

00582
7



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

**“ESTUDIO SOBRE LA EXTRACCIÓN
DE HIDROCARBUROS NO VOLÁTILES CON
DISOLVENTES SUPERCRÍTICOS”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

M. C. RAFAEL EUSTAQUIO RINCÓN

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Arturo Trejo Rodríguez

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



2003

4



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 esta 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.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Primer vocal	Dr. Luis Ponce Ramírez
Segundo vocal	Dr. Ignacio González Martínez
Tercer vocal	Dr. Eduardo Bárzana García
Secretario	Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa
Primer suplente	Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez
Segundo suplente	Dr. Otilio Hernández Garduza

Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de Termodinámica del Área de Investigación en Termofísica del Instituto Mexicano del Petróleo.



Dr. Arturo Trejo Rodríguez
Director de tesis



M.C. Rafael Eustaquio Rincón
Sustentante

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi gratitud a la **Universidad Nacional Autónoma de México** ya que esta institución me ha permitido llevar a cabo mi formación académica de posgrado.

Agradezco a las autoridades del **Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)** la oportunidad que me han brindado para el desarrollo de este trabajo de investigación, el cual representa un logro importante en mi vida personal. La experiencia adquirida durante el desarrollo de este proyecto será vertida en beneficio del IMP y de Petróleos Mexicanos, con lo que espero contribuir al desarrollo de México.

De manera especial agradezco al **Dr. Arturo Trejo Rodríguez** por la dirección de este proyecto doctoral, por sus sabios consejos, su paciencia y sobre todo por su amistad proporcionados durante el desarrollo de este proyecto de investigación.

También deseo agradecer a los compañeros del Laboratorio de Termodinámica del IMP: **Jacinto, María Esther, Ascención, Joel, Verónica, Blanca Estela, Raúl y Apolinar** por el apoyo, comentarios y sugerencias que permitieron enriquecer el contenido de esta tesis, así como por su amistad brindada hasta la fecha.

Finalmente agradezco a todas las personas que de una u otra forma contribuyeron a la realización de esta tesis.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DEDICATORIA

A **mi esposa Victoria Cristina** por su amor, apoyo y comprensión proporcionados incondicionalmente. Deseo que este logro de ambos recompense en parte las horas y atenciones que ha dejado de recibir de mi persona en aras de realizar esta tesis.

A **nuestras hijas Jessica, Karina y Raquel**, regalos maravillosos que nos motivan a esforzarnos diariamente y por quienes existe ese deseo de superación.

A **mis padres Clicerio y Emilia**, quienes me dieron la vida y me transmitieron los valores morales y el ejemplo de la familia.

A **todos mis familiares y amigos**, de quienes he recibido apoyo y siempre han encomiado mis esfuerzos de superación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

	Página
Índice de tablas	I
Índice de figuras	V
Resumen	1
Introducción	4
Motivación	8
Objetivos del proyecto	10
Capítulo 1 Fundamentos de la extracción supercrítica	12
1.1 Disolvente supercrítico	13
1.2 Equilibrio de fases a alta presión	18
1.3 Diagramas de fases de sistemas binarios	20
1.3.1 Diagramas de fases de sistemas CO ₂ /hidrocarburo	23
1.3.2 Equilibrio sólido-fluido supercrítico	24
1.4 Fuerzas intermoleculares	27
1.5 Métodos experimentales para el estudio del equilibrio de fases a alta presión	30
1.6 Equilibrio de fases a partir de ecuaciones de estado	35
Capítulo 2. Aparato y metodología experimentales desarrollados en este trabajo	38
2.1 Aparato experimental	38
2.2 Calibración de los instrumentos de medición	52
2.3 Calibración del volumen de la celda de preparación de la mezcla disolvente + codisolvente	58
2.4 Metodología experimental	60
2.5 Pureza y procedencia de los reactivos	65

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

	Página
Capítulo 3. Resultados experimentales y discusión	67
3.1 Calibración del equipo y metodología experimentales	67
3.2 Solubilidad de n-octadecano en CO ₂	79
3.3 Solubilidad de n-eicosano en CO ₂	88
3.4 Efecto de un codisolvente en la solubilidad de n-octadecano en CO ₂	93
3.5 Efecto de un codisolvente en la solubilidad de n-eicosano en CO ₂	97
Capítulo 4. Correlación de la solubilidad de hidrocarburos en CO₂ supercrítico	99
4.1 Ecuaciones cúbicas de estado	99
4.2 Ecuación de estado SAFT	107
4.3 Correlación de la solubilidad de n-octadecano en CO ₂ supercrítico con ecuaciones de estado	112
4.4 Correlación de la solubilidad de n-eicosano en CO ₂ supercrítico con ecuaciones de estado	120
4.5 Correlación de la solubilidad de n-octadecano en CO ₂ con la ecuación de Chrastil.	124
4.6 Correlación de la solubilidad de n-eicosano en CO ₂ con la ecuación de Chrastil	127
4.7 Correlación de la concentración de n-octadecano, metanol y CO ₂ en la fase vapor con ecuaciones de estado	130
4.8 Correlación de la concentración de n-eicosano, metanol y CO ₂ en la fase vapor con ecuaciones de estado	137
Logros y Aportaciones	143
Conclusiones y recomendaciones	146

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

	Página
Bibliografía	149
Apéndice A Análisis de errores	165
Apéndice B Aplicaciones de los fluidos supercríticos	168
B.1 Aplicaciones generales	169
B.2 Industria alimenticia	172
B.3 Industria farmacéutica	173
B.4 Formación de micropartículas	174
B.5 Propuestas de aplicación de disolventes supercríticos en la industria petrolera nacional	176
B.5.1 Recortes y lodos de perforación	177
B.5.2 Lodos aceitosos de refinerías	180
B.5.3 Derrame de hidrocarburos	184
B.5.4 Recuperación de diesel	184
B.5.5 Incremento en la producción de gasolina	185
Apéndice C Divulgación de resultados	187

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Índice de Tablas

Tabla		Pag.
1.1	Valores de algunas propiedades típicas de gas, fluido supercrítico y líquido	14
1.2	Propiedades físicas de algunas sustancias empleadas como disolventes en procesos de extracción supercrítica	17
1.3	Restricciones geométricas del equilibrio de fases (regla de las fases)	19
1.4	Clasificación de los métodos experimentales para el estudio del equilibrio de fases a alta presión	31
2.1	Volumen real de aire desplazado y volumen medido con el medidor de flujo	56
2.2	Calibración del volumen de la celda de almacenamiento para la preparación de la mezcla disolvente supercrítico + codisolvente	60
3.1	Fracción molar (y) de n-hexadecano en CO ₂ supercrítico a (8.296 y 9.643) MPa, a 308.15 K	68
3.2	Fracción molar (y) de n-hexadecano en CO ₂ supercrítico a (11.328 y 12.418) MPa, a 308.15 K	69
3.3	Aparatos y métodos de análisis empleados tanto en trabajos previos como en este trabajo para el estudio de la solubilidad de n-decano en CO ₂ supercrítico	72
3.4	Solubilidad de n-decano en CO ₂ supercrítico, a 344.15 K	75
3.5	Datos de solubilidad de n-decano en CO ₂ supercrítico, a 344.15 K, reportados por Reamer y Sage y obtenidos en este estudio	76
3.6	Estabilidad en el control de temperatura y presión de la celda de equilibrio	78
3.7	Datos experimentales de solubilidad en fracción molar (y) de n-octadecano en CO ₂ supercrítico obtenidos en este trabajo	80
3.8	Datos experimentales de solubilidad en fracción molar (y) de n-icosano en CO ₂ supercrítico obtenidos en este trabajo	88
3.9	Datos experimentales de solubilidad de n-octadecano en CO ₂ supercrítico como función de la presión, a 310.15 K, empleando metanol como codisolvente	96

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla		Pag.
3.10	Datos experimentales de solubilidad de n-eicosano en CO ₂ supercrítico como función de la presión, a 310.15 K, empleando metanol como codisolvente	98
4.1	Ecuaciones que han sido empleadas para la correlación de datos de equilibrio de fase y solubilidad en mezclas soluto/disolvente supercrítico	100
4.2	Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO ₂ a 310.15 K, experimentales y calculados con la ecuación de PRSV y la regla de mezclado de van der Waals de un parámetro	113
4.3	Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO ₂ a 310.15 K, experimentales y calculados con la ecuación de RKSM y la regla de mezclado de van der Waals de un parámetro	114
4.4	Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO ₂ a 310.15 K, experimentales y calculados con PRSV, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros	115
4.5	Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO ₂ a 310.15 K, experimentales y calculados con RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros	116
4.6	Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO ₂ a 313.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros	117
4.7	Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO ₂ a 333.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros	117
4.8	Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO ₂ a 353.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros	118
4.9	Datos de solubilidad del sistema n-eicosano + CO ₂ a 310.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros	121
4.10	Datos de solubilidad del sistema n-eicosano + CO ₂ a 313.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros	121
4.11	Datos de solubilidad del sistema n-eicosano + CO ₂ a 333.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros	122

Tabla		Pag.
4.12	Datos de solubilidad del sistema n-eicosano + CO ₂ a 353.15 K , experimentales y calculados con PRSV y RKSM , empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros	122
4.13	Solubilidad de n-octadecano en CO ₂ supercrítico, valores experimentales y calculados con la ecuación de Chrastil	125
4.14	Parámetros de ajuste de la ecuación de Chrastil para CO ₂ + n-octadecano, como función de la temperatura	125
4.15	Solubilidad de n-eicosano en CO ₂ supercrítico, valores experimentales y calculados con la ecuación de Chrastil	128
4.16	Parámetros de ajuste de la ecuación de Chrastil para CO ₂ + n-eicosano, como función de la temperatura	129
4.17	Fracción molar (y) de n-octadecano (n-C ₁₈), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO ₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de PRSV , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 4.82 % en fracción molar	131
4.18	Fracción molar (y) de n-octadecano (n-C ₁₈), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO ₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de RKSM , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 4.82 % en fracción molar	133
4.19	Fracción molar (y) de n-octadecano (n-C ₁₈), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO ₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de PRSV , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 7.46 % en fracción molar	135
4.20	Fracción molar (y) de n-octadecano (n-C ₁₈), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO ₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de RKSM , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 7.46 % en fracción molar	137
4.21	Fracción molar (y) de n-eicosano (n-C ₂₀), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO ₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de PRSV , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 5.23 % en fracción molar	138
4.22	Fracción molar (y) de n-eicosano (n-C ₂₀), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO ₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de RKSM , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 5.23 % en fracción molar	139

Tabla		Pag.
4.23	Fracción molar (y) de n-eicosano ($n\text{-C}_{20}$), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO_2) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de PRSV , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 7.43 % en fracción molar	141
4.24	Fracción molar (y) de n-eicosano ($n\text{-C}_{20}$), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO_2) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de RKSM , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 7.43 % en fracción molar	142
A.1	Errores de las variables que participan en el cálculo de Δy	166
A.2	Efecto del cambio de una variable sobre el cálculo de la fracción molar de soluto	167
B.1	Producción diaria promedio de combustibles por parte de PEMEX	185

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Índice de Figuras

Fig.		Pag.
1.1	Diagrama de fases en el plano presión-temperatura para una sustancia pura	12
1.2	Densidad del CO ₂ en un amplio intervalo de presión y temperatura	14
1.3	Densidad del etano en un amplio intervalo de presión y temperatura	15
1.4	Viscosidad del CO ₂ en un amplio intervalo de presión y temperatura	16
1.5	Clasificación del comportamiento de fases de mezclas binarias	21
1.6	Curvas críticas (esquemático) de los sistemas CO ₂ /hidrocarburo	24
1.7	Proyección PT para un sistema típico sólido/fluido supercrítico	26
1.8	Representación isotérmica de diagramas tipo IV	26
1.9	Molécula no polar y con carga momentánea	28
1.10	Dipolo inducido por una molécula vecina	28
1.11	Enlaces por puente de hidrógeno entre moléculas de agua	30
2.1	Arreglo experimental del aparato de extracción a condiciones supercríticas, primera versión	38
2.2	Presaturador y celda de equilibrio de acero inoxidable, presión máxima de trabajo de 40 MPa	40
2.3	Termocompresor de acero al carbón con tapas de acero inoxidable	41
2.4	Celda de separación soluto – disolvente supercrítico, de vidrio Pyrex	42
2.5	Transductor diferencial de presión, el cual emplea una placa metálica para determinar la presión del sistema	44
2.6	Arreglo experimental del equipo de extracción a condiciones supercríticas, segunda versión	47
2.7	Tercera versión del arreglo experimental del aparato de extracción a condiciones supercríticas	48
2.8	Arreglo experimental del equipo de extracción a condiciones supercríticas, versión final	50
2.9	Calibración del transductor de presión Validyne, se incluyen los datos obtenidos tanto en el ciclo ascendente como en el descendente	53

Fig.		Pag.
2.10	Calibración del transductor de presión Sedeme, se incluyen los datos obtenidos tanto en el ciclo ascendente como en el descendente	54
2.11	Arreglo experimental para la calibración del medidor de vía húmeda por desplazamiento de aire	56
2.12	Equipo para calibrar el volumen de la celda de almacenamiento disolvente supercrítico + codisolvente	59
2.13	Equipo de extracción a condiciones supercríticas, detalle de válvulas	61
2.14	Celda de vidrio para introducir el soluto	62
3.1	Solubilidad del n-hexadecano en CO ₂ supercrítico, a 308.15 K	71
3.2	Diferencias de solubilidad del n-hexadecano en CO ₂ supercrítico a 308.15 K entre valores experimentales y de literatura	71
3.3	Diferencias entre los valores de solubilidad de n-decano en CO ₂ reportados en literatura con respecto a los valores obtenidos por Reamer y Sage	73
3.4	Solubilidad de n-decano en CO ₂ , a 344.15 K	75
3.5	Diferencias entre los valores de solubilidad de n-decano en CO ₂ reportados en literatura y obtenidos en este trabajo con respecto a los valores obtenidos por Reamer y Sage	77
3.6	Diferencia entre el valor de presión observado y la presión a la que se desea hacer la medición, para un experimento a la presión de 12.7 MPa	79
3.7	Solubilidad de n-octadecano en CO ₂ supercrítico como función de la presión	80
3.8	Solubilidad de n-octadecano en CO ₂ supercrítico como función de la temperatura	81
3.9	Concentración de CO ₂ en la fase vapor del sistema n-octadecano/CO ₂ , como función de la presión	82
3.10	Densidad del CO ₂ como función de temperatura y presión (Angus et al., 1976)	84
3.11	Viscosidad del CO ₂ como función de la presión (Fenghour et al., 1998)	85
3.12	Solubilidad de n-eicosano en CO ₂ supercrítico como función de la presión	89

Fig.		Pag.
3.13	Solubilidad de n-eicosano en CO ₂ supercrítico como función de la temperatura	90
3.14	Concentración de CO ₂ en la fase vapor del sistema n-eicosano/CO ₂ , como función de la presión	92
3.15	Comparación de la solubilidad experimental obtenida en este estudio de los sistemas n-octadecano/CO ₂ supercrítico y n-eicosano/CO ₂ supercrítico	93
3.16	Solubilidad de n-octadecano en CO ₂ supercrítico como función de la presión, empleando metanol como codisolvente	95
3.17	Solubilidad de n-eicosano en CO ₂ supercrítico como función de la presión, empleando metanol como codisolvente	97
4.1	Datos de solubilidad del n-octadecano en CO ₂ supercrítico, comparación entre valores experimentales y obtenidos con las ecuaciones de estado de PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros	119
4.2	Parámetros de interacción K_{12} y l_{12} empleados para la correlación de los datos de solubilidad de n-octadecano en CO ₂ supercrítico, empleando las ecuaciones de PRSV y RKSM	119
4.3	Datos de solubilidad del n-eicosano en CO ₂ supercrítico, comparación entre valores experimentales y obtenidos con las ecuaciones de estado de PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros	123
4.4	Parámetro de interacción utilizado para el ajuste de los datos experimentales de solubilidad de n-eicosano en CO ₂ supercrítico	124
4.5	Correlación de los datos de solubilidad de n-octadecano en CO ₂ a 310.15 y 313.15 K, mediante la ecuación de Chrastil	126
4.6	Parámetros de ajuste de la ecuación de Chrastil para CO ₂ + n-octadecano, como función de la temperatura	127
4.7	Correlación de los datos de solubilidad de n-eicosano en CO ₂ mediante la ecuación de Chrastil	129
4.8	Parámetros de ajuste de la ecuación de Chrastil para n-eicosano + CO ₂ , como función de la temperatura	130

Fig.		Pag.
4.9	Fracción molar de n-octadecano (n-C18), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO ₂) en la fase vapor, valores experimentales y calculados con la ecuación de PRSV , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 4.82 % en fracción molar	132
4.10	Fracción molar de n-octadecano (n-C18), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO ₂) en la fase vapor, valores experimentales y calculados con la ecuación de RKSM , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 4.82 % en fracción molar	134
4.11	Fracción molar de n-eicosano (n-C20), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO ₂) en la fase vapor, valores experimentales y calculados con la ecuación de PRSV , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 5.23 % en fracción molar	138
4.12	Fracción molar de n-eicosano (n-C20), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO ₂) en la fase vapor, valores experimentales y calculados con la ecuación de RKSM , a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 5.23 % en fracción molar	140
B.1	Vista de un aerogel antes y después del proceso de secado con un disolvente supercrítico	171
B.2	Secado de la madera con un disolvente supercrítico y con aire caliente	172
B.3	Vértebra humana después de ser conservada por medio de secado con un disolvente supercrítico	172
B.4	Muestras de productos extraídos de la cáscara de la naranja con un disolvente supercrítico	173
B.5	Boquilla empleada para expandir una mezcla de soluto + DSC, proceso RESS	175
B.6	Boquilla empleada para expandir una mezcla de soluto + DSC, proceso PCA	175
B.7	Separación del soluto mediante la técnica GAS	176
B.8	Diagrama esquemático del uso de lodos de perforación durante la perforación de un pozo petrolero	178
B.9	Unidad de recuperación de hidrocarburos contaminantes de matrices líquidas o sólidas	179
B.10	Lodo o Sedimentos del tanque TV-512 de Crudo Maya de la Refinería de Salina Cruz, Oaxaca	181

Fig.		Pag.
B.11	Muestra de sedimentos de Crudo Maya impregnada en empaque de acero inoxidable	181
B.12	Hidrocarburos extraídos de los sedimentos de Crudo Maya mediante el empleo de etano supercrítico	182
B.13	Micrografía del sedimento de Crudo Maya, la imagen de la izquierda tiene una ampliación de 130x, la de la derecha de 450x	183
B.14	Micrografía del residuo obtenido al extraerle los hidrocarburos al sedimento de Crudo Maya con etano supercrítico	183

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resumen

Con el fin de confirmar la posibilidad de llevar a cabo la extracción o separación de hidrocarburos mediante el empleo de disolventes supercríticos, especialmente de CO₂, en este proyecto doctoral se realizó un estudio de la solubilidad de hidrocarburos de alta masa molecular en CO₂ supercrítico como función de la presión, en el intervalo de (10 a 20) MPa y a las isotermas de (310.15, 313.15, 333.15 y 353.15) K. La solubilidad se determinó como la fracción molar del hidrocarburo en el CO₂ supercrítico, en la fase vapor, como función de la presión y la temperatura.

