestran una buena concordancia como se observa en la tabla 5.1.1, las desviaciones relativas promedio son del 2 %.

Con el fin de probar el programa de cómputo, inicialmente se ajustaron los parámetros de interacción binaria

para algunos de los sistemas utilizando datos experimentales del equilibrio líquido-vapor con ambas ecuaciones de estado y que se encontraran reportados en la literatura y que además tuvieran alguna semejanza con los sistemas estudiados.

Los sistemas escogidos fueron: para la ecuación de estado de Peng-Robinson: $\text{CO}_2 + n\text{-C}_5$ a 311 K [Chieng and Paulaitis, 1981], $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{16}$ a 313.15 K [Charosembut-Amon et al., 1987] y $\text{CO}_2 + \text{trans-Decalina}$ a 348.2, 373.2 y 423.2 K [Mc Ray et al., 1986], mientras que para la ecuación de Han-Starling fue $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{16}$ a 313.15 [Han and Starling, 1987].

En la tabla 5.1.2 se presentan los resultados obtenidos para los parámetros de interacción binaria, ajustados con la ecuación de estado de Peng-Robinson, la comparación es excelente. Las diferencias que se obtienen son del orden del 1 %. Con este antecedente el programa de cómputo fue usado sin modificación.

La tabla 5.1.3 muestra los valores de los parámetros de interacción binaria óptimos con la ecuación de estado de Peng-Robinson, con las reglas de mezclado tipo van der Waals con uno y dos parámetros descritas en la sección 3.1, junto con los valores de la función objetivo definida como

$$\% \text{ error (P)} = 100 \min \left(\frac{1}{n} \sum \left[\left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \right]^{1/2} \right)$$

.....5.1.1

donde P_{exp} es la presión experimental y P_{cal} es la presión calculada con la ecuación de estado, para los sistemas que se reportan. En las figuras 5.1.1-5.1.9 se presentan en forma gráfica los valores P_{Tx} obtenidos con ambas ecuaciones de estado, en el intervalo de composición, hasta donde fue posible extrapolar congruentemente, junto con los valores experimentales.

Como se observa de la tabla 5.1.3, los valores de la

función objetivo son en todos los casos del mismo orden de magnitud, es decir el uso de dos parámetros de interacción en las reglas de mezclado no mejora notablemente el ajuste y en promedio estas diferencias son del 8.8 %.

Para las reglas de mezclado con un parámetro de interacción, se encontró en todos los casos un valor positivo, con excepción del sistema CO_2 + 1-Metilnaftaleno a 333.15 K, pero de acuerdo a la versatilidad del programa de cómputo se le asignó el valor simétrico del parámetro y se encontró que la función objetivo no cambia apreciablemente, así que esta diferencia puede deberse a los valores iniciales asignados al parámetro; no sucede lo mismo para el caso en que las reglas de mezclado contienen dos parámetros ajustables.

El parámetro de interacción, introducido en las reglas de mezclado fue originalmente propuesto como independiente de la temperatura y composición. Como se observa de la tabla 5.1.3 ésto no sucede para los sistemas estudiados en este trabajo, aunque esta dependencia es ligera ($0.001 / \text{K}$ como se puede determinar para el sistema con cis-Decalina). Debido a que no se encontró una dependencia del parámetro de interacción con temperatura que pudiera extrapolar satisfactoriamente otras isoterms se optó por tomar un promedio como lo proponen algunos autores [Mc Ray et al., 1986] y con éste valor del parámetro de interacción tratar de reproducir el comportamiento tanto de las isoterms reportadas como de algunas otras fuera del intervalo estudiado experimentalmente. Los valores promedio del parámetro de interacción para cada uno de los sistemas se muestran en la tabla 5.1.5 para las dos ecuaciones de estado estudiadas en éste trabajo y se observó que para los sistemas que contienen cis-Decalina y 1-Metilnaftaleno las desviaciones son del orden de ± 0.02 mientras que para Tetralina las diferencias son mayores, del orden de ± 0.15 .

Para el sistema cis-Decalina se probó esta alternativa, las desviaciones de la función objetivo son del mismo orden que las ajustadas con los valores experimentales como se puede observar en la tabla 5.1.6, mientras que la figura 5.1.10, presenta gráficamente la predicción, además, con el valor del parámetro se extrapoló satisfactoriamente la isoterma correspondiente a 393 K. La figura 5.1.11 muestra gráficamente este resultado. Se pueden obtener resultados semejantes para los sistemas restantes.

De la tabla 5.1.5 se observa que los valores promedio del parámetro de interacción para los diferentes sistemas son del mismo orden de magnitud y que éste decrece en el orden 1-Metilnaftaleno, cis-Decalina y Tetralina.

Con la ecuación de estado de Han-Starling los resultados del parámetro de interacción binaria se muestran en la tabla 5.1.4, y en forma gráfica en las figuras de 5.1.12-5.1.20. La función objetivo definida por la ecuación 5.1.1, disminuye ligeramente en comparación con la obtenida de la ecuación de estado de Peng-Robinson y tiene un valor promedio de 6.3 %, es decir, el uso de una ecuación de estado con más parámetros y una regla de mezclado más sofisticada para estos sistemas no mejora sustancialmente la representación de los datos experimentales.

Se intentó con la ecuación de Han-Starling, como con la ecuación de estado anterior, obtener una dependencia del parámetro de interacción con la temperatura, no se obtuvieron resultados satisfactorios, debido principalmente a que sólo se tienen tres isotermas. Para extrapolar a otras isotermas la solución se planteó de manera semejante a la ecuación de Peng-Robinson y los valores de los parámetros de interacción promedio se muestran en la tabla 5.1.5, así como la isoterma extrapolada a 373.15 K para el sistema con cis-Decalina se presenta gráficamente en la figura 5.1.20. La secuencia de decrecimiento del parámetro está ahora

como cis-Decalina, 1-Metilnaftaleno y Tetralina. Se observa finalmente que el valor para 1-Metilnaftaleno concuerda en ambas ecuaciones, pero debe tenerse cuidado con la interpretación ya que tienen diferente significado, según las reglas de mezclado.

5.2 Constante de la ley de Henry correlacionada con presión y temperatura.

La determinación de la constante de la ley de Henry $H_{1,2}$ se hace también a través de las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y de Han-Starling de acuerdo al procedimiento siguiente.

Correlación con presión de la constante de la ley de Henry

Entre los resultados que entrega el programa de cómputo al final del cálculo, después de que el parámetro de interacción fue ajustado, están los valores de las fugacidades para cada una de las componentes en la mezcla. Los valores del logaritmo natural del cociente de la fugacidad y la fracción molar disuelta del gas en la fase líquida contra la presión parcial fueron correlacionados a la ecuación de una línea recta, por medio del método de mínimos cuadrados. Si se comparan los coeficientes con los términos de la ecuación de Krichevsky-Karsarnovsky, ecuación 1.1.25, se determina la constante de ley de Henry corregida por presión y ésta corresponde a la exponencial del término independiente, mientras que la pendiente se interpreta como proporcional al volumen molar parcial a dilución infinita del soluto.

La tabla 5.2.1 muestra los valores de la constante de la ley de Henry para los sistemas estudiados, así como también la desviación relativa que se obtiene con las ecuaciones de estado de

Peng-Robinson y Han-Starling, mientras que en las figuras de 5.2.1-5.2.6 se muestran gráficamente los valores empleados para el ajuste con ambas ecuaciones de estado, para las condiciones estudiadas, calculadas como se describió en el párrafo anterior, en ambas ecuaciones de estado se utilizó un sólo parámetro de interacción en sus reglas de mezclado, con el fin de tener una comparación más directa.

Los coeficientes de correlación promedio de la ecuación

$$\ln \left(\frac{f}{x} \right)_{CO_2} = a + b P_{CO_2} \dots\dots\dots 5.2.1$$

donde f , x se refieren a la fugacidad y a la fracción molar disuelta de CO_2 , mientras que P_{CO_2} su presión parcial, en ambas ecuaciones de estado fue de 0.92 y como puede observarse de la tabla 5.2.1 los errores relativos que predicen particularmente cada una de las ecuaciones de estado son del mismo orden de magnitud y en todos los casos no exceden del 1 %, por lo que se puede concluir que es suficiente con una expansión lineal para corregir la constante de ley de Henry por presión.

Los valores que predicen cada una de las ecuaciones para la constante de la ley de Henry son del mismo orden de magnitud, exceptuando las de los sistemas: CO_2 + cis-Decalina a 303.15 K y CO_2 + 1-Metilnaftaleno a 293.15 K respectivamente, donde difieren por un factor de 5 y de 2, mientras que para los sistemas CO_2 + cis-Decalina a 333.15 K con Peng-Robinson y CO_2 + 1-Metilnaftaleno a 313.15 con Han-Starling, predicen que no son consistentes con el resto de las isotérmicas a baja presión.

De los valores de la constante de la ley de Henry en la tabla 5.2.1 se observa un comportamiento similar al correspondiente a alta presión, es decir a mayor temperatura la constante crece y debido a que está relacionada como el inverso de

la fracción molar del gas disuelto en la fase líquida, entonces la fracción molar disminuye.

Correlación con temperatura de la constante de la ley de Henry

La constante de ley de Henry puede correlacionarse con la temperatura por medio de una ecuación del tipo Arrhenius, los modelos que mejor correlacionan [Prausnitz et al., 1983] son:

$$\ln (H_{1,2}) = \alpha (1 - T_c / T) \dots\dots\dots 5.2.1$$

para una corrección a primer orden, ó

$$\ln (H_{1,2}) = \alpha (1 - T_c / T) - \beta (1 - T_c / T)^2 \dots 5.2.2$$

si la corrección es de segundo orden. En las ecuaciones anteriores (α, β, T_c) son constantes específicas del sistema, aunque en base a resultados para sistemas de gases simples con agua Prausnitz (1987) propone a β como una constante universal, con un valor de 36.85 si $H_{1,2}$ esta en atmósferas, T_c es la temperatura del punto normal de ebullición de un líquido hipotético de un soluto condensado donde cada molécula está completamente rodeada por el disolvente. El intervalo de validez de las ecuación 5.2.2, establecido a partir de datos experimentales, es de 273 a 323 K.

Para las isotermas de los sistemas estudiados, con los disolventes cis-Decalina, 1-Metilnaftaleno y Tetralina, con la constante de la ley de Henry calculada con la ecuación de estado de Peng-Robinson, se ajustaron los valores por el método de mínimos cuadrados al primer modelo, ecuación 5.2.1, obteniéndose los valores de la tabla 5.2.2 y como puede observarse de ella, cuando se comparan los coeficientes de correlación, solamente el sistema con 1-Metilnaftaleno no se ajusta al modelo propuesto.

Para el segundo modelo, ecuación 5.2.2, debido a que el número de parámetros que contiene la ecuación es igual al número de isotermas en cada sistema, el procedimiento consistió en hacer pasar una parábola por los tres puntos conocidos, cuya ecuación es

$$\ln (H_{1,2}) = a + b / T + c / T^2 \dots\dots\dots 5.2.4$$

con parámetros (a,b,c) que se muestran en la tabla 5.2.3 y en forma gráfica en la figura 5.2.7 y posteriormente relacionarlos con los valores de (α, β, T_c) por medio de una comparación directa, con lo que se obtiene el sistema de ecuaciones no lineales

$$\begin{aligned} \alpha - \beta &= c \\ T_c (2 \beta - \alpha) &= b \\ - \beta T_c &= a \dots\dots\dots 5.2.5 \end{aligned}$$

después de una manipulación algebraica, la solución al sistema 5.2.5 se obtiene como

$$\begin{aligned} T_c &= (- b \pm (b^2 - 4 a c)^{1/2}) / 2 c \\ \beta &= - a / T_c^2 \\ \alpha &= c + \beta \dots\dots\dots 5.2.6 \end{aligned}$$

en la solución, la raíz de T_c deberá de escogerse de manera que α sea positiva ya que para valores pequeños de $(1 - T_c / T)$ la aproximación de segundo orden deberá de coincidir con la de primer orden. Los valores de (α, β, T_c) se muestran en la tabla 5.2.4. Puede observarse nuevamente que el sistema con 1-Metilnaftaleno no se ajusta al modelo por obtenerse raíces imaginarias para T_c , mientras que los valores de β para los sistemas con cis-Decalina y Tetralina se acercan satisfactoriamente al valor propuesto por Prausnitz para los sistemas con agua, así mismo el valor de α que

en promedio se reporta como 40.6 [Prausnitz et al., 1986] concuerda en orden de magnitud con los obtenidos en el ajuste y finalmente las mayores diferencias se obtienen en T_c , aunque hay que tener en cuenta que (α, β, T_c) son específicos para el sistema bajo observación.