Para llevar a cabo el estudio experimental se diseñó y construyó un aparato en acero inoxidable, formado por tres secciones: de alimentación, de equilibrio y de muestreo. La calibración del aparato y la verificación de la metodología se realizaron mediante la comparación de datos obtenidos en este trabajo de la solubilidad de n-hexadecano en CO₂ supercrítico, a 308.15 K, en el intervalo de (8 a 12.5) MPa y de n-decano en CO₂, a 344.3 K, en el intervalo de (8 a 13) MPa, con datos reportados en la literatura. Los datos de solubilidad del sistema n-hexadecano/CO₂ supercrítico se reprodujeron con una exactitud de ± 0.0006 en fracción molar y los datos de solubilidad del sistema n-decano/CO₂ supercrítico se reprodujeron con una exactitud de ± 0.0002 en fracción molar.

El primer sistema estudiado en este proyecto es el formado por n-octadecano/CO₂, este sistema se estudió en los intervalos de presión y temperatura mencionados anteriormente. El error experimental determinado para la fracción molar de n-octadecano es de ± 0.0005 . La solubilidad del n-octadecano aumenta con incrementos de presión en el intervalo estudiado y la máxima solubilidad se obtuvo a la temperatura de 313.15 K. Estos resultados ya fueron publicados en la revista "Fluid Phase Equilibria".

También se estudió el sistema n-eicosano/CO₂ en los mismos intervalos de presión y temperatura que el sistema anterior, estos resultados fueron enviados para su publicación a la revista "The Journal of Supercritical Fluids". La solubilidad del n-eicosano es directamente proporcional al incremento de presión e inversamente proporcional al incremento de temperatura. El hidrocarburo de menor masa molecular presentó la mayor solubilidad, en todo el intervalo de presión y temperatura estudiado.

En este trabajo se evaluó el efecto de la concentración de un codisolvente en los sistemas: n-octadecano/ CO_2 y n-eicosano/ CO_2 , a 310.15 K, en el intervalo de (10 a 18) MPa, estos resultados serán publicados en la revista "The Journal of Supercritical Fluids". En ambos casos se observó que la adición del codisolvente (metanol) ocasionó un incremento de la solubilidad de los hidrocarburos en el disolvente estudiado. Se determinó un incremento en la solubilidad del n-octadecano de 102 y 131 por ciento con la presencia de 4.82 y 7.46 fracción molar de metanol en CO_2 supercrítico, respectivamente. La solubilidad del n-eicosano se incrementó en 138 y 235 por ciento con la presencia de 5.23 y 7.43 fracción molar de metanol en CO_2 supercrítico, respectivamente.

Con la finalidad de interpretar el comportamiento experimental de los sistemas estudiados se realizó la correlación de la solubilidad de los dos hidrocarburos en el CO_2 supercrítico mediante dos ecuaciones de estado: Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) y Redlich-Kwong-Soave-Mathias (RKSM). Para la aplicación de estas ecuaciones a mezclas se utilizó la regla de mezclado de van der Waals de uno y dos parámetros y se empleó una regla combinatorial que considera los parámetros de interacción binaria k_{ij} y l_{ij} . Para el sistema n-octadecano/ CO_2 se logró reproducir la concentración del CO_2 en la fase vapor con una desviación estándar promedio de 0.0005 en fracción molar con la ecuación de PRSV y de 0.0003 con la ecuación de RKSM. Para el sistema CO_2 /n-eicosano se logró reproducir la concentración del CO_2 en la fase vapor con una desviación estándar promedio de 0.0004 en fracción molar con la ecuación de PRSV y de 0.0003 con la ecuación de RKSM.

También se realizó la correlación de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo mediante la ecuación de Chrastil. Para el sistema n-octadecano/ CO_2 se logró reproducir la concentración del hidrocarburo en la fase vapor con una desviación estándar de 0.0004 en fracción molar. Se logró reproducir la concentración del hidrocarburo en la fase vapor del sistema n-eicosano/ CO_2 con una desviación estándar de 0.0002 en fracción molar. Por lo que se puede establecer que tanto con las ecuaciones de estado citadas como con la ecuación de Chrastil se logró una buena correlación de los datos experimentales.

De los resultados experimentales se concluye que la presión total es un parámetro que influye favorablemente en la solubilidad del hidrocarburo, tanto para n-octadecano como para n-eicosano, en el CO_2 supercrítico. Por el contrario, el incremento de temperatura disminuye dicha solubilidad, excepto en el intervalo de 310 a 313 K, para el sistema formado por n-octadecano/ CO_2 , donde el

incremento de temperatura ocasionó un aumento de la solubilidad del hidrocarburo en el disolvente.

El comportamiento de la solubilidad del hidrocarburo en el CO₂ se logró explicar de manera cualitativa mediante las interacciones intermoleculares presentes en este tipo de sistemas. También se explica claramente el efecto del codisolvente sobre las interacciones moleculares.

La experiencia obtenida durante el desarrollo de este proyecto doctoral ha permitido visualizar varias áreas de aplicación de los disolventes supercríticos, en la industria petrolera, para la separación de hidrocarburos. Las propuestas se pueden dividir en dos grupos: de alto impacto ambiental y de alto impacto económico. En el primer grupo se incluyen propuestas para la limpieza de recortes de perforación, suelos y lodos contaminados con hidrocarburos y en el segundo grupo se incluye el empleo de un disolvente supercrítico para la separación de hidrocarburos valiosos de corrientes de Refinería de Petróleos Mexicanos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Introducción

El conocimiento de los fluidos supercríticos (**FSC**) ha existido desde 1822. El Barón Cagniard de la Tour reportó la observación de la desaparición de la fase gas-líquido cuando se incrementaba la temperatura de ciertos materiales en tubos de vidrio cerrados. 27 años más tarde Hannay y Hogarth descubrieron que el incremento de presión ocasionaba que un soluto se disolviera en un FSC y la disminución de la presión ocasionaba la precipitación del soluto (http://98.1911encyclopedia.org/C/CA/CAGNIARD_DE_LA_TOUR.htm).

Pero es hasta 1940 que los procesos de extracción supercrítica (**PESC**) se empezaron a implementar a nivel industrial y a partir de 1970 se utilizaron de manera regular en la industria alimenticia (Brignole, 1986). De hecho, es tal el potencial de la extracción fluida supercrítica (**EFS**) que es posible aplicarla en la mayoría de los procesos industriales. Se ha utilizado para la obtención de productos naturales y alimenticios, por ejemplo: descafeinado del café y del té; extracción de lúpulos, extracción de aromas, esencias, sabores, perfumes y especias (Berna et al., 2000; Hansen et al., 2001); eliminación de la nicotina del tabaco (Chordia y Martínez, 2002); extracción de drogas de plantas (Yamini et al., 2001; Chiu et al., 2002); extracción de productos farmacéuticos (Medina y Bueno, 2001; Karami et al., 2001; Cocero y Ferrero, 2002). También se ha utilizado para la regeneración de carbón activado, catalizadores y filtros; para la separación y purificación de productos químicos: productos orgánicos oxigenados de sus soluciones acuosas; extracción de crudo y separación de hidrocarburos aromáticos y parafínicos (Guiliano et al., 2000; Park et al., 2000; Rudzinski y Aminabhavi, 2000); para la fabricación de micropartículas a escala nanométrica (Kröber y Tépel, 2002; Reverchon et al., 2002); para el secado de polímeros; para la extracción de tintas para la industria textil (Maeda et al., 2001), etc.

Debido a la intensa investigación desarrollada sobre la EFS se encuentran disponibles plantas comerciales que emplean esta técnica de separación. Por ejemplo la compañía Applied Separations, Inc. (<http://www.appliedseparations.com/>) ofrece la construcción de plantas basadas en fluidos supercríticos para la separación de: Grasas de productos lácteos; extracción de hidrocarburos bifenilos policlorados (PCB's, por sus siglas en inglés) de sedimentos de río; extracción de grasas de productos de chocolate, polvo de cocoa y chocolate líquido; extracción de aceite de semillas, etc.

El hecho de que ya haya plantas industriales que emplean FSC para la separación de una gran variedad de solutos y matrices no debe limitarnos para llevar a cabo investigación básica sobre estos fluidos, por dos razones importantes: Primero, esta investigación es primordial ya que de los resultados de esta investigación, de la experiencia obtenida y del entendimiento fisicoquímico será posible hacer el escalamiento para aplicar esta tecnología a nivel industrial en México; lo cual ayudará a disminuir la dependencia tecnológica de México con el extranjero. Segundo, se podrá realizar investigación básica directamente sobre solutos y matrices mexicanas, lo que garantizará el funcionamiento adecuado de las tecnologías que se desarrollen a futuro.

Por lo anteriormente expuesto es fácil establecer que los estudios experimentales y de cálculo del equilibrio de fases y solubilidad son de vital importancia para el desarrollo de nuevos procesos industriales. Además, estos estudios son necesarios para el desarrollo de modelos teóricos que permitan correlacionar o predecir el equilibrio de fases de sistemas multicomponentes.

El comportamiento de fases de un gran número de sistemas con dióxido de carbono (CO₂) supercrítico está recibiendo una gran atención de parte de los principales laboratorios de investigación del mundo. Esta atención ha sido motivada, en parte, por el gran atractivo de poder aplicar un disolvente económico e inofensivo a la salud para separar compuestos de alto valor comercial en un gran número de procesos industriales.

Como resultado de la intensa investigación mundial sobre estudios de extracción supercrítica (**ESC**), se encuentran reportados una gran cantidad de datos de solubilidad de hidrocarburos en CO₂. La mayor cantidad de estudios se han realizado con hidrocarburos poliaromáticos (PAH's, por sus siglas en inglés) y bifenilos policlorados (PCB's, por sus siglas en inglés) (Kurnik, et al., 1982; Miller et al., 1996; Yamini y Bahramifar, 2000; Johnston et al., 1982; Benner, 1998; Anitescu y Taviarides, 1997a,b; Miller et al., 1997; Iwai et al., 1998; Zhong et al., 1998; etc.) y en menor cantidad con hidrocarburos cíclicos (Nagarajan y Robinson, 1987) y lineales (Gasem et al., 1989; Inomata et al., 1987; Enick et al., 1985; Charoensombut-amon et al., 1986), entre otros.

Una razón lógica por la que la gran mayoría de estudios se han realizado sobre PAH's es debido a que se trata de hidrocarburos altamente peligrosos (que se producen durante la combustión de hidrocarburos: Diesel, gasolina, carbón mineral, vegetal, etc.) y se busca implementar una tecnología de extracción

supercrítica (**TESC**) que permita separarlos de matrices tales como suelos, lodos y residuos de una manera segura y económica.

Por otro lado, a pesar de existir algunos resultados sobre la solubilidad de hidrocarburos lineales de alta masa molecular en CO₂, ellos cubren un intervalo reducido ya sea en presión o temperatura.

Por lo que, el propósito de este proyecto es estudiar la solubilidad de hidrocarburos de alta masa molecular y naturaleza parafínica en CO₂ supercrítico en un amplio intervalo de presión y temperatura. Los resultados se obtuvieron bajo condiciones isotérmicas y se presentan como la fracción molar (y) del hidrocarburo en la fase vapor como función de la presión total (P) en el equilibrio.

Para realizar el estudio de la solubilidad de hidrocarburos de alta masa molecular en CO₂ supercrítico se diseñó y construyó un equipo experimental, reportado en el capítulo 2, capaz de soportar una presión interna de trabajo de hasta 20 MPa y una temperatura máxima de 423 K.

Los hidrocarburos estudiados son: n-decano, n-hexadecano, n-octadecano y n-eicosano, en el intervalo en presión de (10 a 20) MPa y en el intervalo en temperatura de (310 a 353) K. También se estudió la influencia de un codisolvente polar, en este caso metanol, en la solubilidad de n-octadecano en CO₂ y de n-eicosano en CO₂. El efecto del codisolvente sobre la solubilidad de los hidrocarburos se determinó en un intervalo de 4.82 a 7.46 fracción molar de metanol en CO₂. Los resultados experimentales obtenidos y su discusión se reportan en el Capítulo 3.

En el Capítulo 4 se incluye la correlación de los resultados experimentales PTy con dos ecuaciones de estado: Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) y Redlich-Kwong-Soave-Mathias (RKSM), y con la ecuación de Chrastil. La correlación de los datos experimentales de solubilidad de hidrocarburo en CO₂ supercrítico resultó mejor con la ecuación de RKSM que con la ecuación de PRSV. La concentración del CO₂ en la fase vapor en presencia de n-octadecano se logró reproducir con un error relativo de 0.13 % y 0.11 % con las ecuaciones de PRSV y RKSM, respectivamente. Mientras que en presencia de n-eicosano el error relativo fue de 0.07 % y 0.06 %, con las mismas ecuaciones. Por otro lado, fue posible obtener una buena correlación de los datos experimentales de solubilidad mediante el empleo de una funcionalidad con la densidad del CO₂, a través de la

ecuación de Chrastil. Se logró reproducir la concentración del CO_2 en la fase vapor, en presencia de n-octadecano, con un error relativo de 0.04 % en fracción molar. Mientras que la concentración del CO_2 en la fase vapor en presencia de n-icosano se reprodujo con un error relativo de 0.02 % en fracción molar.

A partir de los resultados obtenidos en este proyecto y de la experiencia adquirida se ha generado una serie de propuestas de aplicación de procesos de ESC para procesos de separación presentes en la industria de la refinación del petróleo, así como para la solución de varios problemas ambientales presentes en la industria petrolera. Estas propuestas se incluyen en el Apéndice B.

La serie de propuestas presentadas en el Apéndice B se pueden dividir como de alto impacto ambiental y de alto impacto económico. Las propuestas de impacto ambiental tienen que ver con la recuperación de hidrocarburos presentes en residuos peligrosos que genera PEMEX, tanto de lodos aceitosos de refinería originados por la sedimentación presente en los tanques de almacenamiento de crudo; como de recortes de suelo originados durante la perforación de los pozos petroleros, estos residuos al no ser tratados de manera adecuada ocasionan la contaminación del ambiente, tanto del aire como de los mantos freáticos. Las propuestas de impacto económico se refieren al mejor aprovechamiento de ciertas corrientes de PEMEX, esto es, mediante un disolvente supercrítico recuperar hidrocarburos empleados en corrientes utilizadas para la producción de productos de bajo valor comercial e incorporar estos hidrocarburos a corrientes para generar productos de mayor valor comercial, por ejemplo, recuperar hidrocarburos utilizados para la producción de combustóleo y utilizarlos para la producción de diesel.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Motivación

El petróleo debe ser procesado para obtener sus diversos subproductos. El petróleo crudo es una mezcla de diversas sustancias, las cuales tienen diferentes puntos de ebullición. Su separación se logra mediante el proceso llamado destilación fraccionada. Debido a la explotación del petróleo, la calidad de éste ha ido disminuyendo, por lo que cada vez es más difícil su procesamiento. El procesamiento del crudo de baja calidad conocido como "fondo de barril", como el crudo Maya para el caso de México, disminuye la capacidad de las plantas de refinación, originando una mayor cantidad de residuos con un alto contenido de hidrocarburos de alta masa molecular. Esto es, la separación de hidrocarburos en la torre de destilación primaria es cada vez menor, con un mismo flujo de crudo, por lo que los residuos de esta torre son cada vez mayores. Este residuo se envía a la torre de destilación al vacío y una vez más, es más difícil separar los hidrocarburos presentes en el corte alimentado a esta torre, por lo que los residuos de la torre de destilación al vacío contienen cada vez una mayor cantidad de hidrocarburos que no fueron posible de separar. Debido a lo anteriormente expuesto es necesario contar con nuevas técnicas de separación que permitan procesar crudo de menor calidad.

De los resultados de este estudio será posible **determinar si es factible la separación de los hidrocarburos de alta masa molecular mediante el empleo de disolventes supercríticos**, lo cual sería el primer paso indispensable, previo a la aplicación industrial.

Por otro lado, la explotación del petróleo ocasiona una gran cantidad de residuos con alto contenido de hidrocarburos, conocidos como residuos peligrosos. Uno de estos residuos se origina durante el proceso de perforación de pozos petroleros. Para lubricar el barreno empleado para la perforación de los pozos es necesario emplear aceites de perforación, los cuales tienen una gran cantidad de hidrocarburos. Estos hidrocarburos se quedan impregnados en los recortes. Durante 1999, 2000 y 2001 PEMEX Exploración y Producción (PEP) produjo 126 327, 135 867 y 200 000 toneladas de recortes y lodos de perforación, respectivamente (http://www.pemex.com/files/pdf/residuos_peligrosos_01_amb.pdf). Estos residuos deben ser tratados de una manera adecuada para evitar que ocasionen problemas de contaminación al ambiente, tanto al aire como a los mantos freáticos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con base en los estudios que se realizarán en este proyecto se logrará **establecer la posibilidad de aplicar la extracción supercrítica para recuperar los hidrocarburos presentes en recortes y lodos de perforación** producidos por PEMEX.

Otro problema importante relacionado con la industria petrolera es la producción de lodos aceitosos de fondos de tanques de almacenamiento de crudo. El petróleo crudo se concentra en las terminales marítimas y se envía a las refinerías para su tratamiento, tanto en la terminal marítima como en la refinería se almacena en tanques con capacidad de 200,000 y 500,000 barriles. En estos tanques se sedimentan sólidos, materia orgánica e hidrocarburos de alta masa molecular. Durante el 2001 tanto PEMEX Gas y Petroquímica Básica como PEMEX Refinación generaron en conjunto 15,451 toneladas de lodos aceitosos (http://www.pemex.com/files/pdf/residuos_peligrosos_01_amb.pdf). Estos sedimentos se retiran periódicamente y se envían a quemar a los hornos de las plantas cementeras. La quema de estos sedimentos origina la formación de hidrocarburos poliaromáticos que son cancerígenos. Por lo que es necesario contar con una técnica diferente para el tratamiento de estos sedimentos.

También se está proponiendo el empleo de la ESC para la separación de los hidrocarburos presentes en los sedimentos de tanques de almacenamiento de crudo. **Esta posibilidad puede fundamentarse con los resultados de la investigación básica que se desarrolle en este estudio.**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Objetivos del proyecto

Objetivo General

Diseñar y construir una infraestructura y una metodología experimentales apropiadas para el estudio de la solubilidad de hidrocarburos de alta masa molecular en disolventes supercríticos en un amplio intervalo de presión y temperatura; con el fin de generar información termodinámica relevante para la aplicación industrial de la extracción supercrítica en la industria petrolera nacional.

Objetivos particulares

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- ◆ Diseñar y construir un equipo para estudiar la solubilidad de hidrocarburos de alta masa molecular en disolventes supercríticos, en un intervalo de (298.15 a 373.15) K.
- ◆ Desarrollar la metodología experimental para el estudio de solubilidad de solutos en disolventes supercríticos y reproducir datos de solubilidad reportados en literatura.
- ◆ Estudiar la solubilidad de n-octadecano en CO₂ supercrítico a (310.15, 313.15, 333.15 y 353.15) K en el intervalo de (10 a 20) MPa.
- ◆ Estudiar la solubilidad de n-eicosano en CO₂ supercrítico a (310.15, 313.15, 333.15 y 353.15) K en el intervalo de (10 a 20) MPa.
- ◆ Estudiar el efecto de un codisolvente en la solubilidad de n-octadecano en CO₂ supercrítico a 310.15 K en el intervalo de (10 a 20) MPa.
- ◆ Estudiar el efecto de un codisolvente en la solubilidad de n-eicosano en CO₂ supercrítico a 310.15 K en el intervalo de (10 a 20) MPa.
- ◆ Correlacionar los datos experimentales de solubilidad de los hidrocarburos antes mencionados con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera y Redlich-Kwong-Soave-Mathias.
- ◆ Correlacionar los datos experimentales de solubilidad de los hidrocarburos antes mencionados con la ecuación de Chrastil.
- ◆ Analizar los resultados de solubilidad de hidrocarburos de alta masa molecular en CO₂ supercrítico, desde un punto de vista termodinámico, con el propósito

de establecer una hipótesis que permita explicar el comportamiento de los sistemas binarios y ternarios estudiados en este proyecto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 1. Fundamentos de la extracción supercrítica

El fenómeno de extracción de solutos no volátiles con un disolvente que está bajo condiciones supercríticas está directamente relacionado con el equilibrio de fases, existen al menos dos fases en equilibrio, la fase condensada (sólido) y la fase fluida (disolvente). Se le conoce con el nombre de extracción supercrítica debido a que el proceso se lleva a cabo a condiciones de temperatura y presión por arriba de la temperatura crítica (T_c) y presión crítica (P_c) del disolvente. La región supercrítica se muestra de manera sombreada en la Figura 1.1.

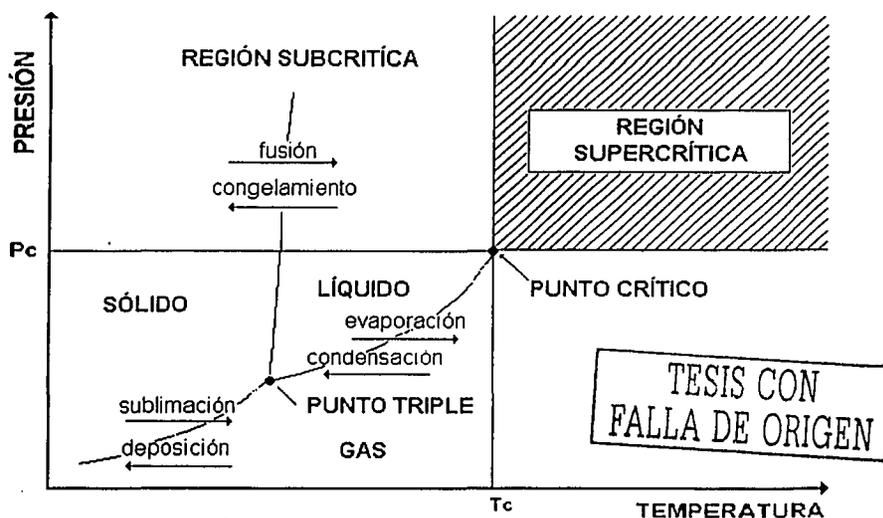


Figura 1.1 Diagrama de fases en el plano presión-temperatura para una sustancia pura.

Así como la separación de dos o más sustancias por destilación está basada en la diferencia de presión de vapor de los componentes, la separación mediante la extracción fluida supercrítica está basada en las propiedades termofísicas de los componentes, estas propiedades están determinadas por las interacciones intermoleculares entre las moléculas del soluto y del disolvente. De cierto modo, en la extracción con disolventes supercríticos se involucran ambos efectos mencionados anteriormente, por lo que incluso se ha propuesto el término destracción para nombrar al proceso de extracción supercrítica (Schneider et al., 1980).

Los procesos de extracción a condiciones supercríticas se empezaron a implementar a nivel industrial a partir de los años 40's del siglo pasado, pero es a partir de los años 70's cuando se empezaron a utilizar de manera más amplia, principalmente en la industria alimenticia y en menor grado en las industrias química y petrolera (Brignole, 1986). Algunos de los procesos, a condiciones supercríticas, que se llevan a cabo a nivel industrial son: Descafeinización (Leyers Et al., 1991, Zosel, 1981); recuperación de aromas y esencias (Vitzthum and Hubert, 1978; SKW Biosystems, 2002); extracción de aceites (Friedrich et al., 1982; Gopalakrishnan y Narayanan, 1991); deodorización (Natex 2002; Zosel, 1976); recuperación de aceite pesado (Eisenbach et al., 1983; Park et al., 2000); desasfaltización (Brown 2002; Zosel, 1978), entre otros.

Con el objetivo de evaluar la posibilidad de sustituir los procesos convencionales de separación por procesos de extracción supercrítica, es necesario conocer las propiedades termodinámicas de los fluidos involucrados en dichos procesos, debido a esto es que actualmente, en todo el mundo, los procesos de extracción supercrítica son objeto de una extensa investigación a nivel termodinámico.



1.1 Disolvente supercrítico

Un fluido supercrítico (**FSC**) presenta propiedades termodinámicas y de transporte particularmente singulares, tales como densidad, viscosidad y coeficiente de difusión, cuyos valores son intermedios entre los de líquidos y los de gases, como puede verse en la Tabla 1.1. Esta particular combinación de propiedades es una característica única de los fluidos supercríticos que los vuelve muy útiles como disolventes. La densidad de estos fluidos, parecida a la de un líquido, les da un buen poder disolvente, mientras que la viscosidad relativamente baja y la difusividad relativamente alta, como las de un gas, les permite una gran capacidad de penetración dentro del soluto, por lo que la velocidad de transferencia de masa de los solutos es mayor dentro de un FSC que dentro de un líquido.

Otra característica interesante de los FSC es que se puede modificar sus propiedades tales como densidad y viscosidad, dentro de amplios intervalos, mediante cambios relativamente pequeños de presión y temperatura. Por ejemplo, en la Figura 1.2 es posible observar que la densidad del CO_2 aumenta con

incrementos de presión y disminuye con incrementos de temperatura. Los cambios de mayor magnitud de los valores de densidad se observan cerca del punto crítico del CO₂ (temperatura crítica = 304.21 K, Presión crítica = 7.4 MPa) tanto en presión como en temperatura.

Tabla 1.1 Valores de algunas propiedades típicas de gas, fluido supercrítico y líquido

Propiedad	Gas	FSC	Líquido
Densidad (g/cm ³)	0.0006 – 0.0020	0.2 - 0.9	0.6 – 1.6
Coefficiente de difusión (cm ² /s)	0.1 – 0.4	0.0002 – 0.0007	0.000002 – 0.00002
Viscosidad (cP)	0.01 – 0.03	0.01 – 0.09	0.20 – 3.0

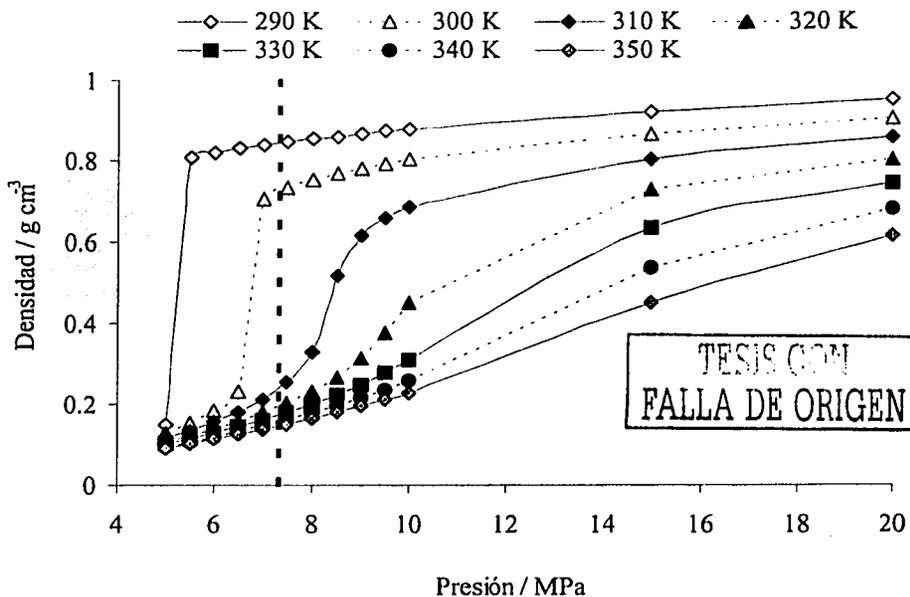


Figura 1.2 Densidad del CO₂ en un amplio intervalo de presión y temperatura (Angus et al., 1976). La línea punteada vertical indica la presión crítica del CO₂. Los símbolos vacíos se encuentran a una temperatura menor a la temperatura crítica del disolvente, los símbolos llenos están por arriba de esta temperatura.

En la Figura 1.3 se reporta la densidad del etano como función de la presión y temperatura. También para este disolvente es posible observar como los valores de la densidad aumentan con el incremento de la presión y disminuyen con incrementos de temperatura.

En la Figura 1.4 se incluye el comportamiento de la viscosidad del CO_2 como función de presión y temperatura. El comportamiento de los valores de viscosidad presenta una funcionalidad similar a la observada para los valores de densidad del CO_2 , esto es, la viscosidad se incrementa con el aumento de presión, observándose un incremento drástico de la viscosidad cerca del punto crítico del CO_2 .

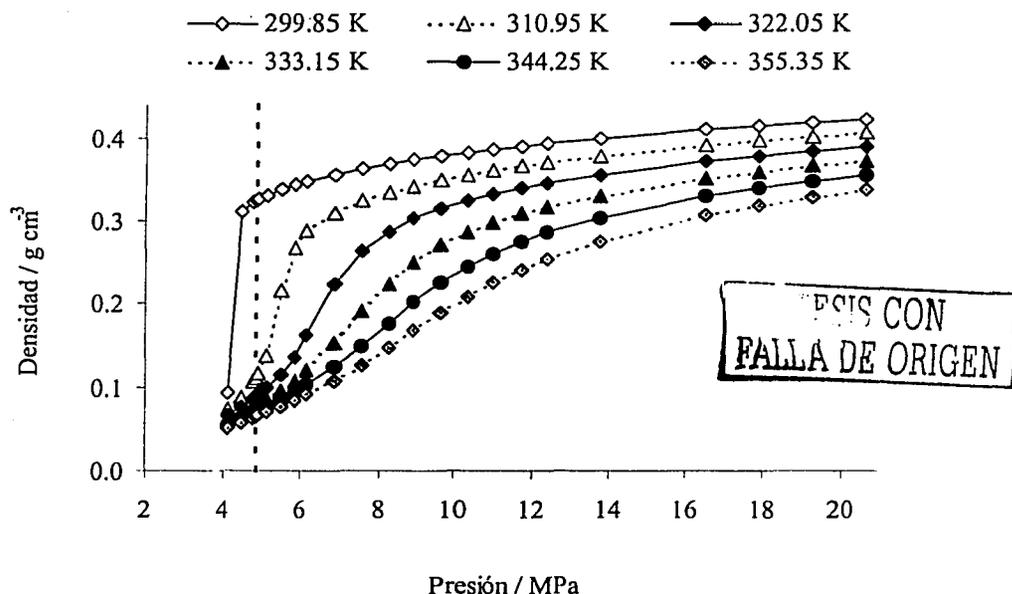


Figura 1.3 Densidad del etano en un amplio intervalo de presión y temperatura (Goodwin et al., 1976). La línea punteada vertical indica la presión crítica del etano. Los símbolos vacíos se encuentran a una temperatura menor a la temperatura crítica del disolvente, los símbolos llenos están por arriba de esta temperatura.

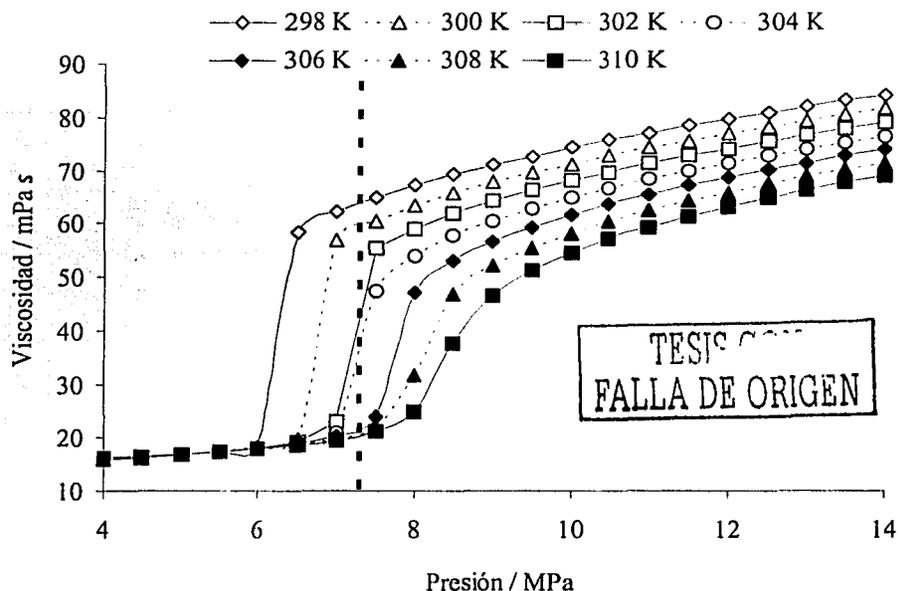


Figura 1.4 Viscosidad del CO_2 en un amplio intervalo de presión y temperatura (Fenghour et al., 1998). La línea punteada vertical indica la presión crítica del CO_2 . Los símbolos vacíos se encuentran a una temperatura menor a la temperatura crítica del disolvente, los símbolos llenos están por arriba de esta temperatura.