5.3 Entalpía de solución

La entalpía de solución es una variable esencial para el cálculo de balance de energía en los procesos de absorción de gases [Rebolledo, 1990].

El cálculo de la entalpía de solución (ΔH_s) se obtiene a partir de la expresión

$$\Delta H_s = R \left(\frac{\partial \ln (f)}{\partial 1/T} \right)_x \dots\dots\dots 5.3.1$$

donde f es la fugacidad del CO_2 , T la temperatura del sistema y R la constante universal de los gases.

Para obtener los valores de la fugacidad a una fracción molar constante del soluto (x), se ajustaron por el método de mínimos cuadrados los valores de la fugacidad (obtenida con las ecuaciones de estado) contra la fracción molar del soluto a temperatura constante, con polinomios que generalmente fueron de primer grado, con el fin de poder calcular el valor de la fugacidad para cualquier valor de la fracción molar del soluto.

Los datos del logaritmo natural de la fugacidad contra el inverso de la temperatura absoluta, a fracción molar constante, fueron ajustados linealmente por el método de mínimos cuadrados y la sustitución de esta función en la ecuación 5.3.1 permite determinar la entalpía de solución como función de la fracción molar del soluto.

La tabla 5.3.1 muestra los valores de la entalpía de solución obtenida y en forma gráfica se presentan en las figuras 5.3.1-5.3.4, para los sistemas estudiados, con ambas ecuaciones de estado. Los valores que se obtienen, muestran una ligera dependencia con la fracción molar, excepto para el sistema que contiene $n\text{-C}_{16}$, mientras que el sistema con cis-Decalina, no se predice adecuadamente con la ecuación de Han-Starling (no es congruente con el resto debido al signo contrario) aunque debe de tenerse cuidado con la propagación de errores, Mather (1986) establece que ésta método de cálculo puede acarrear errores de 20 al 30 %. También se observa que a excepción del sistema con cis-Decalina, ambas ecuaciones predicen valores de entalpía de solución del mismo orden de magnitud y si consideramos los valores que se reportan con la ecuación de Peng-Robinson el negativo de la entalpía de solución crece en el sentido cis-Decalina, 1-Metilnaftaleno y Tetralina.

Tabla 5.1.1 Valores críticos de los parámetros y factor acéntrico (ω) de los componentes puros que forman los sistemas binarios estudiados.

Disolvente	T^c / K	P^c / bar	V^c / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	ω
CO_2	304.1	73.8	93.9, 97.5 [*] , 94.4 ^A	0.239
C_{16}	722.0	14.1	949.9 ^D , 931.5 [*]	0.742
cD	702.3	32.0	477.5 [*]	0.286
1MNF	772.0	36.0	462.0	0.310
TL	687.1	31.4	697.5	0.210

* calculados por contribución de grupos con la relación de Joback
 [Reid R. et al., 1987], A Angus S. et. al., 1973, D Dreisbach D. 1959.

Tabla 5.1.2 Parámetros de interacción binaria, con la ecuación de estado de Peng-Robinson y reglas de mezclado con uno y dos parámetros para los sistemas CO₂ + disolvente, reportados en la literatura.

Disolvente	T / K	C _{ij}	D _{ij}	ref.
n-Pentano*	311	0.122 0.127 ¹		
n-Hexadecano	308	0.070 ¹ -0.037 ¹	-0.047 ¹	
Etilbenceno	308, 318, 328	0.075	-0.039	a
Ciclohexano	366	0.110		b
	410	0.103		
	373	0.108		
	348	0.108	0.051	c
Benceno	313, 353	0.0967		
	313	0.090		
		0.068	0.035	
Tolueno	353, 373	0.027		c
Metilciclohexano	311	0.100		d
cis-Decalina	323	0.181		e
		0.143	0.030	
trans-Decalina	348.2	0.181		e
		0.137	-0.025	

* Chieng-Peng and Paulaitis, 1981 (sistema empleado para probar el programa; 1 Charoesombut-Amon et al., 1989 (ajustados con nuestro programa; a Chung-Sung Tan et al., 1991; b Shibata and Sandler, 1989; c Choo-Ho et al., 1986; d Heng-Joo and Robnson, 1979; e Mc Ray and Berrick 1986.

Tabla 5.1.3 Parámetros de interacción binaria calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson con reglas de mezclado tipo van der Waals con uno y dos parámetros de los sistemas CO₂ + disolvente estudiados en este trabajo.

Disolvente	T / K	C _{1j}	D _{1j}	% error (P)
n-Hexadecano	308.15	0.071	—	7.7
		-0.017	-0.027	8.0
	313.15	0.100	—	3.5
cis-Decalina		0.158	0.032	1.7
	303.15	0.137	—	8.8
		0.104	-0.022	9.5
	313.15	0.141	—	11.9
		0.040	-0.085	14.6
1-Metilnaftaleno	333.15	0.095	—	7.9
		0.047	-0.047	16.8
	293.15	0.100	—	8.5
		-0.068	-0.128	7.0
	313.15	0.057	—	8.4
Tetralina		0.048	-0.073	8.5
	333.15	-0.080	—	8.3
		-0.066	0.776	1.1
	293.15	0.100	—	8.6
		0.044	-0.118	13.5
	313.15	0.274	—	9.5
		-0.233	-0.292	7.6
	333.15	0.087	—	8.5
		0.046	-0.082	14.1

$$\% \text{ error (P)} = 100 \min \left[\frac{1}{n} \sum \left[\left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \right]^{1/2} \right]$$

Tabla 5.1.4 Parámetros de interacción binaria calculados con la ecuación de estado de Han-Starling con las reglas de mezclado de Robinson-Bishnoi para los sistemas CO₂ + disolvente, estudiados en este trabajo.

Disolvente	T / K	C _{1j}	% error (P)
cis-Decalina	303.15	0.000	8.0
	313.15	0.079	2.8
	333.15	-0.049	3.3
1-Metilnaftaleno	293.15	0.068	6.0
	313.15	0.044	3.3
	333.15	0.100	9.2
Tetralina	293.15	0.100	6.4
	313.15	0.133	6.4
	333.15	0.161	11.9

$$\% \text{ error (P)} = 100 \min \left[\frac{1}{n} \sum \left[\left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \right]^{1/2} \right]$$

Tabla 5.1.4 Valores promedio del parámetro de interacción binaria con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson (P-R) y Han-Starling (H-S) para los sistemas CO₂ + disolvente.

disolvente	C _{1j}	
	P-R	H-S
Hexadecano	0.08	0.42
cis-Decalina	0.12	0.04
1-Metilnaftaleno	0.07	0.07
Tetralina	0.15	0.13

Tabla 5.1.6 Valores de diferencias en la presión, calculada con el parámetro ajustado $\kappa_{1j}^{ajus.}$ y el promediado $\kappa_{1j}^{prom.}$, para el sistema binario CO_2 + cis-Decalina a 313.15 K, con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

x	$P_{ajus.}$ / bar	$P_{prom.}$ / bar	($\Delta P / P$) %
0.05	6.24	5.69	8.7
0.10	12.70	11.57	8.8
0.15	19.8	17.62	9.0
0.20	26.29	23.88	9.1
0.25	33.45	30.2	9.3
0.30	40.86	36.94	9.5
0.35	48.54	43.77	9.8
0.40	56.52	50.76	10.1
0.45	64.87	57.92	10.7
0.50	73.85	65.2	11.6
0.55	85.12	72.75	14.5
0.60	92.28	80.77	12.4

$$\kappa_{1j}^{ajus.} = 0.141; \quad \kappa_{1j}^{prom.} = 0.124;$$

$$(\Delta P/P) / \% = 100 (P_{prom.} - P_{ajus.}) / P_{ajus.}$$

Tabla 5.2.2 Parámetros del ajuste para la corrección por temperatura de la constante de la ley de Henry con un polinomio de primer orden.

disolvente	α	T_c	-r
cis-Decalina	5.506	41.42	0.75
1-Metilnaftaleno	6.063	67.22	0.46
Tetralina	11.34	166.10	0.98

α , T_c parámetros de la ecuación 5.2.1

Tabla 5.2.3 Parámetros del ajuste para la corrección por temperatura de la constante de la ley de Henry con un polinomio de segundo orden.

disolvente	$a \times 10^{-7}$	$b \times 10^{-5}$	$c \times 10^2$
cis-Decalina	-0.444748	0.274019	-0.373023
1-Metilnaftaleno	0.698199	-0.452765	0.779623
Tetralina	-0.268508	0.153277	-0.161595

a, b, c parámetros de la ecuación 5.2.4

Tabla 5.2.4 Parámetros del ajuste para la corrección con temperatura de la constante de la ley de Henry con un polinomio de segundo orden.

disolvente	α	β	T_c
cis-Decalina	38.58	75.88	242.1
Tetralina	33.79	49.95	231.8
1-Metilnaftaleno			*

α , β , T_c coeficientes de la ecuación 5.2.5, * predice raíces imaginarias para T_c

Tabla 5.3.1 Entalpía de solución $-\Delta H_{sol} / \text{kJ mol}^{-1}$ con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Han-Starling para los sistemas estudiados.

x_{CO_2}	Disolvente						
	n-C ₁₆	cD		1MNF		TL	
	PR	PR	HS	PR	HS	PR	HS
0.10	29.9	4.0	135	9.1	12.7	15.0	15.0
0.20	15.5	4.2	131	11.1	14.5	15.1	18.7
0.30	15.5	4.3	120	11.6	14.7	15.1	23.1
0.40	13.5	4.4	107	11.7	14.6	15.1	27.1
0.50	12.3	4.4	94	12.0	14.2	15.2	31.5

PR Peng-Robinson; HS Han-Starling.

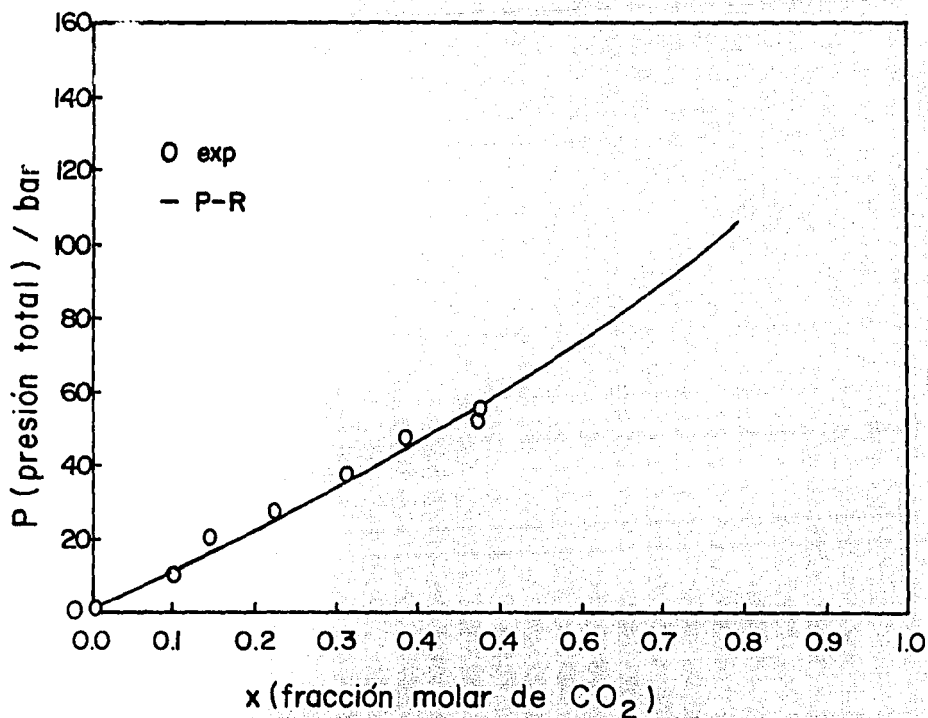


Figura 5.1.1 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema CO₂+ cD a 303.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