Además, la aplicación de procesos de extracción supercrítica a nivel industrial es técnica y económicamente factible ya que las condiciones de temperatura y presión son relativamente bajas, o sea, que no es necesario equipo muy especializado para llevar a cabo estos procesos, lo contrario los volvería caros e inoperantes. Lo anterior puede constatarse en la Tabla 1.2, donde se presentan las propiedades físicas de algunos disolventes que ya han sido empleados en el ámbito industrial. Por ejemplo, para una separación donde se utilice CO_2 o etano como disolvente, a 306 K ya se podría llevar a cabo la separación del soluto, ésta es una temperatura realmente baja, como referencia se sabe que en una torre de destilación primaria de una refinería de petróleo se llegan a alcanzar hasta 600 K para llevar a cabo la separación de hidrocarburos de alta masa molecular.

Para obtener una solubilidad apreciable de un componente poco volátil en un gas comprimido, la densidad (ρ) del disolvente debe ser mayor a la densidad

crítica (ρ_c) de dicho disolvente, ya que en caso contrario el poder disolvente o de extracción del disolvente es relativamente bajo. Para lograr que se cumpla que $\rho > \rho_c$ es necesario que T y P sean mayores a T_c y P_c del disolvente. En la práctica, los procesos de extracción supercrítica reportados en la literatura se encuentran dentro del intervalo $1.0 < T_r < 1.2$, donde T_r ($=T/T_c$) es la temperatura reducida del disolvente puro (Mc Hugh y Krukonis, 1986).

Tabla 1.2.- Propiedades físicas de algunas sustancias empleadas como disolventes en procesos de extracción supercrítica.

Disolvente	T_c / K	P_c / MPa	$\rho_c / (g\ cm^{-3})$
metano	190.4	4.60	0.162
etileno	282.4	5.04	0.215
dióxido de carbono	304.1	7.38	0.469
etano	305.4	4.88	0.203
propileno	364.9	4.60	0.232
propano	369.8	4.25	0.217
n-butano	425.2	3.80	0.228
n-pentano	469.7	3.37	0.237

Datos obtenidos de Reid et al., 1987.

Para efectuar la extracción de solutos no volátiles se puede elevar el poder disolvente del fluido mediante el incremento de presión y/o temperatura y después reducir la presión para separar el componente extraído y recuperar el disolvente. Además, los procesos de extracción supercrítica se pueden llevar a cabo a temperaturas menores que, por ejemplo, la destilación y por lo tanto pueden ser aplicados para separar sustancias que son térmicamente inestables. Por lo que esto significa un ahorro de energía por la facilidad con que se pueden recuperar los disolventes.

King et al. (1983) resumen varias ventajas de trabajar a condiciones supercríticas de la siguiente manera:

- ♦ La separación del disolvente y el soluto es fácil y se puede llevar a cabo a un costo bajo.

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

- ◆ Es posible emplear disolventes que, debido a sus propiedades físicas, no pueden emplearse en la extracción líquida convencional. Un ejemplo importante es el bióxido de carbono (CO_2), el cual no existe en estado líquido a presión atmosférica, y para el cual se ha encontrado un número ilimitado de aplicaciones en la industria alimenticia ya que no es inflamable y es inocuo para la salud.
- ◆ Es posible, con un mismo disolvente, tener un amplio intervalo de selectividad y poder disolvente simplemente al variar la temperatura y presión del proceso.
- ◆ Controlando temperatura y presión es posible obtener alta difusividad y baja viscosidad, lo que permite una mejor penetración del disolvente en el soluto y, por ende, el proceso de extracción se vuelve muy eficiente.

La investigación experimental del equilibrio de fases asociada con la extracción supercrítica proporciona la información fundamental y las bases para la aplicación a nivel industrial de cualquier proceso de extracción supercrítica. En general, las técnicas experimentales para estudiar el comportamiento del equilibrio de fases de la extracción fluida supercrítica se pueden clasificar en tres categorías: estática, semi-flujo y flujo completo. En un sistema estático (Fontalba et al., 1982; Legret et al., 1981; Mc Hugh et al., 1984), tanto el disolvente como el soluto se introducen en una celda y se confinan hasta que se alcance el equilibrio termodinámico. La técnica más común es la de semi-flujo (Mc Hugh et al., 1984; Lee, 1988; Lee y Chao, 1988; Sauceau et al., 2000), en ella el soluto se coloca en la celda y el disolvente supercrítico se circula a través de la celda, mediante este método es posible obtener datos de forma rápida y reproducible. El tercer método, de flujo completo (Inomata et al., 1986; Mohamed y Holder, 1987; Thies y Paulaitis, 1986), requiere que las dos corrientes sean cargadas continuamente a la celda de equilibrio y fluyan de manera continua en el sistema. El método más práctico es el de semiflujo ya que las muestras se toman de la fase que abandona la celda de equilibrio. El método estático requiere de una buena técnica de muestreo, la cual debe permitir extraer la menor cantidad de muestra con el fin de no alterar el equilibrio. El método de flujo completo es recomendable cuando el soluto es térmicamente inestable.

1.2 Equilibrio de fases a alta presión.

Para entender el comportamiento de fases a alta presión es necesario contar con una herramienta que permita calcular e interpretar el equilibrio termodinámico. Esta herramienta es la regla de las fases de Gibbs. Para sistemas no reactivos esta regla se expresa como:

$$F = m + 2 - \pi$$

1.1

donde F es el número de variables intensivas independientes o grados de libertad, m es el número de componentes y π es el número de fases en equilibrio.

Para el caso especial del punto crítico gas-líquido las propiedades físicas de las fases coexistentes son idénticas, por lo que las fases están determinadas como $\pi - 1$. Por lo que para un sistema de un componente el número de grados de libertad de un punto crítico gas - líquido es cero. En un sistema de dos componentes el número de grados de libertad es uno por lo que queda representado por una línea. En un sistema de tres componentes el número de grados de libertad es dos por lo que se representa por una superficie.

La regla de las fases es de gran ayuda para construir e interpretar los diagramas de fases, ya que impone restricciones sobre las características geométricas que describen la existencia y coexistencia de un número fijo de fases. La Tabla 1.3 resume la aplicación de la regla de las fases para diferentes tipos de sistemas.

Por ejemplo, para un sistema de dos componentes con tres fases en equilibrio, el equilibrio de fases se representa por líneas; para un sistema binario con dos fases en equilibrio, el equilibrio de fases se representa por superficies.

Tabla 1.3 Restricciones geométricas del equilibrio de fases (regla de las fases)

Número de componentes	Número de fases en equilibrio			
	3	2	1	-
1	3	2	1	-
2	4	3	2	1
3	5	4	3	2
Grados de libertad	0	1	2	3
Representación geométrica	Punto	Línea	Superficie	Volumen

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.3 Diagramas de fases de sistemas binarios.

La primera clasificación general del equilibrio de fases de sistemas binarios fue propuesta por van Konynenburg y Scott (1980) quienes demostraron que casi todos los tipos de equilibrio de fases binarios conocidos (líquido-vapor, líquido-líquido y gas-gas) se pueden predecir cualitativamente con la ecuación de estado de van der Waals y reglas de mezclado cuadráticas. Los seis principales tipos de comportamiento de fases se ilustran en coordenadas presión vs temperatura en la Figura 1.5.

Diagramas de fases del tipo I. En el caso más simple, en la Figura 1.5.I, las líneas continuas 1 y 2 representan las curvas de coexistencia líquido-vapor (LV) de los componentes puros 1 y 2, respectivamente. C1 y C2 son los puntos críticos gas/líquido de cada componente. La línea discontinua que une estos puntos es la curva crítica del sistema binario, cada punto de esta curva es el punto crítico gas/líquido de una mezcla binaria de concentración constante, arriba de esta curva la mezcla se encuentra en fase fluida supercrítica. Este tipo de diagramas se observa en mezclas cuyos componentes son similares químicamente o bien tienen propiedades críticas parecidas. La curva crítica muestra para algunos sistemas un máximo o un mínimo, indicio de interacciones débiles entre moléculas distintas. Ejemplo del comportamiento anterior lo es el sistema formado por metanol + n-hexano (Prausnitz et al., 1999).

Diagramas de fases del tipo II. Los diagramas de fases del tipo II, Figura 1.5.II, presentan un comportamiento muy similar a los del tipo I en la región crítica gas/líquido, excepto que a temperatura baja la mezcla de los componentes 1 y 2 no es miscible en todas las proporciones, por lo que aparece una línea crítica adicional (curva LL). La línea continua líquido-líquido-vapor (LLV) corresponde a una fase vapor en equilibrio con dos fases líquidas. Esta línea termina en una temperatura crítica final de solubilidad superior (UCEP, por sus siglas en inglés) donde ocurre una transición de dos fases líquidas a una sola en equilibrio con su vapor. La línea discontinua líquido-líquido (LL) corresponde a la curva crítica líquido-líquido e indica que la temperatura a la que se vuelven miscibles las dos fases líquidas disminuye al aumentar la presión del sistema. Los sistemas formados por CO₂ + n-octano y amoníaco + tolueno son dos ejemplos de sistemas binarios con comportamiento de fases del tipo II (Prausnitz et al., 1999).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

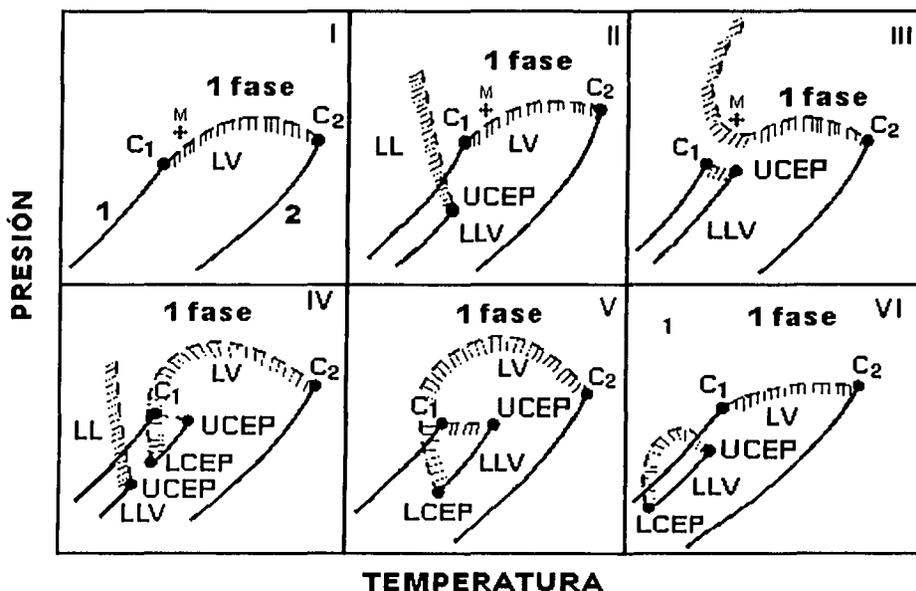


Figura 1.5 Clasificación del comportamiento de fases de mezclas binarias. C es el punto crítico, L es líquido, V es vapor, LL es equilibrio líquido-líquido, LLV es equilibrio líquido-líquido-vapor, UCEP es el punto crítico final superior, LCEP es el punto crítico final inferior. Las curvas discontinuas son líneas críticas, gas/líquido o líquido/líquido.

Diagramas de fases del tipo III. En este tipo de diagramas la curva crítica gas/líquido de las mezclas no conecta a los puntos críticos C1 y C2 de los componentes puros, Figura 1.5.III. Por un lado, una línea gas-líquido parte del componente más volátil C1 hasta unirse a la UCEP de la línea LLV. Por otro lado, una línea crítica gas-líquido parte del punto crítico del componente con mayor temperatura crítica (T_c) con una tendencia hacia el punto crítico del segundo componente pero a cierta temperatura se incrementa rápidamente la presión. La curva crítica que parte del punto crítico del segundo componente puede presentar diferentes variantes, dependiendo del sistema, por ejemplo el sistema helio/agua muestra una pendiente positiva, el sistema metano/tolueno exhibe una pendiente negativa mientras que los sistemas nitrógeno/amoniaco y etano/metanol muestran una pendiente positiva en un intervalo de presión y negativa en otro intervalo. La curva crítica con pendiente positiva indica la existencia del denominado equilibrio gas-gas, dos fases en equilibrio a una temperatura superior a la T_c de cualquiera de los componentes puros. Este tipo de diagramas se observa en sistemas donde

los componentes puros difieren grandemente en volatilidad, esto es, polaridad (Sandler, 1994)

Diagramas de fases del tipo IV. La curva crítica gas/líquido de las mezclas es interrumpida por una región de tres fases LLV, Figura 1.5.IV. La curva crítica que parte del componente con mayor T_c (C2) termina en el punto crítico final de solubilidad inferior (LCEP, por sus siglas en inglés) de la curva LLV. Mientras que la curva crítica que parte del punto crítico del otro componente (C1) termina en el UCEP de la curva LLV, cuando desaparece esta curva LLV se igualan la fase vapor con la fase líquida rica en el componente más volátil. También hay una segunda línea LLV a baja presión y temperatura, la cual termina en otro UCEP, en este caso al pasar de tres fases (LLV) a dos fases (LL) desaparece la fase vapor, la cual se iguala con la fase líquida rica en el componente más volátil. La curva crítica LL puede presentar pendiente positiva o negativa, lo que depende del tipo de componentes del sistema. Este tipo de diagramas se observa en sistemas etano/1-propanol y bióxido de carbono/nitrobenceno (Prausnitz et al., 1999), cuyos componentes tienen una mínima diferencia en volatilidad (Sandler, 1994).

Diagramas de fases del tipo V. Los diagramas de fase del tipo V, Figura 1.5.V, son muy similares a los diagramas del tipo IV, la diferencia es que en los diagramas del tipo V los líquidos son completamente miscibles por debajo del LCEP de la curva LLV, es decir, no existe una región de equilibrio líquido/líquido por debajo del LCEP. La curva crítica que parte del punto crítico del componente (C1) termina en el UCEP de la curva LLV, este comportamiento es común para los diagramas de fases del tipo III, IV y V. La curva crítica que parte del punto crítico del otro componente (C2) termina en el LCEP de la curva LLV, este comportamiento se observa también en los diagramas de fases del tipo IV.

Las mezclas de n-alcános con grandes diferencias de tamaño muestran comportamiento de fase del tipo V. El sistema metano/n-hexano muestra este tipo de diagrama (Prausnitz et al., 1999). De los sistemas con etano como componente ligero, el sistema etano/n-heptadecano, presenta miscibilidad completa, esto es, presenta un diagrama de fases del tipo I; el sistema con n-octadecano es el primero que muestra miscibilidad parcial en la fase líquida, este fenómeno se presenta 7 K por arriba del punto crítico del etano, y se produce en un estrecho intervalo de temperatura de 0.157 K, en un intervalo de concentración de 0.01 a 0.35 en fracción molar, aproximadamente (Prausnitz et al., 1999). El sistema etano/n-eicosano también presenta una región de inmiscibilidad parcial, en un intervalo de 2.927 K.

Diagramas de fases del tipo VI. Los diagramas de fase del tipo VI, Figura 1.5.VI, son muy similares a los diagramas del tipo II. Excepto que los del tipo VI tienen dos curvas críticas: Una que conecta los puntos críticos gas/líquido de los componentes puros (C1 y C2) y otra curva de puntos críticos líquido/líquido que conecta el LCEP con el UCEP, Cuando ocurre el cambio de LLV a LV se están igualando la fase líquida rica en el componente ligero y la fase vapor. Los sistemas que presentan este tipo de diagramas son aquellos en los que uno o los dos componentes están autoasociados a través de enlaces de hidrógeno como por ejemplo el sistema agua/2-butanol (Prausnitz et al., 1999).

Los diagramas de fase binarios son de gran importancia porque de ellos se obtienen los intervalos de presión y temperatura en los que se observa miscibilidad total e inmiscibilidad parcial. Es importante resaltar que el diagrama de fases de cada sistema depende de la naturaleza de sus componentes.

Es importante mencionar que para los sistemas estudiados en este proyecto la solubilidad del soluto en el disolvente supercrítico se obtuvo a condiciones menores de temperatura y presión del punto crítico de la mezcla. Por lo que la manera más fácil y económica de separar el soluto fue disminuyendo la presión del sistema.

1.3.1 Diagramas de fase de sistemas CO₂/hidrocarburo.

Las interacciones moleculares presentes entre las moléculas del CO₂ son más débiles que las interacciones moleculares de las parafinas como el propano o parafinas de mayor masa molecular, lo cual es evidente al comparar su temperatura crítica, 304.21 K del CO₂ (Angus et al., 1976) y 369.8 K del propano (Reid et al., 1987). Con respecto a los sistemas binarios, los sistemas formados por CO₂/hidrocarburo presentan diagramas de fases del tipo II, III y IV (Figura 1.6) y el tipo de diagrama de fase es función de la masa molecular del hidrocarburo (Sandler, 1994,). Los sistemas CO₂/ octano, CO₂/decano y CO₂/ dodecano presentan diagramas del tipo II (Schneider, 1980,). El sistema CO₂/n-tridecano presenta diagrama del tipo IV (Enick et al., 1985), Sandler (1994) establece que los sistemas con un hidrocarburo mayor a 13 átomos de carbono presentarán diagramas de fases del tipo III.