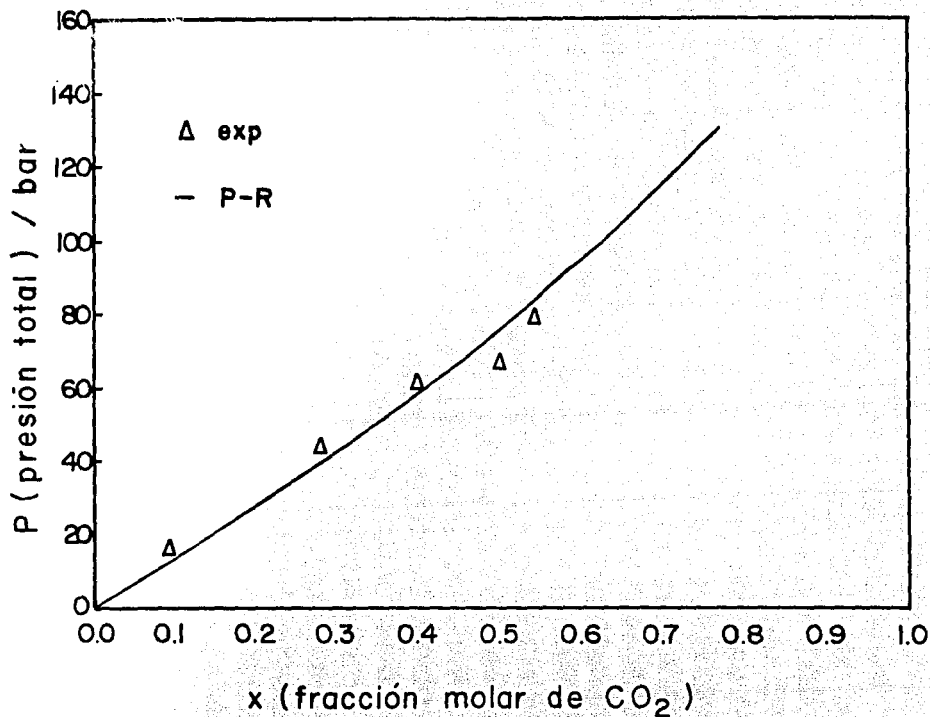


Figura 5.1.2 Valores P_{Tx} del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{cD}$ a 313.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

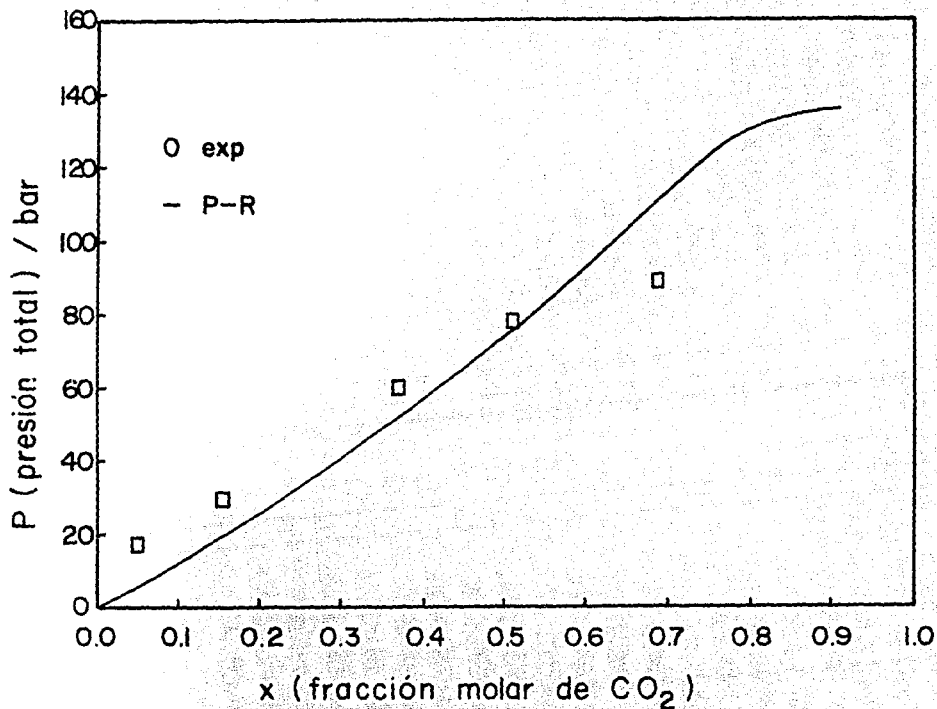


Figura 5.1.3 Valores PT_x del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{cD}$ a 333.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

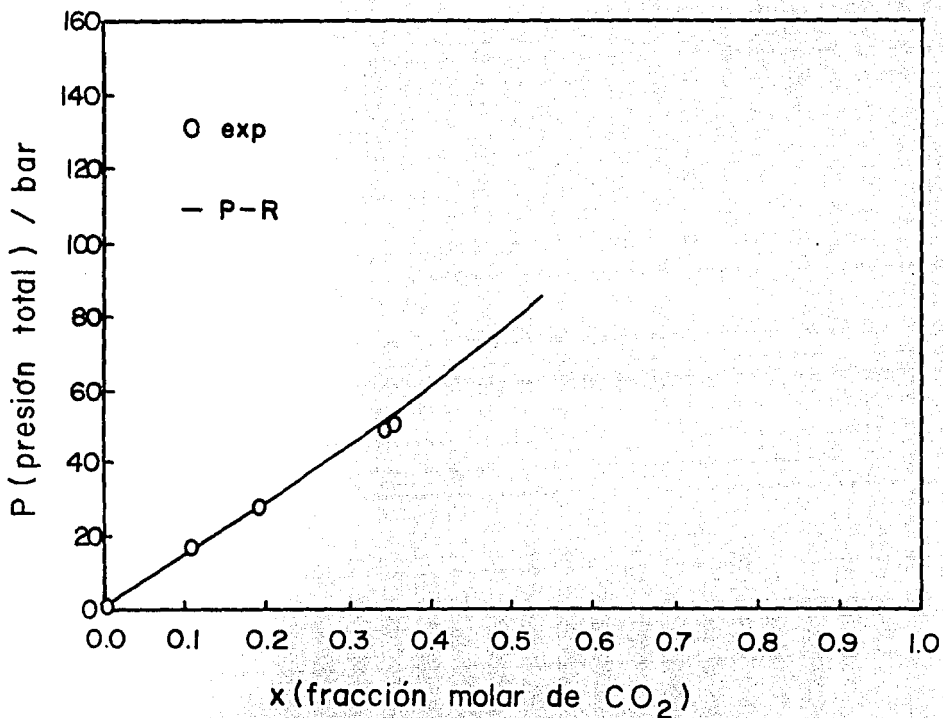


Figura 5.1.4 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema CO₂ + 1MNF a 293.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

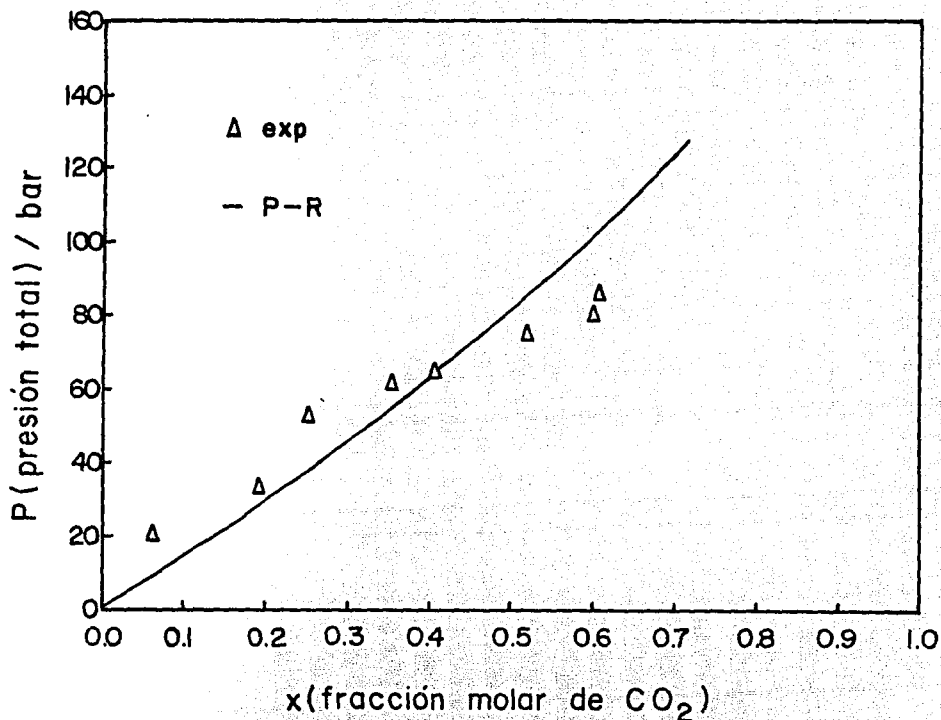


Figura 5.1.5 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema CO₂+ 1MNF a 313.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

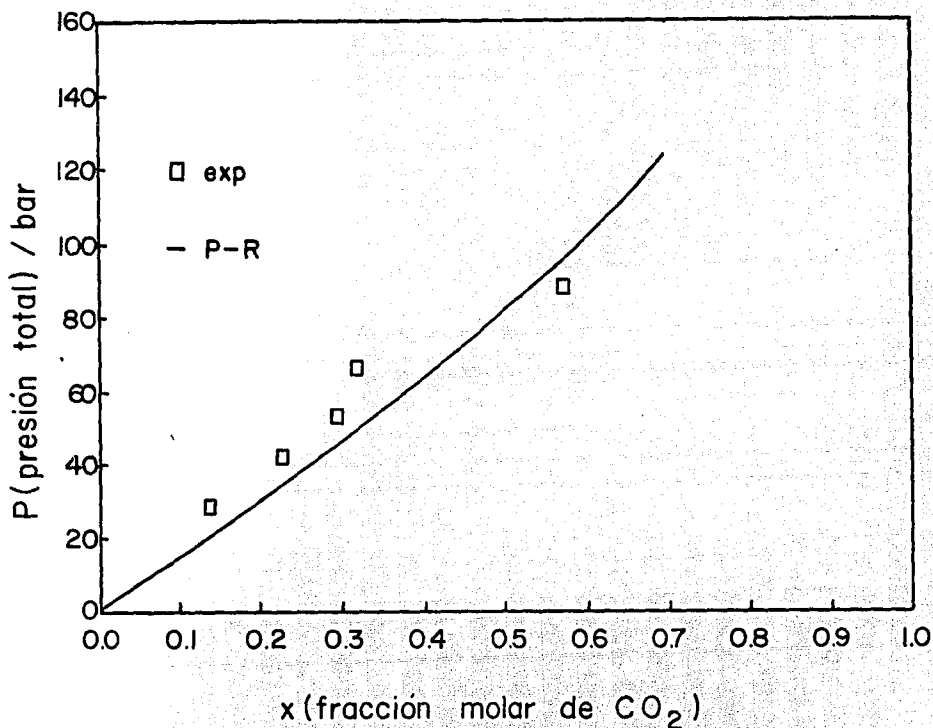


Figura 5.1.6 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + 1\text{MNf}$ a 333.15 K . Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

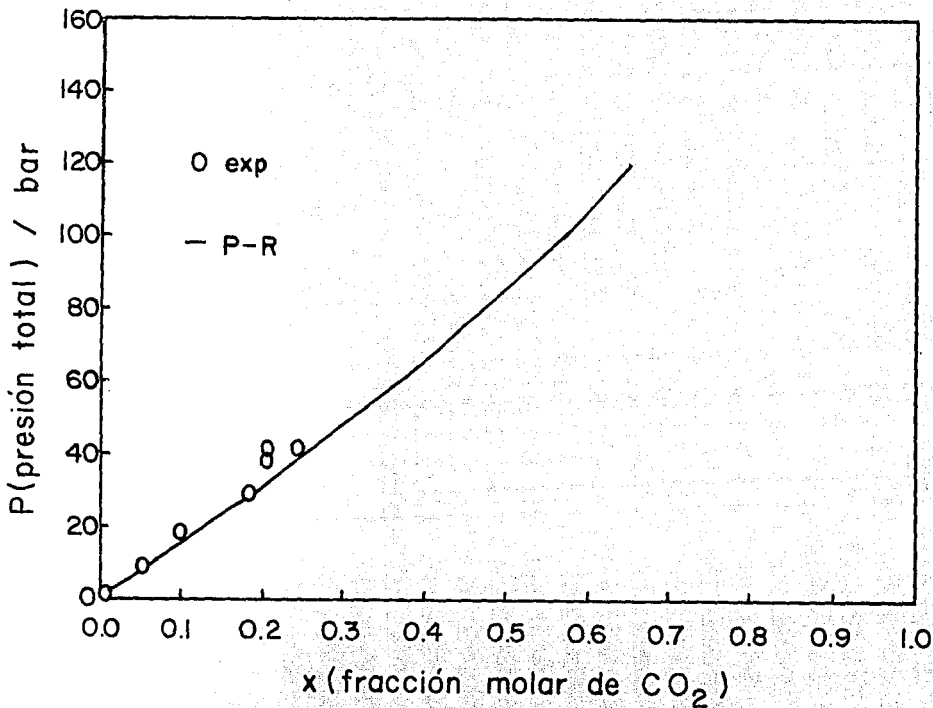


Figura 5.1.7 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{TL}$ a 293.15 K . Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