En la Figura 1.6 se muestran de manera esquemática los tipos de diagramas de fases de los sistemas CO_2 /hidrocarburo, el punto crítico gas/líquido de los componentes puros se indica con un círculo vacío. En esta figura es posible observar que los sistemas CO_2 /n-octano y CO_2 /n-tridecano tienen diagramas de fases del tipo II (por claridad sólo se muestra la curva crítica gas/líquido del primer sistema). También se muestra que los sistemas CO_2 /tetradecano y CO_2 /n-triacontano exhiben diagramas de fases del tipo III (Sandler, 1994).

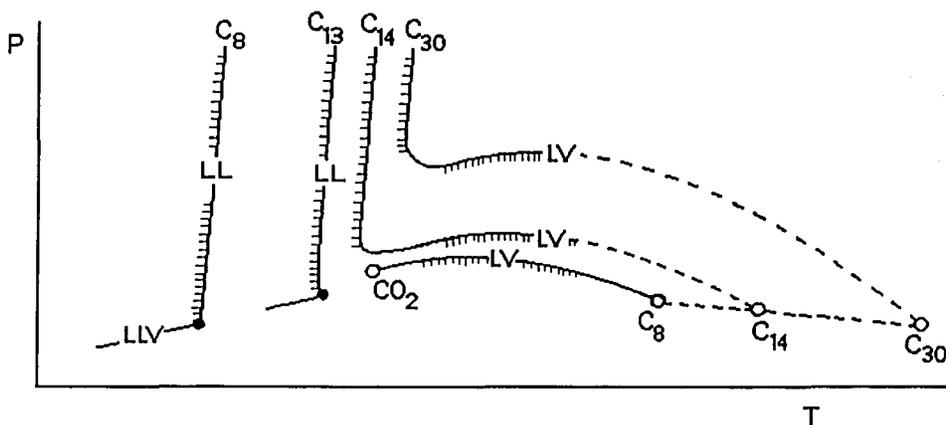


Figura 1.6 Curvas críticas (esquemático) de los sistemas CO_2 /hidrocarburo (Sandler, 1994)

1.3.2 Equilibrio sólido – fluido supercrítico.

En los diagramas de fases anteriores sólo se han considerado los sistemas formados por fases fluidas, aunque para la aplicación industrial es de mayor importancia el equilibrio entre fluido supercrítico – sólido. En las aplicaciones de ESC se ha observado en muchos sistemas que el sólido (soluto) tiene un punto de fusión mayor a la T_c del disolvente supercrítico. Adicionalmente, las mezclas son altamente asimétricas, esto es, existe una gran diferencia en tamaño y tipo de interacciones moleculares entre las moléculas del disolvente y del soluto.

En la Figura 1.7 se muestra una proyección típica PT de un sistema binario sólido – fluido supercrítico. Las líneas CC_1 y MC_2 son las curvas de presión de vapor de los componentes puros, del disolvente supercrítico y del sólido, respectivamente. C_1 representa el punto crítico gas/líquido del disolvente y C_2 representa el punto crítico del soluto. La línea MN es la curva de fusión y la línea EM es la curva de sublimación, ambas del componente sólido. Una curva sólido–líquido–vapor (SLV) del sistema binario se origina en el punto triple del sólido y termina en un UCEP donde se intercepta con la curva crítica gas-líquido del sistema binario.

La curva SLV indica que el punto de fusión del sólido puro disminuye con la presencia del componente líquido. Fenómeno similar al que ocurre cuando una sal baja el punto de fusión del agua. La otra región de la curva crítica gas-líquido, la cual inicia en el punto crítico del componente líquido, termina en el LCEP de la curva SLV. Entre el LCEP y el UCEP existe un equilibrio sólido-líquido del sistema binario.

A una temperatura T_a en el intervalo del punto crítico del componente líquido y el LCEP se observa un comportamiento de fases como el mostrado en la Figura 1.8a. A baja presión existe una región de equilibrio sólido-vapor del sistema binario. La fase sólida está compuesta principalmente por el soluto. Al incrementar la presión se alcanza un equilibrio sólido-líquido y al continuar con el incremento de presión es posible alcanzar un equilibrio sólido-fluido supercrítico. Debe tenerse especial cuidado en el estudio experimental que se realice en este intervalo de presión, ya que dependiendo del equilibrio, ya sea sólido-vapor o sólido-fluido supercrítico se estarán haciendo determinaciones de la concentración de la fase vapor en equilibrio con una fase líquida o de la solubilidad de un sólido en un fluido supercrítico, respectivamente.

Al incrementar la temperatura del sistema, la envolvente vapor-líquido disminuye de tamaño y en la Figura 1.8b es posible observar que a la temperatura T_b , que corresponde al LCEP, esta envolvente desaparece ya que las fases líquida y vapor llegan a un punto crítico, observándose una inflexión horizontal en la región sólido-fluido supercrítico.

Cerca del LCEP es posible incrementar la solubilidad del sólido en el disolvente supercrítico con pequeños cambios de presión (Figura 1.8c), este comportamiento se observa hasta alcanzar la UCST. La UCST puede observarse incluso varios grados abajo del punto de fusión del sólido. Por ejemplo, el sistema CO_2 /naftaleno

tiene un UCST a 60.1 °C, mientras que el punto de fusión del naftaleno es 80.3 °C (Lemert and Johnston, 1989).

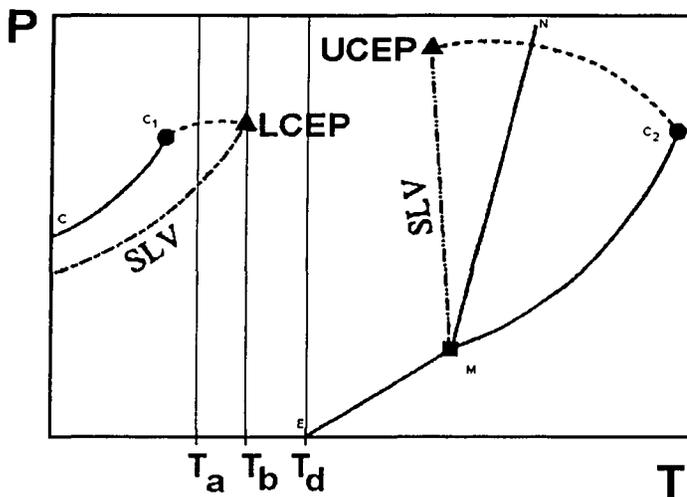


Figura 1.7 Proyección PT para un sistema típico sólido/fluido supercrítico.

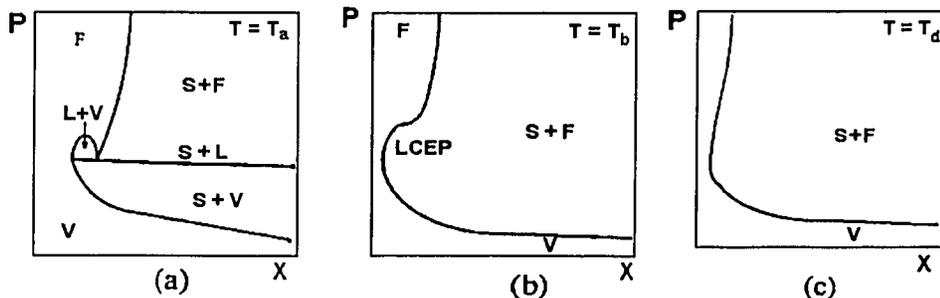


Figura 1.8 Representación isotérmica de diagramas tipo IV.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4 Fuerzas intermoleculares.

Todas las moléculas ya sean de un compuesto puro o de una mezcla presentan fuerzas de atracción intermoleculares. Estas atracciones se dan entre una molécula dada y una molécula vecina. Las fuerzas intermoleculares son más débiles que los enlaces covalentes, pero tienen un gran efecto sobre las propiedades de los compuestos. Por ejemplo, sólo se necesita una energía de 16 kJ/mol para vencer la atracción intermolecular que existe entre las moléculas de HCL en el estado líquido (esta es la energía requerida para evaporar la muestra). Mientras que se necesita una energía de 431 kJ/mol para romper el enlace covalente que existe entre los átomos de H y Cl en la molécula de HCl.

Los tipos de fuerzas intermoleculares que se pueden presentar entre iones, moléculas neutras, polares y no polares se pueden clasificar en:

Fuerzas dipolo instantáneo – dipolo inducido

Fuerzas ion – dipolo

Fuerzas ion – dipolo inducido

Fuerzas dipolo - dipolo

Fuerzas dipolo – dipolo inducido

Fuerzas por puentes de hidrógeno

Fuerzas dipolo instantáneo – dipolo inducido (Fuerzas de dispersión).

Estas fuerzas están presentes en todo tipo de moléculas y son las únicas presentes entre moléculas no polares, también son conocidas como fuerzas de dispersión de London. La Figura 1.9.a representa una molécula no polar. Los electrones de una molécula son móviles y en un instante dado se pueden encontrar preferentemente en un lado de la molécula, ocasionando que este lado tenga una carga negativa, por consecuencia el otro lado de la molécula tendrá una deficiencia temporal de electrones y por lo tanto tendrá carga positiva, representado en la Figura 1.9.b.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



a) molécula no polar



b) molécula con carga momentánea

Fig. 1.9 Molécula no polar y con carga momentánea

El lado con carga positiva tiende a atraer los electrones de una molécula vecina, Figura 1.10.a. Por lo que la molécula vecina tendrá un dipolo inducido, Figura 1.10.b.



a) moléculas vecinas



dipolo temporal original



dipolo inducido

b) dipolo inducido

Fig. 1.10 Dipolo inducido por una molécula vecina

En otro instante dado la primer molécula cambia su carga lo mismo que la molécula vecina. Estas fluctuaciones se presentan de manera continua en todas las moléculas del compuesto por lo que siempre existe una atracción molecular debido a la polaridad momentánea de las moléculas.

Las fuerzas de dispersión provienen de una variación temporal de la densidad electrónica alrededor del átomo. Estas fuerzas de atracción son las más débiles que existen y junto con las interacciones dipolo-dipolo se conocen como fuerzas de van der Waals.

Fuerzas ion-dipolo. Estas fuerzas provienen de la interacción entre un ion cargado y una molécula polar. Los cationes son atraídos por la parte negativa de un dipolo y los aniones son atraídos por la parte positiva del dipolo.

Fuerzas ion-dipolo inducido. Cuando una molécula no polar se acerca a un ion, el ion inducirá un momento dipolar en la molécula no polar y por lo tanto el ion y la molécula se atraerán entre sí.

Fuerzas dipolo-dipolo. Estas fuerzas existen entre moléculas polares. La parte positiva de una molécula atrae la parte negativa de otra molécula vecina. Las moléculas deben estar relativamente cerca para que este tipo de fuerzas sea significativo. La magnitud de estas fuerzas se incrementa con el aumento en la polaridad de las moléculas, pero aun así, son más débiles que las fuerzas ion-dipolo. Por ejemplo, la molécula de ácido clorhídrico presenta este tipo de fuerzas, la parte del cloro está cargada negativamente, mientras que la parte del hidrógeno tiene carga positiva.

Fuerzas dipolo-dipolo inducido. Una molécula polar al encontrarse cerca de una molécula no polar le induce un momento dipolar momentáneo, lo que causará una atracción entre dichas moléculas. Este tipo de fuerzas son las responsables de la solubilidad de oxígeno (una molécula no polar) en agua (una molécula polar).

El tamaño del dipolo inducido depende de la polarizabilidad de la molécula no polar, esto es, de la facilidad con la que la distribución electrónica de la molécula no polar pueda ser distorsionada por el campo eléctrico de la molécula polar. En general, una molécula puede tener mayor polarizabilidad a mayor masa molecular.

Fuerzas por puentes de hidrógeno. Los enlaces por puente de hidrógeno se presentan sólo entre ciertas sustancias. Una condición necesaria para que se presenten este tipo de enlaces es: Debe haber un enlace covalente entre un átomo de hidrógeno y otro de F, O ó N. Esto es, una de las moléculas debe tener un H que participe en el enlace y la otra molécula debe tener un átomo de F, O ó N.

Las moléculas polares como el agua tienen una débil carga parcial negativa en una región de la molécula (el átomo de oxígeno) y una carga parcial positiva (el átomo de hidrógeno). Entonces, cuando las moléculas de agua están lo suficientemente juntas las regiones positivas y negativas de una molécula son atraídas por las regiones negativas y positivas, respectivamente, de otra molécula cercana. La fuerza de atracción, mostrada como una línea punteada en la Figura 1.11 es conocida como enlace por puente de hidrógeno.

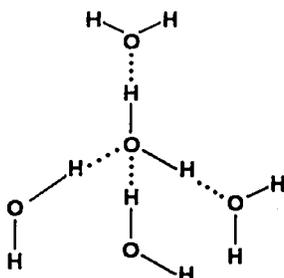


Figura 1.11. Enlaces por puente de hidrógeno entre moléculas de agua.

Cada molécula de agua está unida mediante 4 enlaces por puente de hidrógeno a otras 4 moléculas.

La unión de las moléculas de agua por medio de puentes de hidrógeno le proporcionan ciertas características únicas a la molécula de agua. Por ejemplo, la energía requerida para romper los múltiples enlaces de la molécula de agua ocasionan que tenga un elevado calor de vaporización. Este tipo de enlaces también ocasionan que el agua se conserve líquida en un amplio intervalo de temperatura, el más amplio entre moléculas de tamaño similar al del agua.

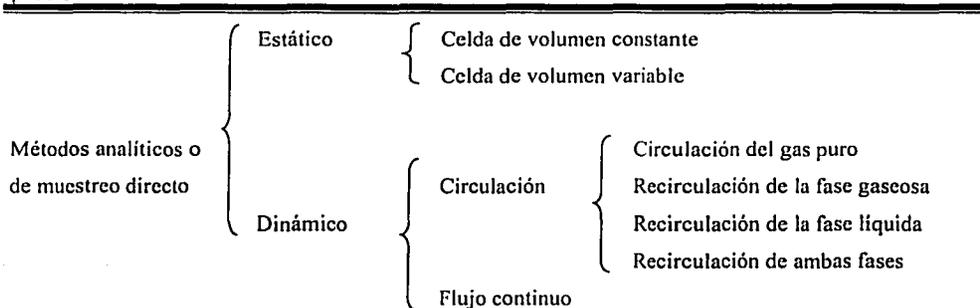
Amoniaco, alcoholes y aminas son otros ejemplos de moléculas que presentan este tipo de fuerzas.

1.5 Métodos experimentales para el estudio del equilibrio de fases a alta presión

En la literatura especializada se han reportado un gran número de equipos experimentales para el estudio del equilibrio de fases a alta presión. Deiters y Schneider (1986) los clasificaron en: sintéticos y analíticos, esto en función de la técnica utilizada para la determinación de la concentración. Fornari y colaboradores (1990) realizaron también una clasificación de los diferentes métodos experimentales, según estos investigadores, los métodos experimentales para estudiar el equilibrio multifásico a alta presión y temperatura se pueden

clasificar en analíticos o de muestreo directo y sintéticos o de muestreo indirecto, según el método que se utilice para determinar la concentración de los componentes, en la Tabla 1.4 se mencionan algunas subdivisiones de dichos métodos:

Tabla 1.4 Clasificación de los métodos experimentales para el estudio del equilibrio de fases a alta presión.



Método sintético o indirecto

Métodos analíticos o de muestreo directo. Incluyen la determinación de la concentración de la o las fases a condiciones de equilibrio y se subdividen en estáticos o dinámicos, dependiendo de la técnica que utilicen para alcanzar el equilibrio.

Método sintético. Involucra una determinación indirecta del equilibrio, esto es, sin muestreo de las fases.

Métodos estáticos.- La mezcla gas-líquido es confinada en una celda cerrada y agitada hasta que la presión y temperatura alcancen el equilibrio, entonces se sacan muestras de ambas fases y se analizan. Si es posible muestrear de una manera simple y reproducible, entonces este método permite el uso de equipo económico (Legret et al., 1981; Fontalba et al., 1982; Chen et al., 2000; Sherman et al., 2000).

En los primeros experimentos se introducía mercurio en la celda estática con el fin de mantener la presión constante durante el muestreo. Recientemente se evitó

el uso de mercurio al extraer una cantidad muy pequeña de muestra, con lo que se provoca un ligero cambio en el equilibrio y no afecta los resultados. Esto puede hacerse mediante tubos capilares (Wagner and Wichterle, 1987), válvulas electromagnéticas o neumáticas de actuación rápida (Figuier et al., 1980) o microceldas de muestreo (Legret et al, 1981). En el método estático se pueden emplear celdas de volumen constante o de volumen variable, en estas últimas, la presión del sistema se puede incrementar o disminuir mediante el movimiento de un pistón en la parte interna de la celda, lo cual hace más versátil este método. Algunos trabajos que reportan el método de la celda estática de volumen constante son: Lhotak (1981); Richon and Renon (1983); Deiters and Schneider (1986); Wagner and Wichterle (1987). El método de la celda estática de volumen variable es reportado por: Kaira et al. (1978); Huang, et al. (1985); Fontalba et al. (1982).

Métodos dinámicos.- El concepto de mediciones de equilibrio de fases en celdas de flujo fue introducido por Simnick y colaboradores (1977) y puede ser de flujo continuo y de circulación.