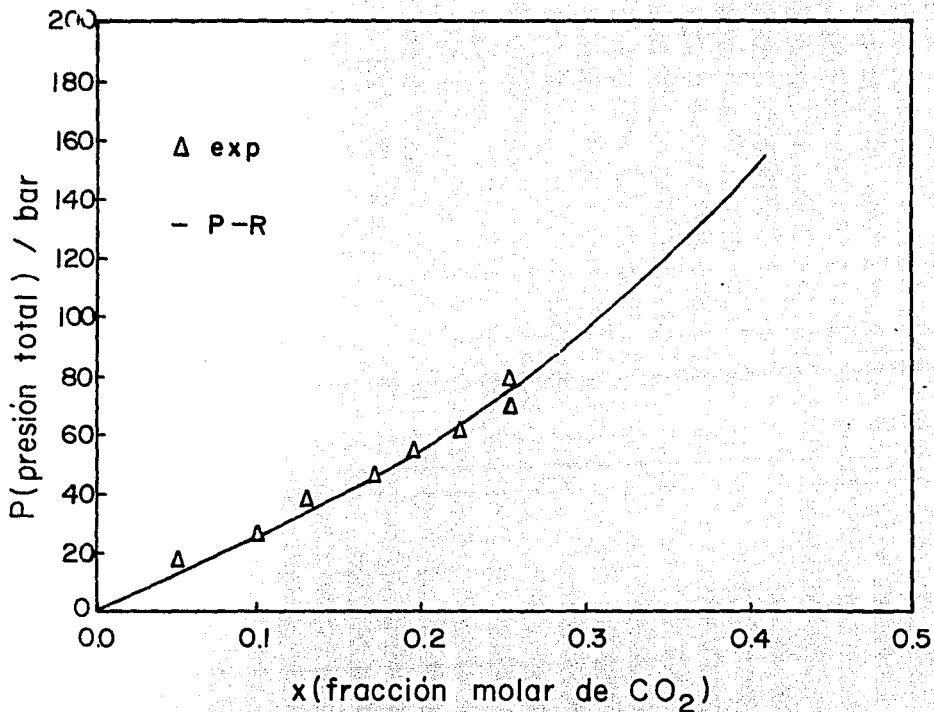


Figura 5.1.8 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema CO₂+TL a 313.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

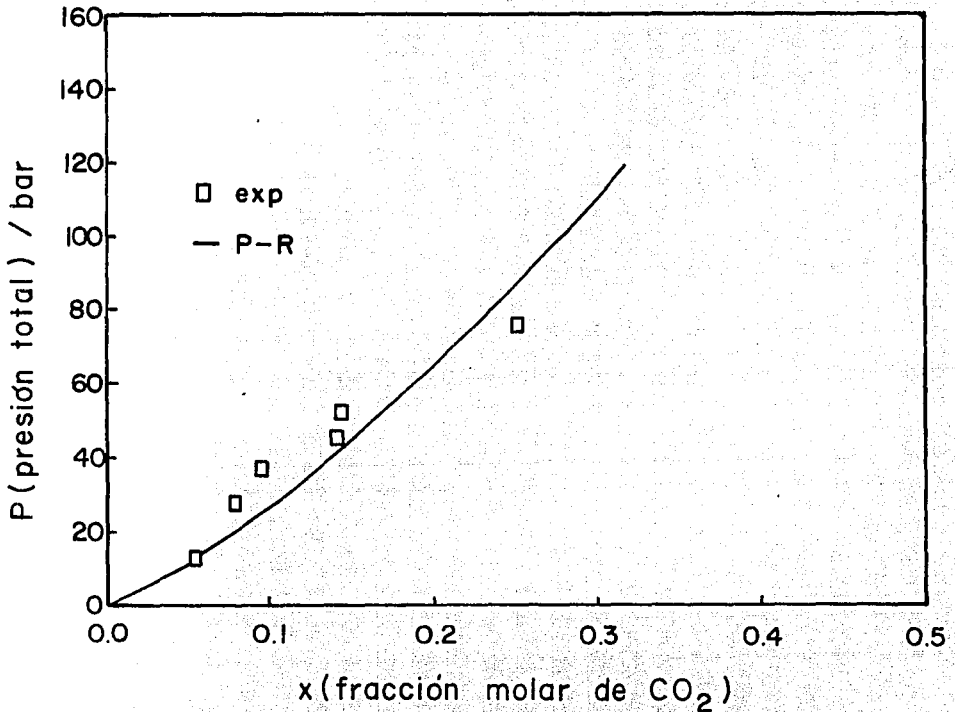


Figura 5.1.9 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema CO₂ + TL a 333.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

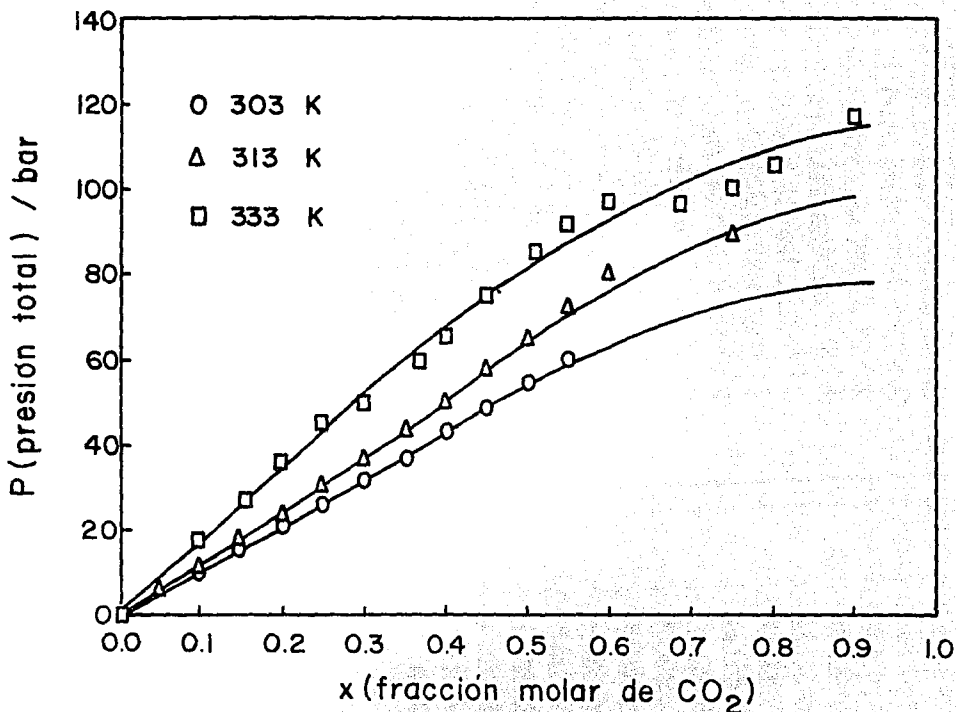


Figura 5.1.10 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema CO₂+ cD a las temperaturas indicadas. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson empleando el parámetro de interacción binaria k_{1j} independiente de la temperatura.

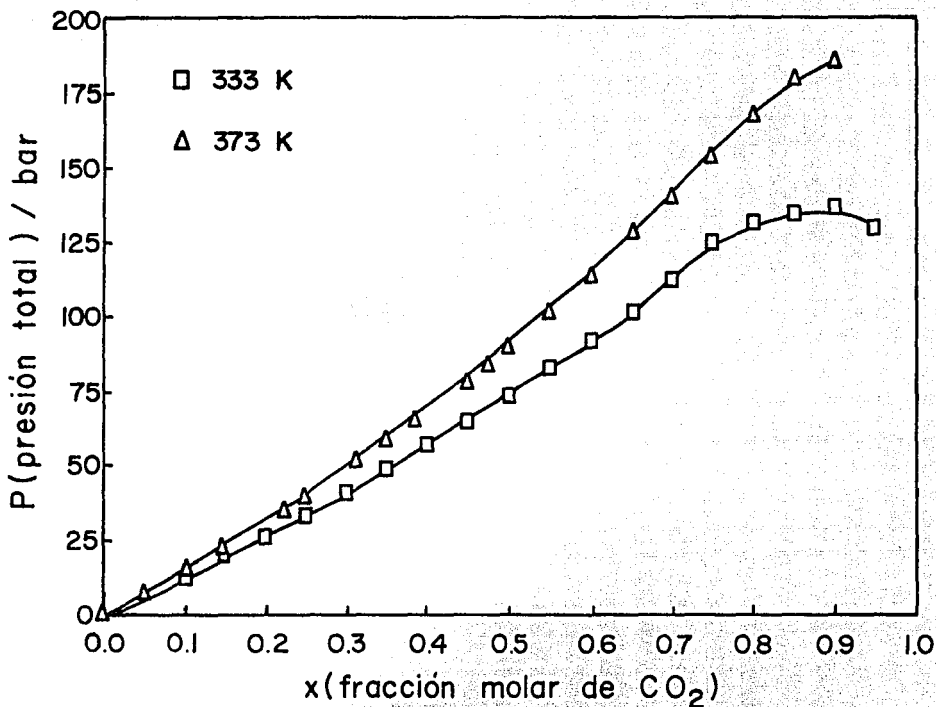


Figura 5.1.11 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema CO₂ + cD. Los valores a 373.15 K son predicciones con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

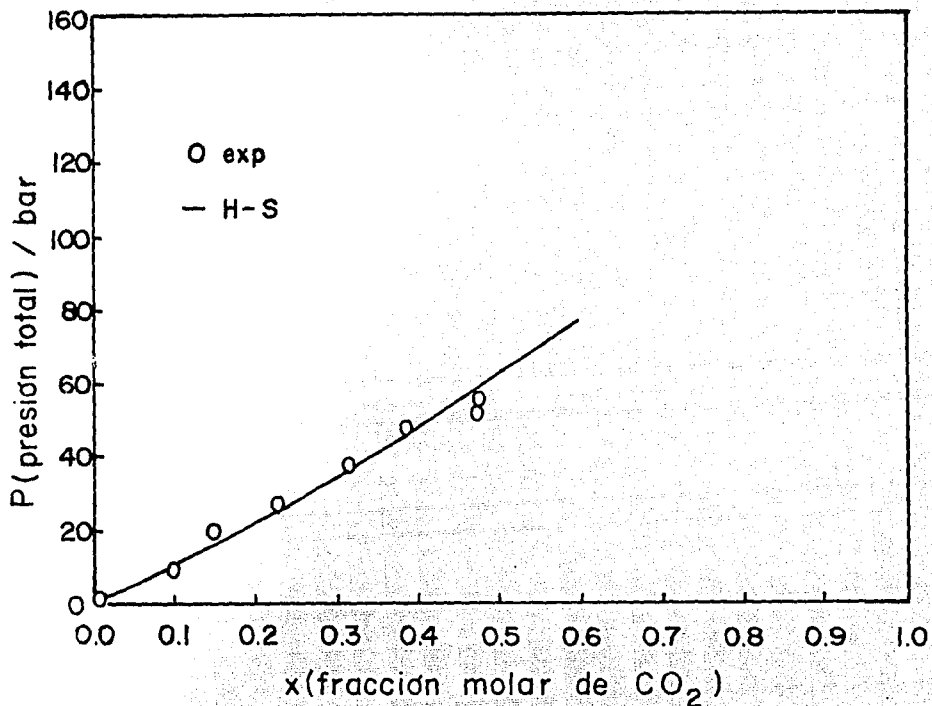


Figura 5.1.12 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{cD}$ a 303.15 K . Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.

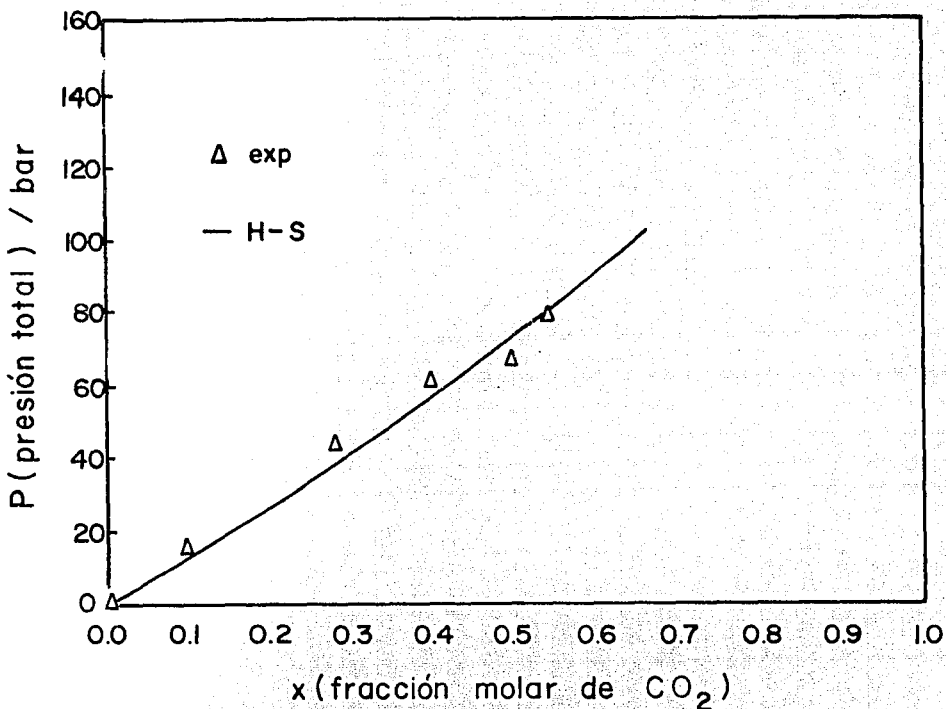


Figura 5.1.13 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema CO₂+ cD a 313.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.

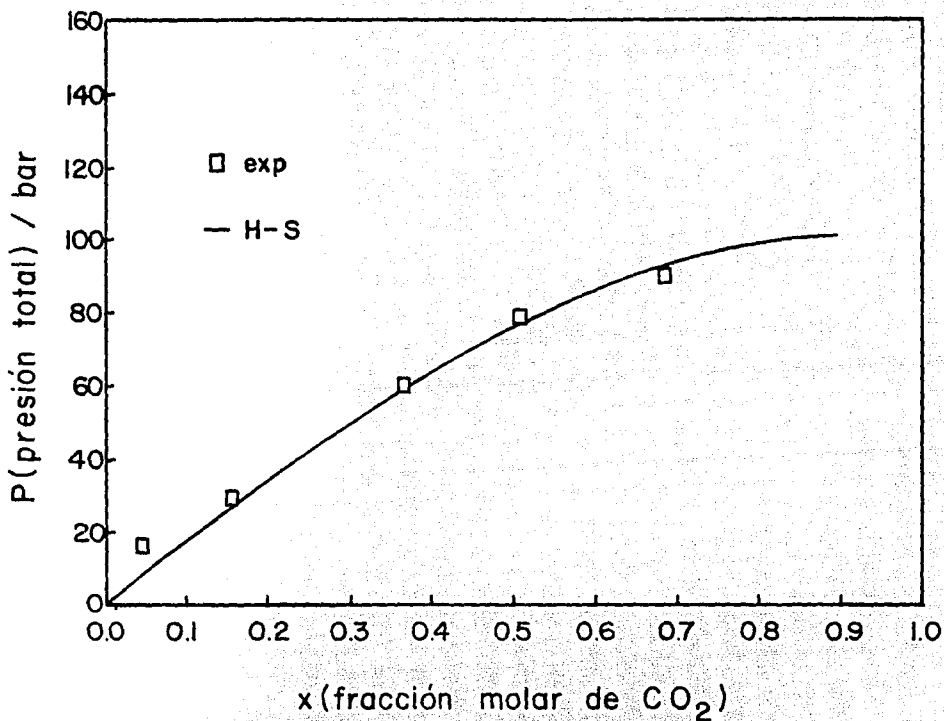


Figura 5.1.14 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{CD}$ a 333.15 K . Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.

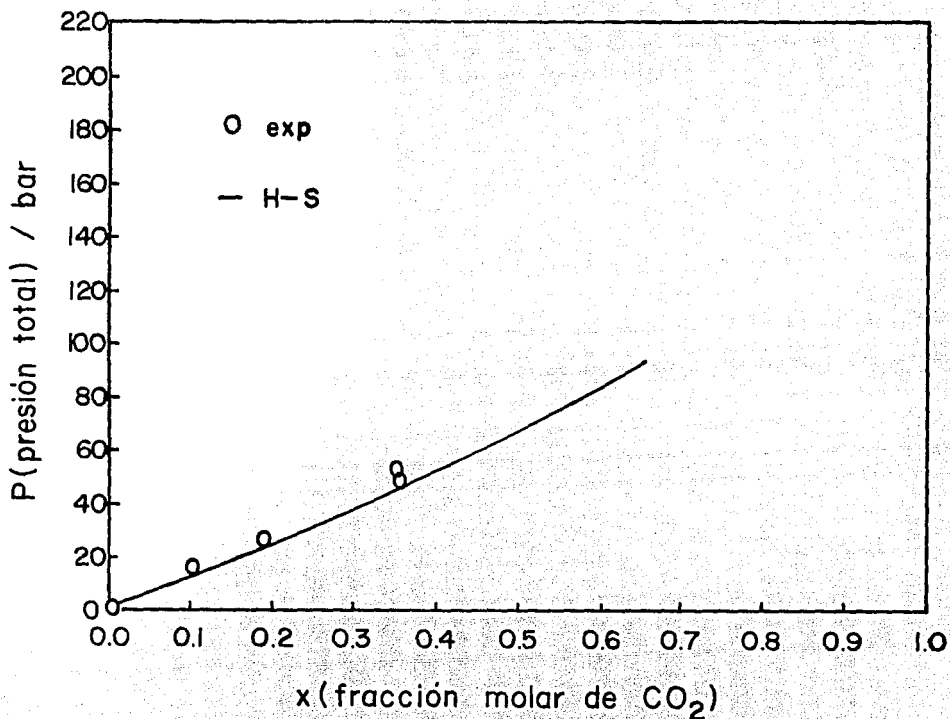


Figura 5.1.15 Valores $P_T x$ del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + 1\text{MNF}$ a 293.15 K . Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.

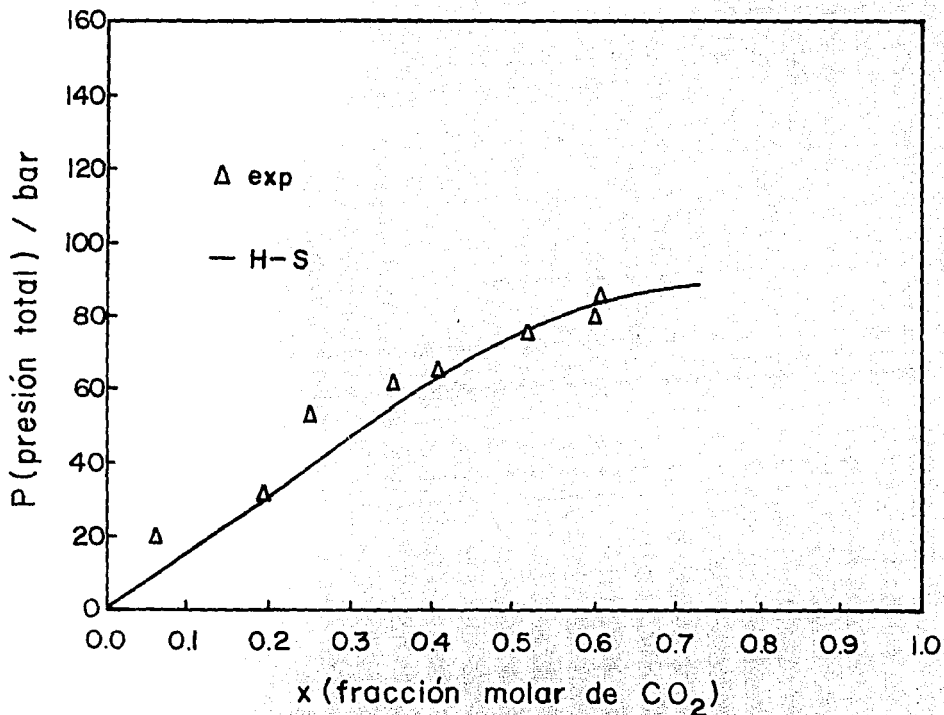


Figura 5.1.16 Valores P_{Tx} del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + 1\text{MNF}$ a 313.15 K . Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.

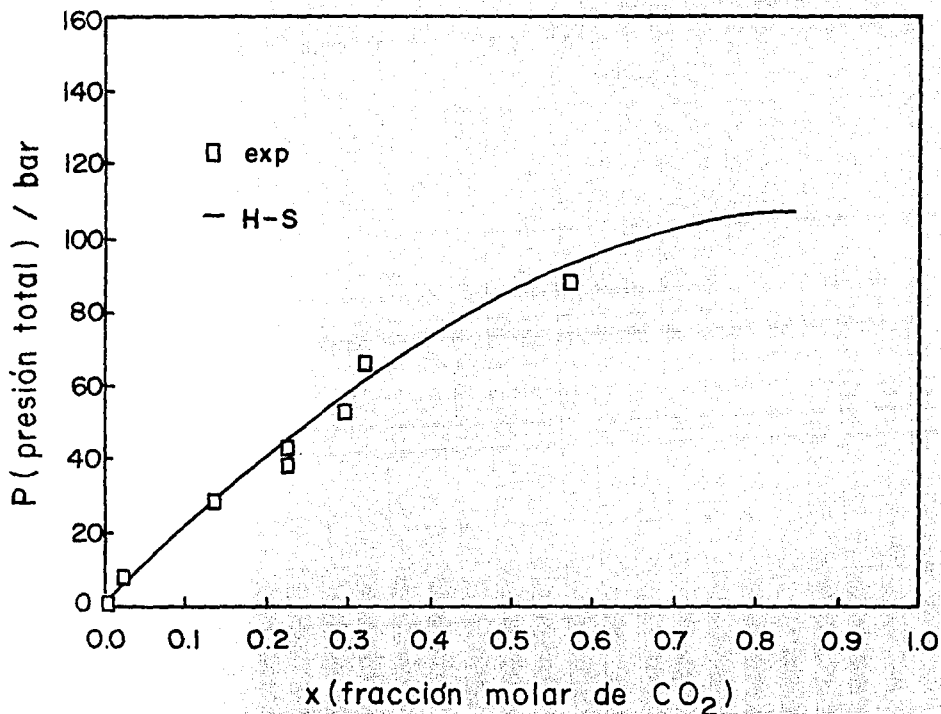


Figura 5.1.17 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema CO₂ + 1MNF a 333.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.