Método de flujo continuo.- En un aparato de flujo continuo uno o ambos componentes fluyen, mediante bombas de alta presión, a través de una celda de equilibrio donde las corrientes son calentadas a la temperatura deseada, después las corrientes son separadas en dos fases cada una, por lo que se generan cuatro muestras (vapor y líquido de cada una de las fases en equilibrio). El tiempo necesario para alcanzar un estado estacionario con concentración constante de los efluentes depende del sistema en estudio, en trabajos como los de Inomata y colaboradores, (1986), Thies y Paulaitis (1986), Sauceau y colaboradores (2000) y Chylinski y Gregorowicz (1998) utilizan este método.

Método de circulación.- Estos métodos pueden ser con circulación del componente más volátil en estado gaseoso a través de una mezcla de componentes pesados los cuales se encuentran dentro de la celda de equilibrio, la fase gaseosa que abandona la celda de equilibrio es muestreada y analizada. Este aparato es útil para estudiar mezclas que contienen altas concentraciones del componente volátil (Garber y Ziegler, 1979). Existen otros métodos de circulación los cuales utilizan un circuito de recirculación para alcanzar las condiciones de equilibrio, en los que se puede recircular la fase gaseosa (Nasir, et al., 1980/81; Kubic and Stein, 1980/81 y Pozo de Fernández et al., 1987), la fase líquida (Kim et al., 1986) y ambas fases (Parrish and Sitton, 1982; Behrens and Sandler, 1983 y Morris and Donohue, 1985).

TECNO CON
FALLA DE ORIGEN

Para determinar la concentración de las mezclas una vez que se ha alcanzado el equilibrio, se pueden utilizar diferentes técnicas: analíticas o de muestreo directo y sintéticas o de muestreo indirecto, estas últimas también conocidas como determinaciones estequiométricas (Fornari et al., 1990).

Técnica analítica o de muestreo directo.- En las técnicas analíticas se requiere analizar la composición una vez que se ha alcanzado el equilibrio. A presiones altas, la principal dificultad experimental es el muestreo. Cerca del punto crítico se provocan grandes perturbaciones al equilibrio cuando se extrae una cantidad de muestra de la celda de equilibrio. Trabajando a altas presiones también se corre el riesgo de muestrear preferencialmente los componentes más volátiles de la mezcla. Por lo que la técnica analítica debe emplearse a condiciones lejanas del punto crítico, o cuando no existe separación de fases (Deiters and Schneider, 1986), las técnicas utilizadas para el análisis de las muestras son gravimétrica, cromatográfica, espectrométrica y mezcla de ellas, las técnicas gravimétrica y cromatográfica son las más confiables (Bartle et al, 1991).

Técnica gravimétrica.- Esta técnica es usada para cuantificar la concentración de las fases producidas en el equilibrio: En la fase superior después de disminuir la presión, el soluto que está contenido en el gas finamente dividido precipita al pasar por un sistema de trampas en serie y el gas pasa a través de un medidor de flujo. Después de colectado el soluto se pesa y se calcula la masa de disolvente que pasó a través del medidor de flujo durante el periodo en que se colectó el soluto. En la fase inferior la muestra colectada a través de una válvula micrométrica, se enfría y se disminuye la presión a condiciones ambientales, el líquido es atrapado y el gas es liberado y colectado en una probeta graduada y se cuantifica. De esta manera es posible determinar la solubilidad con una precisión de 5 al 10 % (Johnston and Eckert; 1981, Kurnik et al., 1981; Sovová 2001 y Van Leer and Paulaitis; 1980).

Técnica cromatográfica.- El soluto se separa del disolvente supercrítico y la muestra precipitada se analiza por un método cromatográfico conveniente, algunos de los cuales pueden ser: cromatografía de gases (GC), cromatografía de capa fina (TLC) o cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) (Chen et al., 2000, Chylinski and Gregorowicz 1998; Sauceau et al., 2000; Shaeffer et al., 1988; Stahl et al., 1978). En algunos casos el soluto se puede precipitar directamente en la columna cromatográfica. Después de la calibración y análisis seguido por el cálculo de la cantidad de masa de disolvente por periodo, se obtiene la concentración de las fases.

Otro tipo de modificación, consiste en eliminar la trampa y el medidor de flujo e insertar una válvula muestreadora con varios puertos, entre la celda de extracción y la válvula que regula la presión en dicha celda, en este aparato un volumen fijo de solución saturada es muestreado e inyectado directamente en un cromatógrafo donde se lleva a cabo el análisis, el cual puede ser GC, HPLC o un cromatógrafo para fluidos supercríticos (SFC) (McHugh, 1984). El error experimental obtenido en estos métodos es de 3 a 5 %, para todas las concentraciones.

Técnica sintética o de muestreo indirecto.- En esta técnica no es necesario muestrear, así que las dificultades relacionadas al proceso de muestreo se evitan y las mediciones pueden hacerse cercanas al punto crítico. Esta técnica ha sido empleada para medir en la región crítica (Jockers and Schneider, 1978). La técnica experimental es la siguiente: Cantidades conocidas de los componentes se colocan en una celda de volumen variable. La concentración de los componentes se calcula a partir de estas cantidades. Se fijan condiciones de temperatura y presión con el fin de que los componentes formen una fase homogénea. Se varía la presión o la temperatura hasta observar la aparición de una interfase. La presión y la temperatura a las cuales se observa esta separación de fases junto con la fracción molar obtenida anteriormente definen un punto de la envolvente de fase.

Hottovy y colaboradores (1981) aplicaron un método sintético para el estudio del equilibrio líquido-líquido-vapor. Una celda con ventana es cargada con una mezcla de composición total conocida, después de que se ha alcanzado el equilibrio, la temperatura, presión y volumen de fases son medidos y la concentración de la fase líquida es relacionada directamente con la concentración total conocida con la suposición de que la fase gaseosa consiste sólo del componente más volátil.

De manera general se puede establecer que el método dinámico es el más empleado para estudiar el equilibrio multifásico a alta presión y temperatura y para analizar la solución extraída la técnica gravimétrica es la más ampliamente empleada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.6 Equilibrio de fases a partir de ecuaciones de estado.

Para poder describir cualitativamente el equilibrio líquido-vapor a alta presión es necesario hacer uso del coeficiente de fugacidad (φ) tanto en la fase líquida como en la fase vapor. Esta función termodinámica se encuentra relacionada directamente con el potencial químico y éste a su vez se encuentra relacionado con la energía de Gibbs. El coeficiente de fugacidad para cada componente i en la fase vapor está definido por (Prausnitz et al., 1999):

$$\ln \varphi_i^v = \left(\frac{1}{RT} \right) \int_v^v \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_j} - \left(\frac{RT}{V} \right) \right\} dv - \ln \left(\frac{PV^v}{n_T RT} \right) \quad 1.1$$

donde n_i es el la cantidad de sustancia del componente i y n_T es la cantidad de sustancia total en la fase vapor.

Similarmente para cada componente i en la fase líquida

$$\ln \varphi_i^l = \left(\frac{1}{RT} \right) \int_v^v \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_j} - \left(\frac{RT}{V} \right) \right\} dv - \ln \left(\frac{PV^l}{n_T RT} \right) \quad 1.2$$

donde n_i y n_T se refieren ahora a la fase líquida.

Considerando una mezcla líquida binaria con fracción molar x_1 y x_2 a temperatura T y presión P , en equilibrio con su fase vapor con fracción molar y_1 y y_2 , las condiciones de equilibrio son (Prausnitz et al., 1999):

$$f_1^v = f_1^l \quad \text{ó} \quad \varphi_1^v y_1 = \varphi_1^l x_1 \quad 1.3$$

$$f_2^v = f_2^l \quad \text{ó} \quad \varphi_2^v y_2 = \varphi_2^l x_2 \quad 1.4$$

donde f es la fugacidad y φ es el coeficiente de fugacidad.

Para conocer la solubilidad de un líquido (2) en un gas comprimido (1), la relación entre la fugacidad, la fracción molar y_1 y la presión total P está dada por (Smith et al., 2001):

$$f_2^L = f_2^V = \phi_2 y_2 P \quad 1.5$$

donde el coeficiente de fugacidad, ϕ , caracteriza la no idealidad.

Si el gas es parcialmente soluble en el líquido, la fugacidad del componente 2 en la fase líquida se puede calcular al asumir que la solubilidad del componente 1 en el líquido se puede describir por la Ley de Henry corregida en presión, por lo que para el componente 1 en la fase líquida, la fugacidad f_1^L está relacionada con la fracción molar x_1 por:

$$f_1^L = H_{1,2} x_1 \exp\left(\int_{P_2^s}^P \frac{\bar{v}_1^\infty}{RT} dP\right) \quad 1.6$$

donde $H_{1,2}$ es la constante de Henry, \bar{v}_1^∞ es el volumen molar parcial del componente 1 en la fase líquida a dilución infinita, todos a la temperatura (T) del sistema. Entonces, de la ecuación de Gibbs-Duhem, se tiene que:

$$f_2^L = (1 - x_1) P_2^s \phi_2^s \exp\left(\int_{P_2^s}^P \frac{v_2^L}{RT} dP\right) \quad 1.7$$

donde P_2^s es la presión de saturación del componente 2, ϕ_2^s es el coeficiente de fugacidad a saturación y v_2^L es el volumen molar, ambos del componente 2 a la temperatura T (Prausnitz et al., 1999).

El cálculo del coeficiente de fugacidad se ha hecho a partir de una función de partición (Hill, 1960; Reed and Gubbins, 1973), o mediante una correlación de estados correspondientes (Plöcker et al., 1978), o directamente con una ecuación de estado (Prausnitz et al., 1999).

Para emplear las ecuaciones (1) y (2) se requiere una ecuación de estado que sea válida en todo el intervalo de concentración x y y y a la temperatura T del sistema y para el intervalo de densidad entre 0 y $(n_T/V)^L$, porque las integrales van desde el estado de gas ideal (volumen infinito) a la densidad del vapor y líquido saturados.

En el capítulo 4 se describen los modelos matemáticos (ecuaciones de estado) utilizados en este proyecto doctoral para reproducir los datos experimentales de la solubilidad de sistemas formados por CO_2 + hidrocarburo de alta masa molecular.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 2.

Aparato y metodología experimentales desarrollados en este trabajo

2.1 Aparato experimental

Versión 1

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama esquemático de la primera versión del aparato que se construyó en este proyecto doctoral para evaluar la capacidad de extracción de solutos de baja volatilidad con disolventes supercríticos.

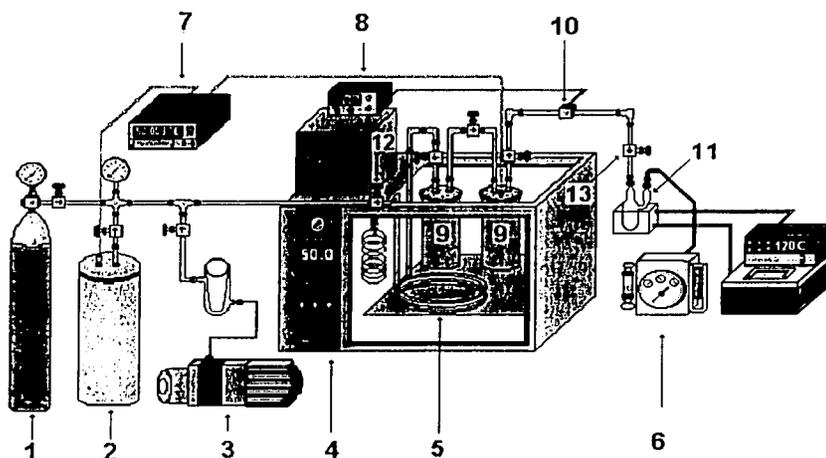


Figura 2.1 Arreglo experimental del aparato de extracción a condiciones supercríticas, primera versión. 1) cilindro comercial de CO₂, 2) termocompresor, 3) bomba de vacío, 4) baño térmico, 5) serpentín de termostatación del disolvente supercrítico, 6) medidor de flujo, 7) indicador de temperatura, 8) indicador de presión, 9) presaturador y celda de equilibrio, 10) transductor de presión, 11) celda de recolección del soluto con baño controlador de temperatura.

El aparato consta de tres secciones: alimentación, equilibrio y muestreo y está basado en el método de semi-flujo (Lee and Chao, 1988; Kurnik and Reid, 1982), esto es, la sección de alimentación sirve para incrementar la presión del disolvente

supercrítico. El soluto es introducido en la sección de equilibrio y el disolvente fluye a través del aparato. En la sección de muestreo se lleva a cabo la separación de la mezcla disolvente/soluto, para la cuantificación del soluto extraído se emplea la técnica gravimétrica de muestreo directo.

A continuación se describe de manera detallada el aparato construido en este proyecto (Eustaquio-Rincón et al., 1999a, Eustaquio-Rincón and Trejo, 2000). Se ha solicitado la patente correspondiente de la versión final del aparato de extracción a condiciones supercríticas (Eustaquio-Rincón et al., 2001b).

Celda de equilibrio y presaturador

La celda de equilibrio y el presaturador (9) mostrados en la Figura 2.1 y a detalle en la Figura 2.2, se fabricaron en acero inoxidable 316 en los talleres del Instituto Mexicano del Petróleo. Tanto la celda de equilibrio como el presaturador tienen un volumen de 150 cm³ y con la finalidad de trabajar a altas presiones se diseñaron con un doble sello, es decir un arosello de silicón y un empaque de teflón. La celda y el presaturador constan de tres partes principales, el cuerpo, el tapón y la tapa (figura 2.2). El cuerpo tiene una entrada con una válvula al final que sirve para alimentar el soluto (líquido), el tapón tiene un tubo sellado, el cual sirve de termopozo y dos puertos conectados a dos tubos abiertos los cuales tienen en la parte inferior malla de acero inoxidable, uno de ellos sirve para burbujear el disolvente en el soluto y llega hasta el fondo de la celda y el otro más corto es la salida de la mezcla disolvente supercrítico-soluto que debe estar en el espacio vapor. Para mejorar el contacto entre el disolvente y el soluto se empacaron tanto la celda de equilibrio como el presaturador con empaque de acero inoxidable tipo 316 en forma de anillos.

Ambas celdas se diseñaron para trabajar a una presión máxima de 40 MPa, por lo que en este proyecto se realizó una prueba hidráulica de hermeticidad de las celdas mediante una bomba de líquidos de alta presión obteniéndose un resultado completamente satisfactorio.

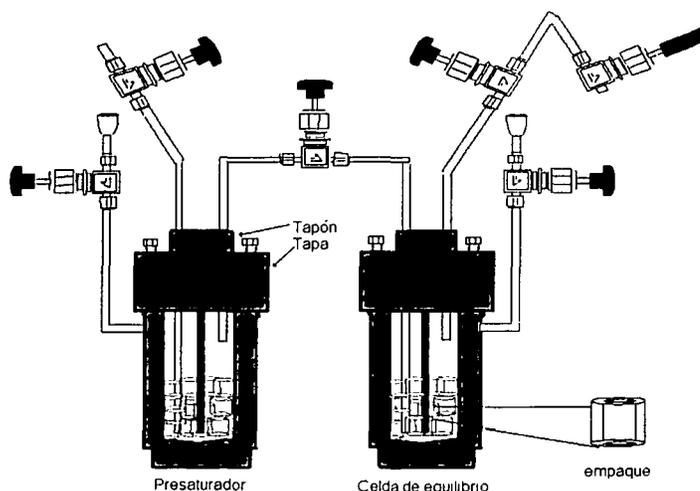


Figura 2.2 Presaturador y celda de equilibrio de acero inoxidable, presión máxima de trabajo de 40 MPa. El volumen de cada celda es de 150 cm^3 , cuentan con un sistema de doble sello, uno de silicón y uno de teflón

El contar con un sistema a prueba de fugas es un requisito para la determinación de la capacidad de extracción de disolventes a condiciones supercríticas (alta presión), debido a esto la selección de las válvulas y conexiones, así como la tubería, es esencial. Para la construcción de este equipo se utilizaron "tubing" de acero inoxidable tipo 316 de $\frac{1}{4}$ de pulgada, así como conectores y válvulas del mismo material que tienen una presión de trabajo máxima de 35 MPa.

Termocompresor

El cuerpo del termocompresor mostrado en la Figura 2.3, es de acero al carbón y la tapa y el fondo son de acero inoxidable tipo 316 (Mondragón, 1995). El diámetro externo es de 12.5 cm y el diámetro interno de 7.4 cm, la altura es de 60 cm, el espesor de la tapa es de 4.7 cm y el fondo es del mismo espesor. El volumen del termocompresor es de $2,176 \text{ cm}^3$. El termocompresor cuenta con un conector de 1/4 NPT mediante el cual se encuentran conectados una válvula de aguja, una válvula de seguridad y un manómetro de carátula, todos de acero inoxidable. Directamente del cilindro comercial de CO_2 es posible cargar 67 moles

de CO_2 a temperatura ambiente y presión del cilindro comercial de 5.8 MPa. El termocompresor cuenta con una cinta de calentamiento de 1,000 watts de 5 cm de ancho y 2 m de largo mediante la cual es posible incrementar la temperatura del termocompresor hasta 383 K, lo que genera una presión de 14 MPa.

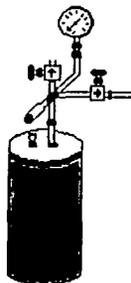


Figura 2.3 Termocompresor de acero al carbón con tapas de acero inoxidable. El volumen del termocompresor es de $2,176 \text{ cm}^3$, cuenta con válvula de aguja, válvula de seguridad y manómetro de carátula.