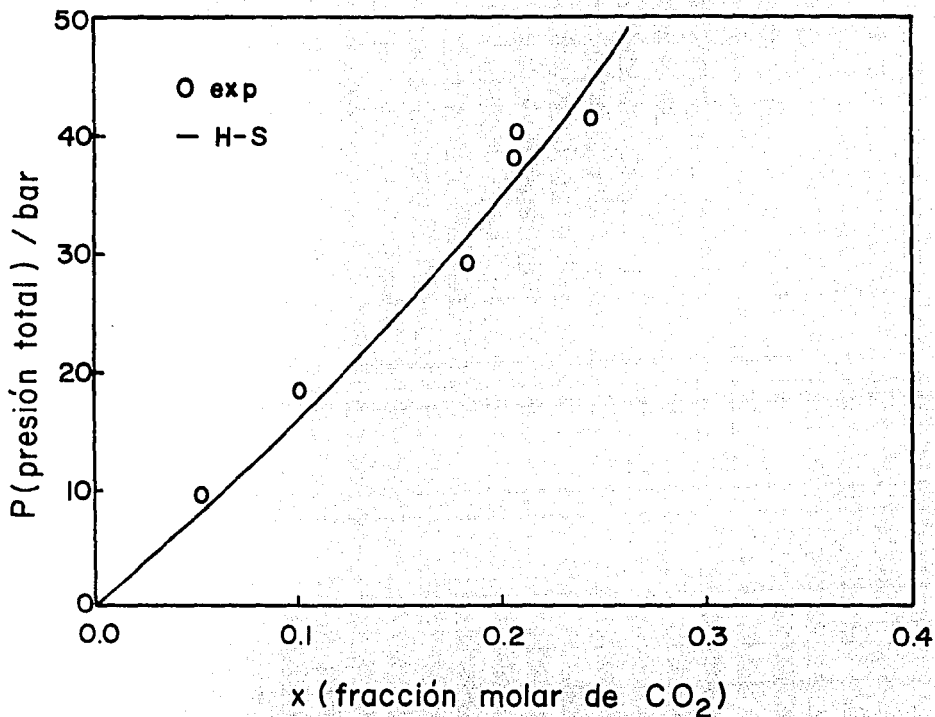


Figura 5.1.18 Valores P_{Tx} del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{TL}$ a 293.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.

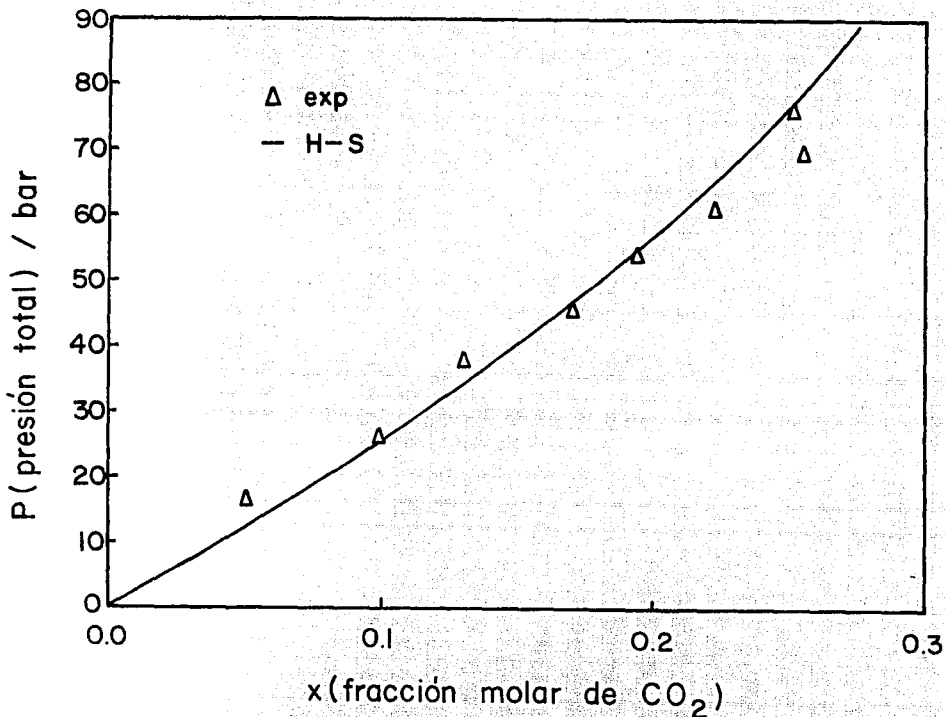


Figura 5.1.19 Valores PTx del equilibrio líquido-vapor del sistema CO₂ + TL a 313.15 K. Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.

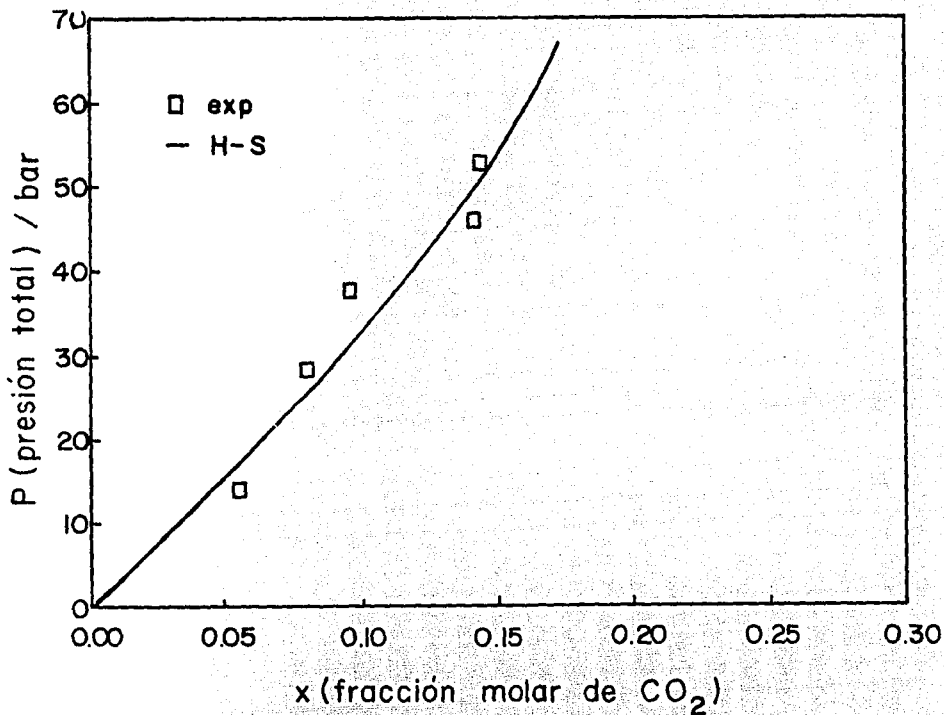


Figura 5.1.20 Valores P Tx del equilibrio líquido-vapor del sistema $\text{CO}_2 + \text{TL}$ a 333.15 K . Se incluyen datos experimentales de este trabajo y calculados con la ecuación de estado de Han-Starling.

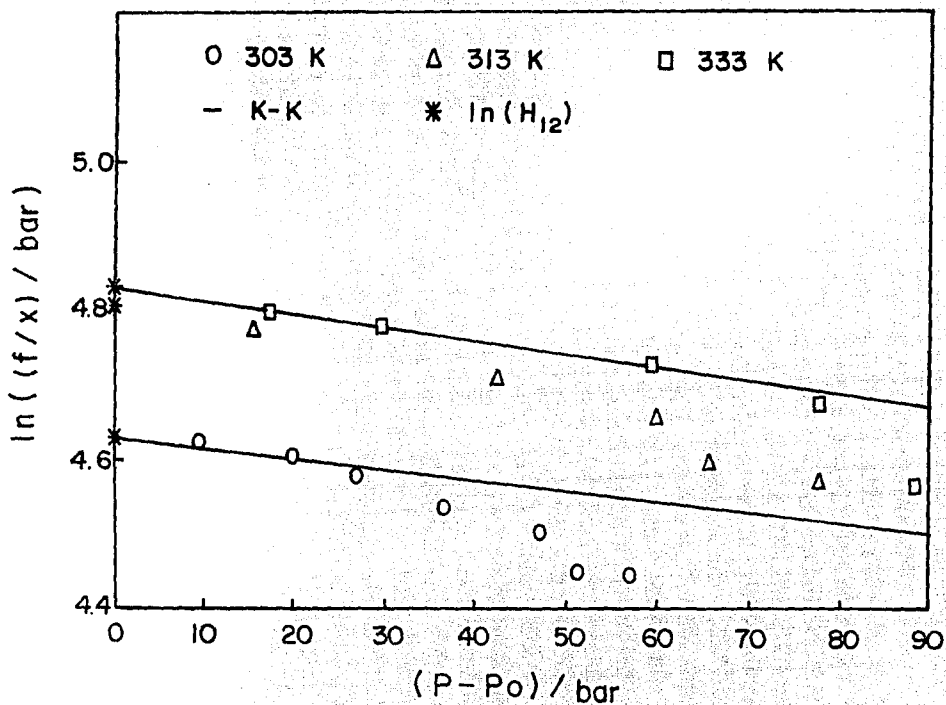


Figura 5.2.1 Constante de la ley de Henry H_{12} para el sistema $\text{CO}_2 + \text{CD}$ con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

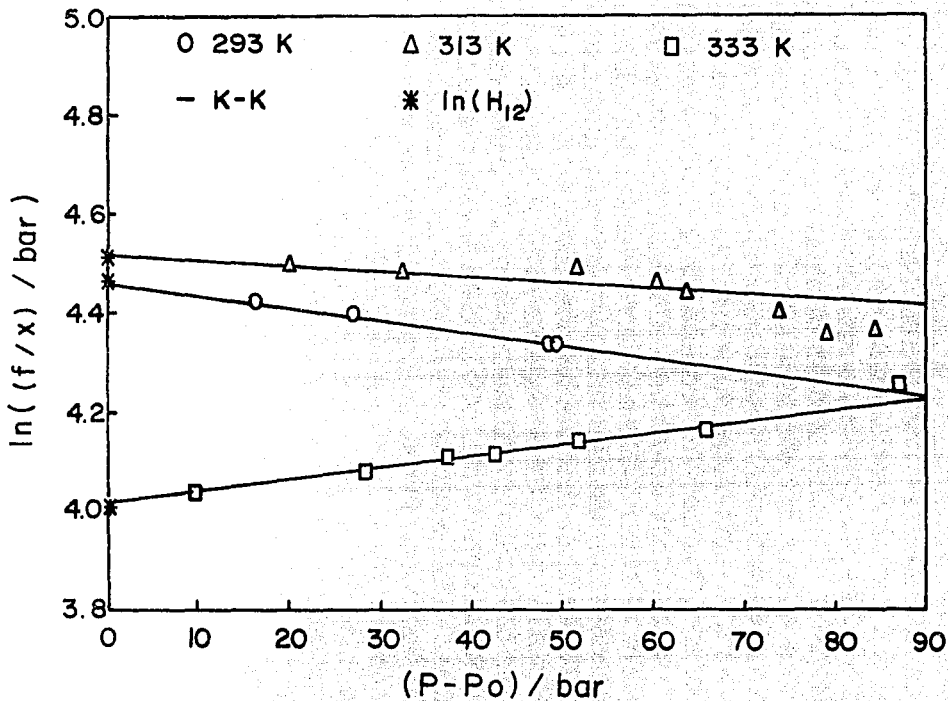


Figura 5.2.2 Constante de la ley de Henry $H_{1,2}$ para el sistema $\text{CO}_2 + 1\text{MF}$ con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

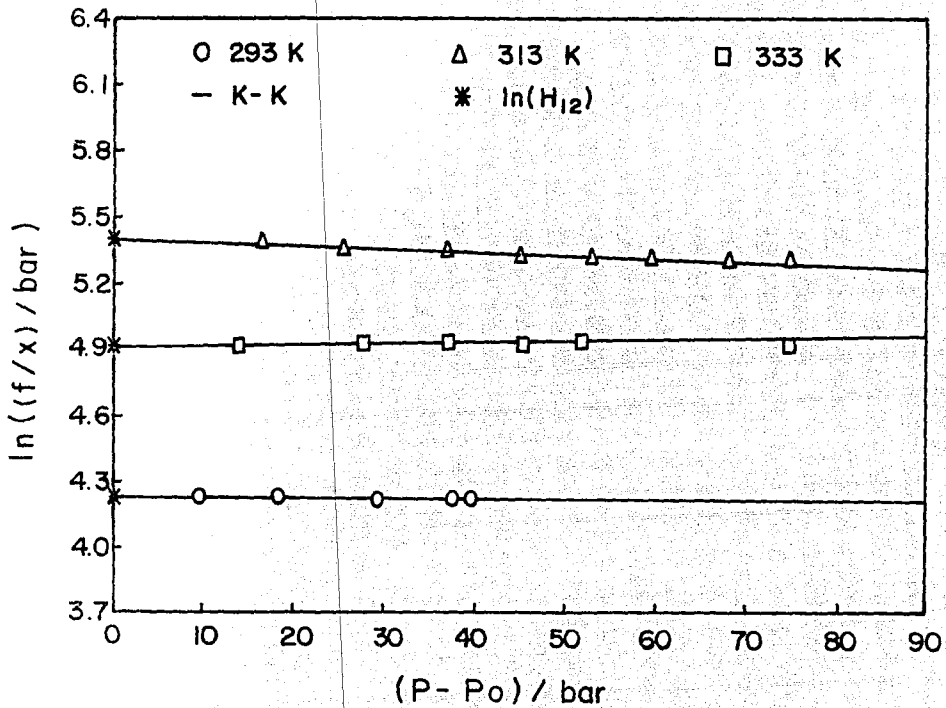


Figura 5.2.3 Constante de la ley de Henry H_{12} para el sistema $\text{CO}_2 + \text{TL}$ con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

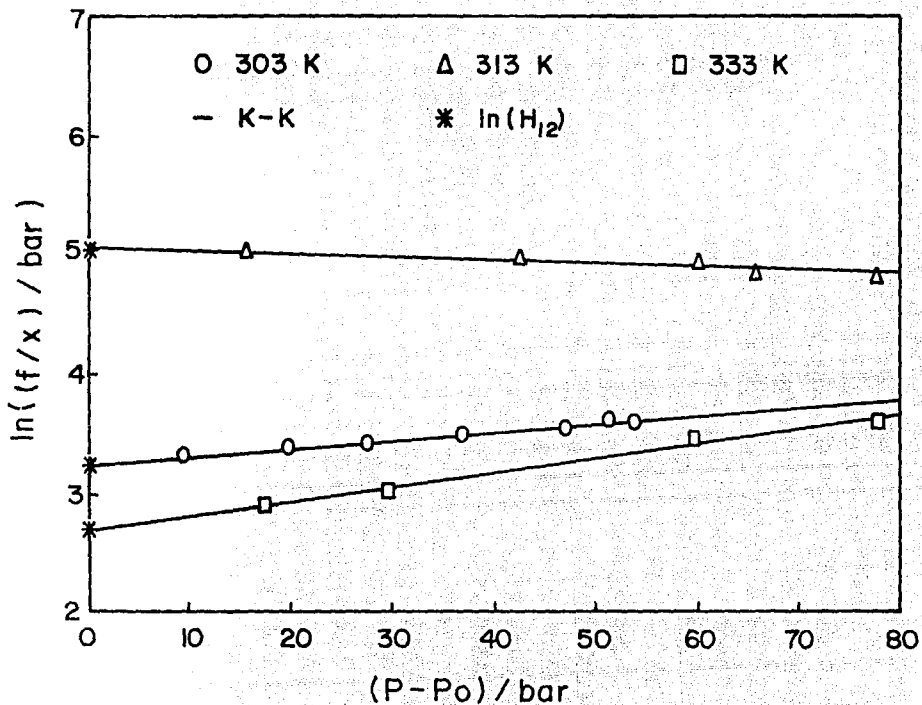


Figura 5.2.4 Constante de la ley de Henry H_{12} para el sistema $\text{CO}_2 + \text{cD}$ con la ecuación de estado de Han-Starling.

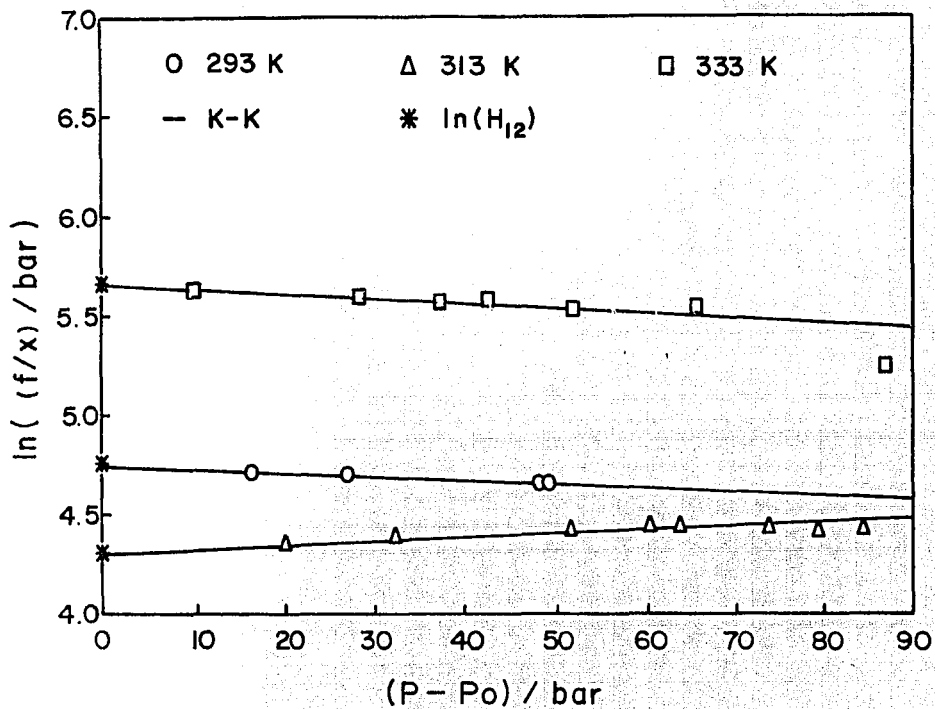


Figura 5.2.5 Constante de la ley de Henry H_{12} para el sistema $\text{CO}_2 + 1\text{MNF}$ con la ecuación de estado de Han-Starling.

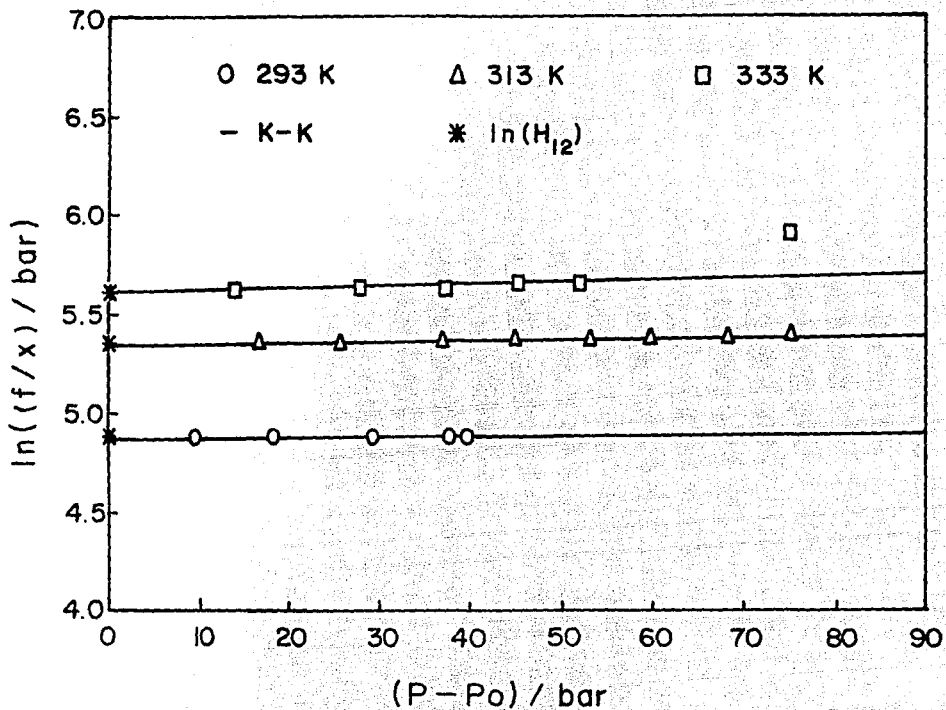


Figura 5.2.6 Constante de la ley de Henry H_{12} para el sistema CO_2 + TL con la ecuación de estado de Han-Starling.

CONCLUSIONES

En este trabajo, de acuerdo a los resultados obtenidos, se desprenden las siguientes conclusiones:

Se logró diseñar, construir, calibrar un dispositivo experimental para la determinación del equilibrio entre fases líquido-vapor, que operó en este estudio en el intervalo de presión de 15 a 90 bar y de temperatura de 298 a 333 K, que sin embargo con algunas modificaciones de indole menor se pueden ampliar estos intervalos.

La celda de equilibrio utilizada en el experimento, la cual se diseñó y construyó para soportar presiones de hasta 500 bar, lo que garantiza la seguridad física del experimentador al trabajar bajo las condiciones de temperatura y presión mencionadas anteriormente, además por su diseño, mediante algunos cambios menores puede ser modificada para obtener información que permita calcular la composición de la fase vapor, por estas razones es una celda altamente eficiente.

Para alcanzar las condiciones de presión señaladas anteriormente se utilizó un termocompresor, el cual también fue diseñado y construido expresamente para este dispositivo experimental. Lo anterior hace posible efectuar este tipo de experimentos sin la necesidad de adquirir un compresor comercial, que elevará los costos de la construcción del dispositivo experimental.

Para efectuar las determinaciones experimentales incluidas en este trabajo se utilizó el método de saturación con recirculación de la fase vapor, lo que permitió alcanzar el equilibrio termodinámico más rápidamente.

La incertidumbre experimental que se les asignó a los valores reportados, en base al análisis de errores fue de 0.03 en la fracción molar del gas disuelto en los diferentes disolventes, con

un control de temperatura de 0.2 K y de 0.27 bar en la incertidumbre en la lectura de la presión.

El método de cálculo empleado, para resolver la ecuación de estado del gas fue confiable, ya que reprodujo con desviaciones $0.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$ los valores reportados en la literatura.

El comportamiento general observado de los sistemas estudiados en este trabajo, es el típico, es decir, con un aumento de presión se aumenta la solubilidad del gas en el líquido, mientras que, con un incremento de temperatura esta solubilidad disminuye.

Los valores experimentales P_{Tx} , obtenidos fueron ajustados a dos ecuaciones de estado: Peng-Robinson y Han-Starling y se observó que ambas ecuaciones ajustan los datos con desviaciones de la función objetivo para la presión del mismo orden de magnitud.

Los datos experimentales fueron ajustados a la ecuación de estado de Peng-Robinson y en la regla combinatorial se incluyeron uno y dos parámetros de interacción binaria y se observó de los datos obtenidos para la función objetivo para la presión que la inclusión del segundo parámetro no mejora notablemente el ajuste.

Se observó de los valores de los parámetros de interacción binaria incluidos en las reglas combinatoriales que son ligeramente dependientes de la temperatura. Pero que sin embargo, si el parámetro se considera constante y el comportamiento del equilibrio líquido-vapor de los sistemas binarios se predicen isotérmicamente a otras temperaturas los resultados obtenidos son coherentes.

BIBLIOGRAFIA

Angus S., Armstrong B. and Reuck K. M.; I.U.P.A.C. carbon dioxide, international thermodynamics, table of the fluid state 3, Pergamon Press., London, 1973.

Atkins P. W.; Fisicoquímica, cap. 7, Addison Wesley Iberoamericana, México, 1985.

Byrne G.D. and Hall C.A.; Numerical solution of systems of nonlinear algebraic equations, p. 185, Academic Press Inc., London, 1973.

Chao K. C. and Robinson R. L. Jr.; Equations of state theories and applications., 189th Meeting, Am. Chem. Soc., 1985.

Charoesombut-Amot T., Martin R.J. and Kobayashi R.; Application of the generalized multiproperty apparatus to measure phase equilibria and vapor phase densities of supercritical carbon dioxide in hexadecane up to 26 MPa., Fluid Phase Equilibria, 31: 89-104, 1986.

Chien-Ping C. and Paulaitis M. E.; Gas solubilities of CO₂ in heavy hydrocarbons., J. Chem. Eng. Data, 26: 277-279, 1981.

Choo-Ho K., Vimalchaland P. and Donohue M. D.; Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide with benzene, toluene and p-xilene., Fluid Phase Equilibria, 31: 299-311, 1986.

Chung-Sung T., Shyuh-Jyh Y. and Jea-Hu H.; Vapor-liquid for the systems carbon dioxide-ethylbenzene and carbon dioxide-styrene., J. Chem. Eng. Data, 36: 23-25, 1991.

Dymond J. H. and Smith E. B.; The virial coefficients of gases, a critical compilation., Ed. Clarendon Press., Oxford, 1969.

Eliosa Jiménez G.; Determinación experimental de la constante de la ley de Henry. Tesis de licenciatura., Universidad Autónoma de Puebla, México, 1985.

Fornari R. F., Alessi P. and Kikic I.; High pressure

fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated 1978-1987., *Fluid Phase Equilibria*, 57: 1-33, 1990.

García B. V.; Ecuaciones de estado de líquidos simples., Tesis de licenciatura., Universidad Complutense de Madrid, España, 1988.