Baño térmico

Se empleó un baño térmico (4) mostrado en la Figura 2.1, marca Tamson modelo TV 4000 de la compañía Fisher Scientific Co. con un intervalo de temperatura del ambiente a 373 K y un control de temperatura de $\pm 0.02 \text{ K}$. Se utilizaron agua y aceite de silicón como fluidos térmicos. La superficie del fluido térmico se cubrió con esferas estabilizadoras con el fin de evitar la evaporación del líquido así como para lograr el control de temperatura mencionado por el fabricante.

Celda de recolección del soluto

La celda de recolección del soluto (11) mostrado en la Figura 2.1, debe retener el soluto extraído y permitir el paso del disolvente supercrítico. En la Figura 2.4 se muestra la celda de recolección del soluto, construida en vidrio Pyrex, este diseño permite observar y controlar la cantidad de soluto que se está extrayendo. La celda cuenta con un serpentín interno (1), dos juntas schott GL-14 (2), un tubing de teflón de 5 cm de largo (3), una tuerca de acero inoxidable de $\frac{1}{4}$ " (4), esta

tuerca cuenta con un ferrul y una arandela que permiten sellarla al tubing de teflón, un tubing de teflón de 50 cm de largo (5) para conectarse al medidor de flujo.

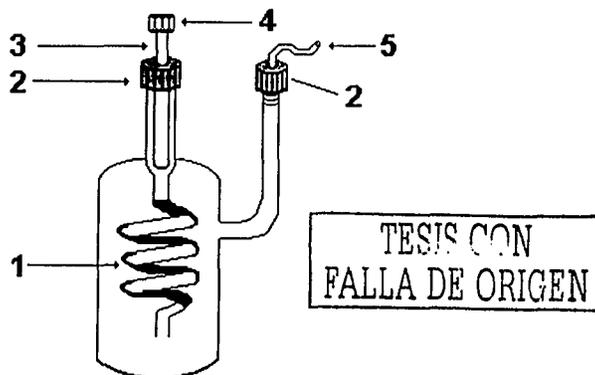


Figura 2.4 Celda de separación soluto – disolvente supercrítico, de vidrio Pyrex. La celda tiene un serpentín del mismo material que permite incrementar el tiempo que permanece la mezcla disolvente/extracto.

La mezcla disolvente supercrítico/soluto llega a esta celda a presión atmosférica, lo que ocasiona la separación por condensación del soluto, el cual se deposita en el fondo de la celda de separación, mientras que el disolvente continúa hacia el medidor de vía húmeda, para su cuantificación.

La celda tiene una altura de 7 cm, un diámetro de 4 cm y un volumen de 88 cm³. El serpentín de la celda tiene una longitud de 18 cm y un diámetro interno de 3 mm, el cual tiene la finalidad de proporcionar un tiempo suficiente para que se lleve a cabo la separación del soluto y el fluido supercrítico.

Esta celda se encuentra dentro de un arreglo experimental que permite controlar la temperatura de la celda con el fin de lograr que todo el soluto permanezca en la celda. El control de temperatura se realiza con un baño con control de temperatura marca Haake, modelo A80, el cual permite controlar la temperatura de la celda en ± 0.2 K.

Medidor de flujo

El aparato cuenta con un medidor de flujo (6) mostrado en la Figura 2.1, conocido como medidor de vía húmeda, debido al principio de funcionamiento, modelo 63126, de la compañía Presicion Scientific Inc. con una precisión de ± 0.01 l y una exactitud de $\pm \frac{1}{2}$ % de la lectura de volumen.

El principio de funcionamiento del medidor de flujo es el siguiente: consiste de un recipiente cerrado herméticamente, con un tambor con 4 compartimentos montado en un eje que le permite girar libremente. El recipiente se llena con agua a un 60 % de su volumen, aproximadamente, por lo que parte del tambor queda sumergido en el agua. El gas a medir se introduce en la fase vapor, llenando uno de los cuatro compartimentos del tambor ocasionando que gire. El eje del tambor está conectado a una aguja externa y a una carátula tipo reloj que indican el volumen del gas introducido en el tambor.

Serpentín de calentamiento

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se adaptó un serpentín de termostatación (5) mostrado en la Figura 2.1, del disolvente supercrítico de acero inoxidable de 6 m de longitud construido con "tubing" de $\frac{1}{4}$ de pulgada. Este serpentín se encuentra inmerso en el baño térmico, a la entrada del presaturador, con la finalidad de que el disolvente supercrítico sea introducido al presaturador a la temperatura de estudio y permita un control adecuado de la temperatura del sistema. Lo que permitirá alcanzar el equilibrio termodinámico del sistema que se estudia.

Indicador de temperatura

La medición de la temperatura de la celda de equilibrio y de la mezcla disolvente supercrítico/soluto junto a la válvula de salida de la sección de equilibrio se realiza mediante un termómetro de resistencia de platino modelo F250 de la compañía Automatic Systems Laboratory, con una precisión de ± 0.01 K y una exactitud de ± 0.03 K.

La temperatura del termocompresor y de la celda de preparación de la mezcla disolvente supercrítico/codisolvente (mencionada más adelante) se determinó

mediante un termómetro de resistencia de platino modelo S 1220 marca Systemtechnik. Con una precisión de ± 0.02 K y una exactitud de ± 0.02 K. La calibración de ambos termómetros se menciona más adelante, en la sección de calibración de los instrumentos de medición.

Indicador de presión

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La presión de la celda de equilibrio se determinó con un transductor diferencial de presión mostrado en la Figura 2.5, modelo DP15 marca Validyne provisto de un diafragma intercambiable de acero inoxidable, con una presión máxima de trabajo de 22 MPa, con una precisión de ± 0.002 kPa (0.3 psi) y una exactitud de ± 0.25 % de la escala completa. Acoplado a un indicador digital modelo CD23, de la misma marca. Se seleccionó este tipo de indicadores de presión por su principio de funcionamiento, el cual consiste en: La presión del sistema se registra mediante la deformación de una placa metálica, mostrada en la figura 2.5, esta deformación es transformada a una señal eléctrica y esta señal se registra en un indicador digital. Debido a que la única parte en movimiento es la placa metálica, este sistema permite una alta sensibilidad en la determinación de la presión.

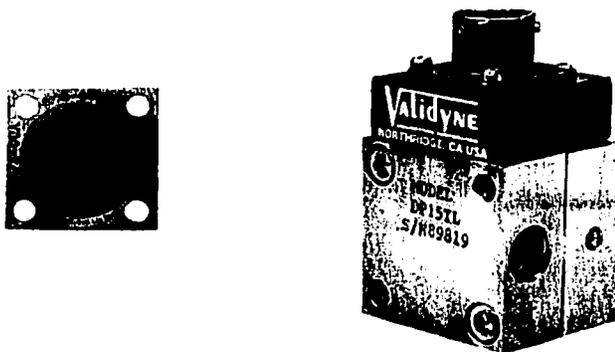
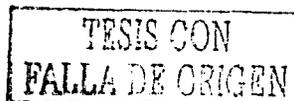


Figura 2.5 Transductor diferencial de presión, el cual emplea una placa metálica para determinar la presión del sistema.

La presión de la celda de preparación de la mezcla disolvente supercrítico/codisolvente se determinó con un transductor absoluto de presión modelo EMD1, marca Sedeme con una presión máxima de trabajo de 50 MPa,

con una precisión de ± 0.003 kPa (0.3 psi) y una exactitud de ± 0.5 % de la escala completa. La calibración de ambos transductores de presión se menciona más adelante, en la sección correspondiente.

Válvulas de regulación



A la entrada de la sección de equilibrio se conectó una válvula de regulación (12) Figura 2.1, marca Whitey modelo SS-31RS4-A, de acero inoxidable, presión máxima de trabajo de 34.5 MPa, temperatura máxima de trabajo de 503 K con un coeficiente de flujo (C_v) de 0.04. Esta válvula permite regular el flujo del disolvente supercrítico que entra a la sección de equilibrio.

A la salida de la sección de equilibrio se conectó una válvula de microrregulación (13) Figura 2.1, marca Whitey modelo SS-22RS4, de acero inoxidable, presión máxima de trabajo de 20.7 MPa, temperatura máxima de trabajo de 503 K con un C_v de 0.007. Esta válvula permite regular el flujo de la mezcla disolvente supercrítico/soluto que sale de la sección de equilibrio.

En el resto del equipo se instalaron válvulas de aguja marca Whitey modelo SS-1RS4, de acero inoxidable, presión máxima de trabajo de 34.5 MPa, temperatura máxima de trabajo de 503 K con un C_v de 0.37.

En esta primera versión se conectó un termocompresor (2) al cilindro comercial de CO_2 (1). La presión del cilindro comercial es de 5.8 MPa, y mediante el termocompresor es posible incrementar la presión del CO_2 hasta 16 MPa, mediante un incremento de la temperatura del ambiente a 343 K.

La temperatura del tubing que se encuentra fuera del baño térmico, después del serpentín, se controla mediante cintas de calentamiento de silicón de 120 volts, 60 cm de longitud y 1.2 cm de ancho, alimentadas por reguladores de voltaje de la compañía Staco Energy Products modelo 3PN1010V.

Los primeros resultados experimentales obtenidos en esta versión del aparato fueron del sistema n-hexadecano/ CO_2 a 308.15 K, los que están reportados en el capítulo 3. Al inicio del estudio se determinó la solubilidad del n-hexadecano en CO_2 a 8 MPa, se obtuvo una concentración de n-hexadecano en la fase vapor de

0.0025 en fracción molar, mientras que el valor reportado en literatura es de 0.0021. La diferencia entre el valor de literatura y el obtenido en este trabajo se encuentra dentro del error experimental de ± 0.0002 , por lo que se puede establecer que a esta presión se obtuvo una buena reproducibilidad. La siguiente presión de estudio fue a 10 MPa, a esta presión se obtuvo una diferencia entre el valor de literatura y el de este trabajo mayor al error experimental y lo mismo sucedió a 12 y 14 MPa. Las diferencias obtenidas entre los valores de literatura y los obtenidos en este trabajo llegaron a ser de 2 a 5 veces el error experimental.

Después de un análisis de los resultados y del procedimiento experimental se llegó a la conclusión de que el problema lo causaba la posición del tubing donde se encuentra conectado el transductor de presión (10) (ver Figura 2.1). El problema es que después de un experimento, la temperatura del equipo disminuye a la temperatura ambiente, lo que ocasiona que el soluto presente en la mezcla contenida en esta sección se condense y se deposite en la sección del tubing, provocando un error en las determinaciones subsecuentes. Es por esta razón que la primera medición experimental a 8 MPa no presentó problema alguno y no así las mediciones subsecuentes.

Versión 2

Con el fin de evitar el problema de condensación del soluto se modificó esa sección. Se colocó el tubing en una posición inclinada, con un ángulo de 45° (Figura 2.6), con el fin de que el soluto que se separe regrese a la celda de equilibrio. Además se incluyó otra válvula de aguja (11) cerca del transductor de presión. Esta válvula permite aislar la sección donde está conectada la celda de recolección de soluto, al final de cada experimento se cierra la válvula (11) cercana al transductor de presión (10) y se abre la válvula de microrregulación (12) con el fin de evacuar completamente esta sección y evitar que se llegue a depositar el soluto. Con esta versión del equipo se llevó a cabo el estudio de los sistemas n-hexadecano/ CO_2 a 308.15 K y n-decano/ CO_2 a 344.15 K, reportados en el capítulo 3.

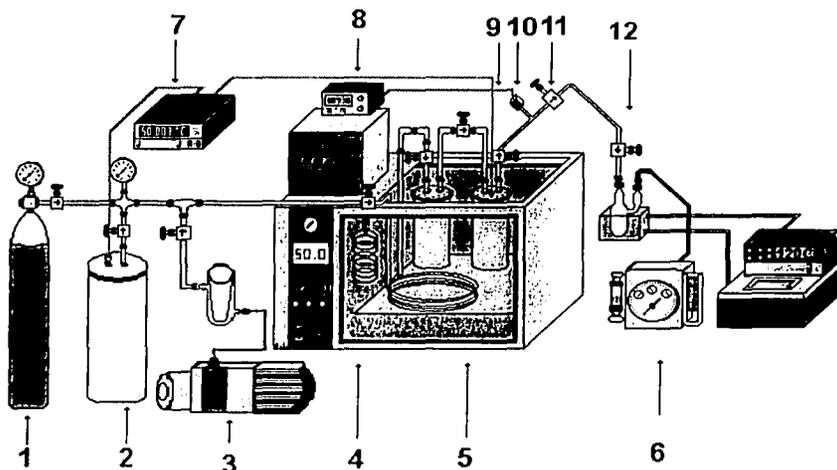


Figura 2.6 Arreglo experimental del equipo de extracción a condiciones supercríticas, segunda versión. 1) cilindro comercial de CO₂, 2) termocompresor, 3) bomba de vacío, 4) baño de control de temperatura, 5) serpentín de termostatación del disolvente supercrítico, 6) medidor de vía húmeda, 7) indicador de temperatura, 8) indicador de presión, 9) celda de equilibrio, 10) transductor de presión, 11) válvula de aguja, 12) válvula de microrregulación.

Versión 3

Las dos versiones anteriores tenían una presión máxima de trabajo de 16 MPa, durante esta etapa del proyecto se recibió un nuevo transductor de presión, también de la marca Validyne, como el mostrado en la figura 2.5, con una presión máxima de trabajo de 22 MPa, por lo que en esta versión se incrementó la presión máxima del aparato experimental a 20 MPa. Para lo cual fue necesario recalibrar el transductor de presión Sedeme y calibrar el nuevo transductor, los resultados de la calibración se mencionan más adelante en la sección de calibración de los instrumentos de medición. Además se instaló un compresor mecánico (3) entre el cilindro comercial de CO₂ y el termocompresor, mostrado en la Figura 2.7. Las características del compresor mecánico se describen a continuación.

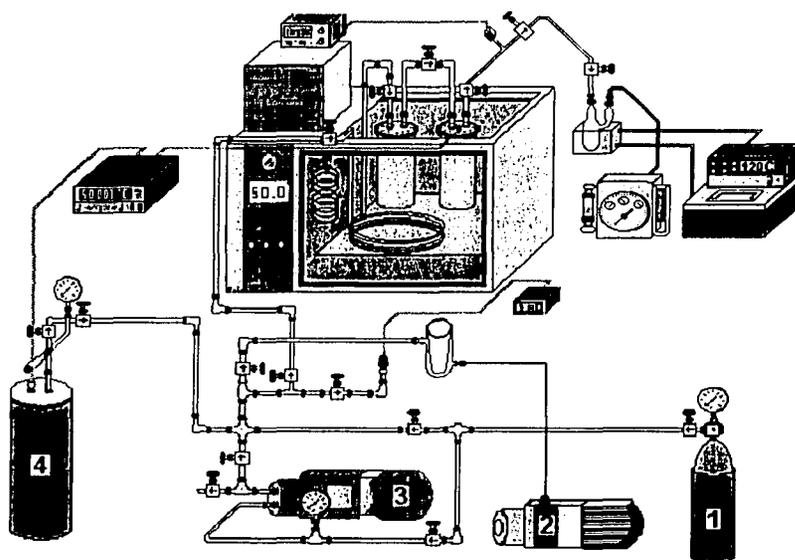


Figura 2.7 Tercera versión del arreglo experimental del aparato de extracción a condiciones supercríticas. 1) cilindro comercial de CO₂, 2) bomba de vacío, 3) compresor mecánico, 4) termocompresor.

Compresor mecánico

Con la finalidad de incrementar la presión del CO₂ del cilindro comercial se instaló un compresor mecánico modelo LC10, marca Whitey. Mediante el compresor mecánico es posible presurizar el termocompresor hasta 10 MPa, este incremento de presión inicial permite que mediante el aumento de temperatura del termocompresor se pueda incrementar la presión del CO₂ hasta 20 MPa.

Es importante mencionar que no es posible incrementar la presión del CO₂ hasta 20 MPa empleando solamente el compresor mecánico, ya que de acuerdo a las especificaciones del fabricante sería necesario mantener una presión de entrada al compresor de 12 MPa, pero a estas condiciones el CO₂ se encuentra en estado líquido y esto dañaría al compresor mecánico, ya que sólo se le pueden alimentar sustancias en estado gaseoso.

Al inicio de cada corrida experimental se presuriza el termocompresor y de este se hace fluir el CO₂ para llevar a cabo la extracción de los hidrocarburos.

Versión 4

Para el estudio de la solubilidad de hidrocarburos con un disolvente supercrítico y un codisolvente fue necesario actualizar la sección de alimentación mostrada en la Figura 2.1, la cual está formada en esa versión por el cilindro comercial de CO₂ y el termocompresor. En la Figura 2.8 se muestra un esquema con las modificaciones del aparato. En la sección de alimentación se conectó una bomba magnética de recirculación (2) a la celda de preparación de mezcla de disolventes (3). Al inicio de cada experimento se prepara la mezcla disolvente + codisolvente como se indica en la sección de "preparación de la mezcla disolvente + codisolvente" y se realiza el mezclado con la ayuda de la bomba magnética de recirculación. A continuación se describe de manera detallada la sección para la preparación de la mezcla disolvente/codisolvente.

Bomba magnética de recirculación

La bomba magnética de recirculación (2) Figura 2.8, marca Ruska, modelo 2330, con una presión máxima de trabajo de 82 MPa, un intervalo de temperatura del ambiente a 450 K y flujo máximo de 100 cm³/min. La bomba magnética está construida en acero inoxidable y los sellos son de teflón.