García-Sánchez F., Ruíz-Cortina J. L., Lira-Galeana C. and Ponce-Ramírez L.; Critical point calculations for oil reservoirs fluids systems using the SPHCT equation of state., *Fluid Phase Equilibria*, 81: 39-84, 1992.

González R., Parra O., Murrieta-Guevara F. and Trejo A.; Solubility of propane and butane in mixtures of n-alkanes., *Fluid Phase Equilibria*, 34: 69-81, 1987.

Handbook of chemistry and physics, 57th Ed. F-10., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1976.

Hazshe-Cheng C.; Vapor liquid equilibrium in the system carbon dioxide + n-pentane from 252 to 458 K at pressures to 10 MPa., *J. Chem. Eng. Data*, 4:319-323, 1989.

Heng-Joo N. and Robinson D.; The equilibria properties of selected naphtenics binary systems: carbon dioxide-methylciclohexene, hydrogen sulfide-methylciclohexane., *Fluid Phase Equilibria*, 2: 283-292, 1979.

High Pressure Co., manual 1976.

Izcapa-Treviño C. y Ponce-Ramírez L.; Avances y perspectivas de los procesos de extracción supercrítica., *Memorias del IV Coloquio Anual de Termodinámica*, SMT, México, 1989.

Korosi G. and Kováts E.; Density and surface tension of 83 organic liquids., *J. Chem. Eng. Data*, 26: 323-332, 1987.

Kratky O., Leopold H. and Stabinger H.; The application of mechanical oscillator techniques for the determination of the density of physical fluids., *Angew. Phys.* 27: 273-275, 1969.

Krichevsky I. R. and Karsarnovsky J. S.; *J. Chem. Am. Soc.* 57: 2168-2171, 1935.

Mansoori G. A. and Ely J. F.; Fluid Phase Equilibria, 22:253-260, 1985.

Massoud-Gasem K. A.; Binary vapor-liquid phase equilibrium for carbon dioxide + heavy normal paraffins., Ph. D. thesis, Oklahoma State U., Stillwater, OK. 1986.

Mc Glashan M. L.; Chemical thermodynamics caps. 12, 13 and 16., Academic Press Inc., London, 1979.

McHugh M. A. and Krukonis V. J.; Supercritical fluid extraction. cap. 1, Butterworth Publishers MA., 1986.

Mc Ray A., Berrick M. W. and Robinson Jr. R. L.; Solubilities of carbon dioxide in cyclohexane and trans-decaline at pressures to 10.7 MPa and temperatures from 323 to 423 K., J. Chem. Eng. Data, 31: 172-175, 1986.

Mondragón-Garduño M. y Trejo A.; Estudio experimental de la solubilidad de CO₂ en líquidos en la región del punto crítico., Memorias de la XXXV Convención Nacional IMIQ, México, 1991.

Mondragón-Garduño M. y Trejo A.; Solubilidad de hidrocarburos nafténicos a temperaturas de 293.15 K y 313.15 K a presiones moderadas., Memorias del VII Coloquio Anual de Termodinámica, SMT, México, 1992.

Murrieta-Guevara F., Romero-Martínez A. and Trejo A.; Solubilities of carbon dioxide and hydrogen sulfide in propylene carbonate, n-methylpyrrolidone and sulfolane., Fluid Phase Equilibria, 44: 105-115, 1988.

Murrieta-Guevara F. and Trejo R. A.; Liquid density as a function of temperature of five organic solvents., J. Chem. Eng. Data, 29: 204-206, 1984.

Orwoll R.A. and Flory P. J.; Equations of state parameters for n-alkanes, correlation with chain length., J. American Chem. Soc. 89: 26- 1967.

Paulaitis M. E, Penninger J. M., Gray R. D. and Davidson P.; Chemical engineering at supercritical fluid conditions, cap

1., Ann Arbor Science Publisher, Michigan, 1983.

Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N. and Gomez de Azevedo E.; Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, caps 3 and 8., Prentice Hall Inc., New Jersey, 1986.

Progogine I. and Defay R.; Chemical Thermodynamics. Longmans Publishers., London, 1967.

Rebolledo L. E.; Estudio de la solubilidad de dióxido de carbono y ácido sulfhídrico en mezclas de sulfolano con alcanolaminas., Tesis de Maestría., Instituto Politécnico Nacional, México, 1990.

Riddick J. and Bunnger W. F.; Techniques of chemistry vol. II. Organic solvents 3^{ta} ed. John Wiley and Son., New York, 1970.

Rowlinson J. S. and Swinton F. L.; Liquids and liquid mixtures, 3^{ra} ed. cap. 6., Butterwort & Co., London, 1982.

Shibata S.K. and Sanler S. I.; High pressure vapor-liquid equilibria of mixtures of nitrogen, carbon dioxide and cyclohexane., J. Chem. Eng. Data, 34: 125-130, 1989.

Starling K. E.; Fluid thermodynamics properties for light petroleum systems., Gulf Publishing Co. Houston, 1973.

Torres F. J. y Czitron G.V.; Métodos para solución de problemas con computadora digital, cap. IV p. 94., Ed. Representaciones y Servicios de Ingeniería, México, 1980.

Vignes J., Alt R. and Pichat M.; Algorithmes analyse et mise en oeuvre 2. équations et systèmes non lineaires, cap. V p. 267., Ed. Technip., París, 1980.

Walas S.M.; Phase equilibria in chemical engineering, cap. 2., Ed. Butherworth Publisher, USA, 1985.

A. ANALISIS DE ERRORES

En mediciones experimentales el análisis de errores proporciona un cálculo razonable del error que se presenta debido a la precisión de los instrumentos y la técnica empleada. Los resultados obtenidos del análisis de errores proporcionan una banda llamada de error donde los resultados experimentales son confiables y se aplican para dar el máximo cambio posible a la mediciones experimentales.

Si se tiene que

$$Y = F(X_1, X_2, \dots, X_n) \dots\dots\dots A1$$

con errores en cada una de las variables X_1, X_2, \dots, X_n expresados por $\Delta X_1, \Delta X_2, \dots, \Delta X_n$ respectivamente, entonces el error asignado a Y será, según el reporte 1.2 de I.U.P.A.C. sobre presentación de resultados de mediciones experimentales

$$\Delta Y = \left[\sum \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right) \Delta X_i \right]^2 \right]^{1/2} \dots\dots\dots A1$$

Las variaciones o errores (Δ) de temperatura y presión que se tienen en el termocompresor y en la celda de equilibrio son en promedio de $\Delta T = 0.2$ K y de $\Delta P = 0.2$ bar respectivamente. Cuando se aplica la ecuación de estado estas variaciones independientemente, se estima que el error del cálculo del volumen molar del gas, expresado mediante la ecuación

$$\Delta v_m^{T,P} = \left\{ \left[\Delta v_m^T \right]^2 + \left[\Delta v_m^P \right]^2 \right\}^{1/2} \dots\dots\dots A2$$

es en promedio de

$$\Delta V_m^{T,P} = 2.5 \text{ cm}^3 / \text{mol} \quad \dots\dots\dots \text{A3}$$

El error en el número de moles inyectadas del termocompresor a la celda de equilibrio, en función del volumen del termocompresor y los volúmenes molares del gas para los estados termodinámicos inicial (i) y final (f) con sus respectivos errores se obtiene de la ecuación 2.2.5, cuya expresión final es

$$\Delta n_{iny} = \left\{ \left[\left(1 / v_{m,r} - 1 / v_{m,i} \right) \Delta V_{TC} \right]^2 + \left(V_{TC} \Delta v_m \right)^2 \left(1 / v_{m,r}^4 + 1 / v_{m,i}^4 \right) \right\}^{1/2} \quad \dots\dots \text{A3}$$

que para el caso de dos puntos extremos del intervalo de medición (primero y sexto) del sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{16}$ a 308.15 K, con valores inicial y final para el volumen molares de 390.6 a 399.8 y de 461.8 a 464.5 en cm^3 / mol respectivamente, obtenidos con la ecuación de estado, se estima un error de

$$\Delta n_{iny} = 0.021; \quad 0.015 \quad \dots\dots\dots \text{A4}$$

En la celda de equilibrio el error en la densidad del disolvente es $\Delta \rho = 0.001 \text{ g} / \text{cm}^3$, mientras que el correspondiente a la pesada es de $\Delta m = 0.01 \text{ g}$, son del orden de la precisión de los aparatos empleados. Con estos valores el error en el volumen del disolvente en la celda de equilibrio se obtiene de la ecuación 33.2.2, cuya expresión final es

$$\Delta V_{C16}^l = \left\{ \left[\Delta m_{C16} / \rho_{C16} \right]^2 + \left[(m / \rho^2) \Delta \rho \right]^2 \right\}^{1/2} \quad \dots \text{A5}$$

para los valores de $m=54.84 \text{ g}$ de disolvente, con densidad a 308.15 K

de $\rho = 0.7446 \text{ g / cm}^3$, el error en el volumen de la fase líquida es

$$\Delta V_{C16}^L = 0.013 \text{ cm}^3 \dots\dots\dots A6$$

el error en el volumen de la fase gas, se obtiene a partir de la ecuación 3.2.3, mencionada anteriormente y se expresa como

$$\Delta V_{CO2}^G = \{ [\Delta V_s]^2 + [\Delta V_{C16}]^2 \}^{1/2} \dots\dots\dots A7$$

donde el error calculado para el volumen del sistema fue de $V_s = 19.2 \text{ cm}^3$, con lo cual se obtiene

$$\Delta V_{CO2}^G = 20.3 \text{ cm}^3 \dots\dots\dots A8$$

de la ecuación 3.2.4, que corresponde al número de moles de gas necesarios para mantener las condiciones de equilibrio P.T, se obtiene que el error asignado a esta variable está representado por medio de

$$\Delta n_{CO2}^G = \{ [\Delta V_{CO2}^G / v_m]^2 + [(V_{CO2}^G / (v_{m,CO2}^G)^2) \Delta V_{m,CO2}^G]^2 \}^{1/2} \dots\dots\dots A9$$

que para los puntos experimentales mencionados, en el intervalo de medición tienen un error de

$$\Delta n_{CO2}^G = 0.053, 0.044 \text{ moles, respectivamente} \dots\dots\dots A10$$

el error en el número de moles del gas en la fase líquida, que se obtiene de la ecuación 3.2.5, es

$$\Delta n_{CO_2}^L = \{ [\Delta n_{iny}]^2 + [\Delta n_{CO_2}^G]^2 \}^{1/2} \dots\dots\dots A11$$

que con los valores de los puntos experimentales mencionados anteriormente se obtienen los valores de

$$\Delta n_{CO_2}^L = 0.03, 0.07 \text{ moles, respectivamente} \dots\dots\dots A12$$

finalmente el error asignado a la fracción molar del gas disuelto en la fase líquida, que se obtiene a partir de la ecuación 3.2.6, y cuya expresión es

$$\Delta x_{CO_2}^L = 1 / (n_{CO_2}^L + n_{C16}^L)^2 \{ [n_{C16}^L \Delta n_{CO_2}^L]^2 + [n_{CO_2}^L \Delta n_{C16}^L]^2 \}^{1/2} \dots\dots\dots A13$$

con los valores de los puntos experimentales mencionados anteriormente los valores de los errores para la fracción molar disuelta del gas en la fase líquida es ahora

$$\Delta x_{CO_2}^L = 0.06, 0.01 \dots\dots\dots A14$$

y debido a que se trata de dos puntos extremos del intervalo de medición, se puede considerar que en promedio, el error esperado para los valores reportados es de

$$\Delta x_{CO_2}^L = 0.03 \dots\dots\dots A15$$

B DIAGRAMA DE BLOQUES PARA EL AJUSTE DE $K_{i,j}$

La figura B1, muestra una simplificación del diagrama de bloques empleado para ajustar el parámetro de interacción binaria $K_{i,j}$, que se incluye en las reglas de combinación para los términos cruzados.

El bloque en donde se representa la solución del equilibrio termodinámico, el criterio empleado fue el de isofugacidades, la función objetivo F , fue relacionada con las desviaciones relativas absolutas de la presión experimental y la calculada del equilibrio termodinámico, como se describió en el texto, el criterio de convergencia fue del orden de 10^{-4} y finalmente el parámetro de interacción binaria $k_{i,j}$ fue iterativamente modificado por medio de bisecciones.