La bomba está conectada a la celda de preparación de disolvente supercrítico/codisolvente. Esta bomba recircula el líquido, el cual es extraído por la parte inferior de la celda, y retornado por la parte superior. Este procedimiento permite alcanzar de manera más rápida el equilibrio termodinámico de la mezcla.

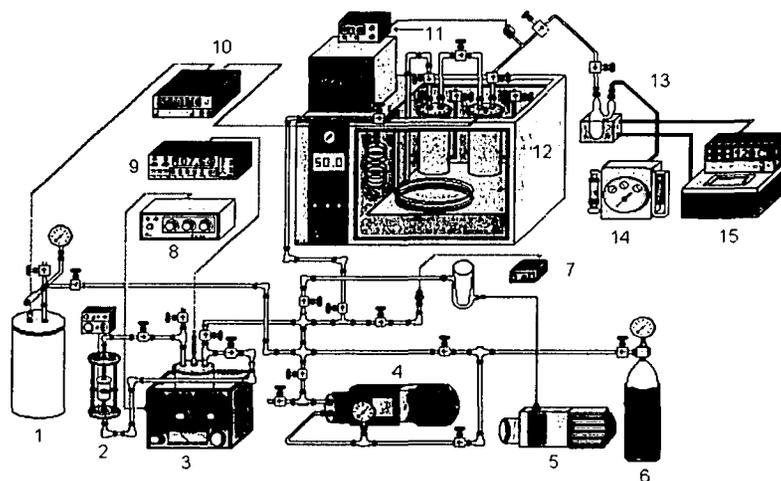


Figura 2.8 Arreglo experimental del equipo de extracción a condiciones supercríticas, versión final. 1) Termocompresor, 2) bomba magnética de recirculación, 3) celda de mezclado disolvente supercrítico/codisolvente, 4) compresor mecánico, 5) bomba de vacío, 6) cilindro comercial de CO₂, 7) indicador de vacío, 8) controlador de temperatura (YSI), 9) indicador de temperatura (YSI), 10) indicador de temperatura, 11) indicador de presión, 12) baño térmico, 13) celda de separación, 14) medidor de flujo y 15) baño controlador de temperatura.

Celda de almacenamiento disolvente supercrítico/codisolvente

La celda de almacenamiento (3) Figura 2.8, se construyó de acero inoxidable tipo 316 con una altura de 14 cm, un diámetro externo de 10.1 cm y un espesor de pared de 1 cm. La presión máxima de trabajo de esta celda es de 30 MPa. La tapa de la celda se sujeta mediante una brida y tornillos de acero inoxidable con diámetro de ¼ de pulgada. El sello de la celda es de teflón, este sello se insertó en una "caja" construida en la parte inferior de la tapa con el fin de proporcionarle una mayor resistencia a la presión. Tanto la "caja" de la tapa como la celda cuentan con un rayado fonográfico con el fin de asegurar un buen sellado de la celda. La celda cuenta con un termopozo para determinar la temperatura de la mezcla y con un juego de válvulas de aguja de acero inoxidable que permiten aislarla de la bomba magnética de recirculación. También cuenta con una válvula de seguridad, esta válvula emplea un resorte el cual al ser vencido por la presión dentro del cilindro permite la salida de gas hasta que la fuerza del resorte es mayor que la fuerza generada por la presión del cilindro lo que ocasiona entonces que la válvula se cierre automáticamente.

La calibración del volumen de esta celda se reporta en la sección 2.3, el volumen de la celda y las conexiones periféricas es de $(747.3 \pm 0.9) \text{ cm}^3$.

Controlador de temperatura de la celda de almacenamiento disolvente supercrítico/codisolvente

La celda de almacenamiento se encuentra en un baño térmico, el control de temperatura se realiza mediante un controlador proporcional de temperatura marca YSI (8) Figura 2.8, modelo 72, intervalo de temperatura de $(273 - 393) \text{ K}$, el control de temperatura se obtiene en centésimas de grado, el fluido térmico empleado fue agua bidestilada. También cuenta con un agitador de hélice con el fin de homogeneizar la temperatura del fluido térmico.

La versión final del aparato consiste básicamente:

La sección de alimentación consta de un tanque de CO_2 , un compresor y un termostato con los cuales se aumenta la presión del disolvente (hasta alcanzar condiciones supercríticas) y una celda de almacenamiento para la preparación de la mezcla disolvente supercrítico + codisolvente con una bomba magnética de recirculación para gases y líquidos.

La sección de equilibrio consta de un serpentín de acondicionamiento de temperatura del disolvente o de la mezcla disolvente + codisolvente, según sea el caso, dos celdas de acero inoxidable tipo 316, una que sirve como presaturador y la otra como celda de equilibrio, las cuales constituyen la parte principal del sistema de extracción, éstas se encuentran en un baño térmico para controlar la temperatura.

La sección de muestreo consta de una trampa o celda de muestreo con control de temperatura que sirve para condensar el soluto extraído y un medidor de prueba húmeda que se emplea para conocer la cantidad de disolvente circulado por unidad de tiempo.

2.2 Calibración de los instrumentos de medición

La calibración de los instrumentos involucrados en el arreglo experimental es muy importante para que se tenga confianza en los resultados obtenidos. Luego entonces, en este trabajo fue necesario calibrar los transductores de presión, los termómetros y el medidor de vía húmeda.

Calibración de los transductores de presión

La calibración de los transductores de presión se realizó en una balanza de pesos muertos marca Pressurements, modelo T2200/3LP, incertidumbre de $\pm 0.032\%$, con trazabilidad al Centro Nacional de Metrología (CENAM). La calibración de los transductores de presión es válida en el intervalo de (0.69 a 20.68) MPa.

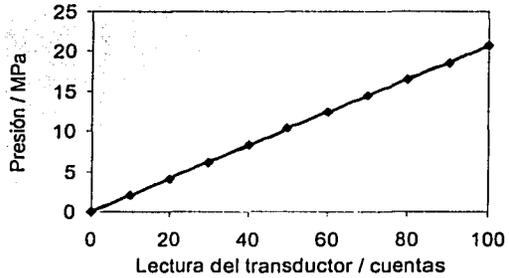
Transductor Validyne

La calibración del transductor o indicador de presión Validyne (descrito en la sección 2.1) se realizó mediante dos ciclos, uno ascendente y otro descendente. El ciclo ascendente inició en 10 cuentas con incrementos de 20 cuentas hasta llegar a 90 cuentas. El ciclo descendente inició en 100 cuentas con decrementos de 20 cuentas hasta llegar a 0 cuentas.

Los resultados de la calibración del transductor Validyne y el ajuste polinomial de los datos se reportan en la Figura 2.9. La ecuación de ajuste es la siguiente: $p(\text{MPa}) = 2\text{E-}9 x^4 - 9.11\text{E-}7 x^3 + 9.2783\text{E-}5 x^2 + 2.04392548\text{E-}1 x + 2.0774\text{E-}3$, donde x es la lectura del indicador. De acuerdo a la calibración se estableció que la exactitud del instrumento es ± 4 kPa. Mientras que el control de la presión en el equipo experimental se logra con una variación de 0.04 cuentas, lo que implica que la precisión de la presión es de ± 8 kPa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Lectura Validyne [cuentas]	Presión real [MPa]	Presión Validyne [MPa]
0	0.000	0.002
10.05	2.068	2.065
20.07	4.137	4.135
30.07	6.205	6.209
40.02	8.274	8.278
49.94	10.342	10.342
59.87	12.411	12.406
69.86	14.479	14.478
79.89	16.547	16.552
89.92	18.616	18.619
99.99	20.684	20.686



1 MPa = 0.006895 psi

Figura 2.9 Calibración del transductor de presión Validyne, se incluyen los datos obtenidos tanto en el ciclo ascendente como en el descendente.

Transductor Sedeme

La calibración del transductor Sedeme se realizó también mediante dos ciclos, uno ascendente y otro descendente. El ciclo ascendente inició en 1.78 MPa (258 psi) con incrementos de 4.14 MPa (600 psi) hasta llegar a 18.62 MPa (2,700 psi). El ciclo descendente inició en 20.68 MPa (3,000 psi) con decrementos de 4.14 MPa (600 psi) hasta llegar a 0.08 MPa (11 psi).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Lectura Sedeme [cuentas]	Presión real [MPa]	Presión Sedeme [MPa]
15	0.000	0.002
358	2.068	2.065
717	4.137	4.135
1075	6.205	6.209
1435	8.274	8.278
1794	10.342	10.342
2154	12.411	12.406
2514	14.479	14.478
2876	16.547	16.552
3237	18.616	18.619
3600	20.684	20.686

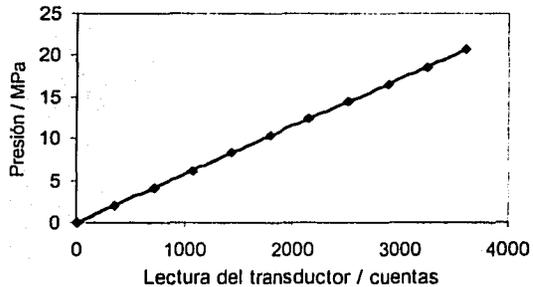


Figura. 2.10 Calibración del transductor de presión Sedeme, se incluyen los datos obtenidos tanto en el ciclo ascendente como en el descendente.

Los resultados de la calibración del transductor Sedeme y el ajuste polinomial de los datos se reportan en la Figura 2.10. La ecuación de ajuste es la siguiente: $p(\text{MPa}) = -1\text{E}-8 x^2 + 5.79133\text{E}-3 x - 8.31596\text{E}-3$, donde x es la lectura del indicador. De acuerdo a la calibración se estableció que la exactitud del instrumento es ± 5 kPa. Mientras que el control de la presión en el equipo experimental se logra con una variación de 2 cuentas, por lo que la precisión de la presión es de ± 12 kPa.

Calibración de los termómetros

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El termómetro de resistencia de platino marca ASL, modelo F250, fue calibrado en fábrica con un Puente de corriente alterna. Esta calibración es trazable al National Institute of Standards and Technology de Estados Unidos (NIST). El

termómetro fue calibrado en el intervalo de (234.315 a 492.148) K, con una exactitud de ± 0.01 K en el intervalo de (234.315 a 373.15) K y una exactitud de ± 0.05 K en el intervalo de (373.15 a 492.148) K. El termómetro marca Systemtechnik, modelo S-1220 fue calibrado por comparación directa contra el termómetro ASL, en el intervalo de (293 a 373) K, con incrementos de 20 K. La desviación promedio del Systemtechnik fue 0.07 K, por lo que a las lecturas de temperatura de este termómetro se le restaron 0.07 K. La precisión de este termómetro es de ± 0.02 K.

Calibración del medidor de vía húmeda

El medidor de vía húmeda (MVH) o medidor de flujo, descrito en la sección 2.1, debe ser calibrado de manera periódica, durante este proyecto doctoral se calibró en repetidas ocasiones. A continuación se muestran la metodología de calibración y un juego de resultados de una de las calibraciones del MVH.

Se arma el arreglo experimental mostrado en la Figura 2.11. El líquido fluye del recipiente 1 al recipiente 2. El volumen de aire desplazado en el recipiente 2 se mide directamente con el medidor de flujo. El recipiente 2 tiene un volumen calibrado de (15 ± 0.010) litros. El volumen medido con el MVH se compara directamente con el volumen medido con el recipiente 2 y de esta manera se conoce el error en la medición del medidor de flujo.

Los resultados obtenidos durante la calibración del instrumento se muestran en la Tabla 2.1. Dado que el volumen a emplear de disolvente supercrítico es de 15 litros, entonces para la calibración del MVH se tomaron en cuenta solamente las mediciones obtenidas a 15 litros. En esta calibración se hicieron 7 mediciones experimentales.

1^{era} medición: Se llenó el medidor de vía húmeda hasta donde indica la marca de nivel. Los valores obtenidos se reportan en la Tabla 2.1, columna 1, de las mediciones de volumen de aire desplazado se obtuvo una diferencia, entre el volumen total real y medido, de 0.4 litros.

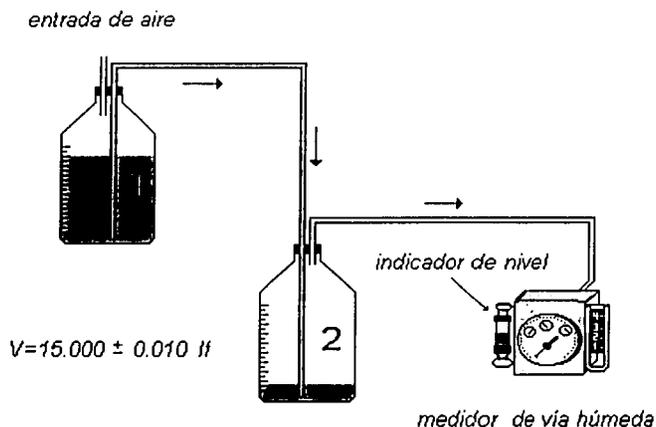


Figura 2.11 Arreglo experimental para la calibración del medidor de vía húmeda por desplazamiento de aire.

Tabla 2.1 Volumen real de aire desplazado y volumen medido con el MVH.

Volumen real / l	Volumen obtenido con el MVH / l						
	1	2	3	4	5	6	7
3 ± 0.010	2.750	2.750	2.600	2.800	2.900	2.900	2.900
6 ± 0.010	5.750	5.650	5.600	5.800	5.950	5.950	5.950
9 ± 0.010	8.600	8.500	8.600	8.800	9.000	9.000	9.000
12 ± 0.010	11.600	11.600	11.500	11.800	12.000	12.000	12.000
15 ± 0.010	14.600	14.600	14.500	14.800	15.000	14.900	15.010

2^{da} medición: Se verificó que no hubiera fugas en las conexiones de tubing, en el sello del recipiente 2, en la conexión del tubing al MVH y en el sello del orificio de alimentación de agua al MVH. Se comprobó que realmente existe una diferencia entre el volumen medido y el volumen real.

3^{ra} medición: Dado que el agua en el indicador de nivel del MVH estaba ligeramente arriba de la aguja indicadora de volumen de agua en el interior del medidor de vía húmeda, se procedió a evacuar 150 cm³ de agua. Como puede verse en la Tabla 2.1, columna 3, la diferencia en la medición del volumen total de agua se incrementó en 100 cm³, esto es, el volumen real fue de 15 l, mientras que el volumen medido fue de 14.5 l.

4^{ta} medición: Se le agregó más agua al medidor de vía húmeda, en este caso se le agregaron aproximadamente 300 cm³. El error en la medición del volumen total disminuyó, columna 4, ahora la diferencia entre el volumen total real y el medido es de solamente 200 cm³.

5^{ta} medición: Se agregaron 100 cm³ más de agua al medidor de flujo. Como puede verse en la Tabla 2.1, columna 5, el volumen total medido coincide con el volumen real. Existe una pequeña diferencia para volúmenes menores a 6 litros, pero como realmente el medidor de vía húmeda se emplea para medir 15 litros de CO₂, entonces se considera que dicho instrumento se encuentra calibrado para las mediciones en las que se empleará. Con el fin de verificar estas mediciones se repitió el procedimiento un par de veces, columnas 6 y 7. El valor promedio del volumen total es (15.00 ± 0.01) l.

Una vez realizada la calibración del medidor de vía húmeda se establece que es posible determinar el volumen de gas con una incertidumbre de ± 0.010 l. De acuerdo a un análisis de errores (apéndice A) se estableció que con esta incertidumbre se tiene un error en la determinación de la solubilidad del soluto en el disolvente supercrítico en la quinta cifra decimal, que es menor al error experimental obtenido en este proyecto de ± 0.0005 en fracción molar.

El volumen del agua empleada para la calibración del medidor de vía húmeda tiene un cambio como función de la temperatura. Un aumento de 1 grado, en el intervalo de 293 a 313 K, ocasiona un incremento promedio del volumen de la misma de 0.003 l. Dado que una calibración se lleva alrededor de 1.5 h, con un ΔT de 1.5 K, luego entonces la variación del volumen inicial y final del agua utilizada para el desplazamiento del aire es de 0.005 l. Este cambio es menor a la resolución del medidor de vía húmeda, por lo que debido a la magnitud de este

cambio no se hace ninguna corrección a la medición del volumen determinado con el medidor de vía húmeda.

2.3 Calibración del volumen de la celda de preparación de la mezcla disolvente + codisolvente

El aparato utilizado para la calibración de la celda se muestra en la Figura 2.12. La celda de volumen conocido (3) llamada celda PVT fue calibrada anteriormente a este proyecto (Rebolledo, 1990), el volumen de esta celda es de $186 \pm 2 \text{ cm}^3$. La calibración del volumen de la celda de preparación de la mezcla disolvente + codisolvente se realiza de la siguiente manera (Rebolledo-Libreros, 1990):

Se controla la temperatura de la celda (3) mediante un baño térmico, se evacua, se le introduce una cierta cantidad de un gas, en este proyecto se seleccionó CO_2 , se espera a que alcance el equilibrio. Mediante la ecuación 2.1, conocida como la ecuación del virial truncada en su segundo coeficiente, se calcula la cantidad de CO_2 en moles contenida en la celda (3).

$$\Pi_{\text{gas}} = \frac{PV}{RT + BP} \quad (2.1)$$

donde P y V son la presión y el volumen de la celda, respectivamente, T es la temperatura, R es la constante universal de los gases y B es el segundo coeficiente virial del gas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

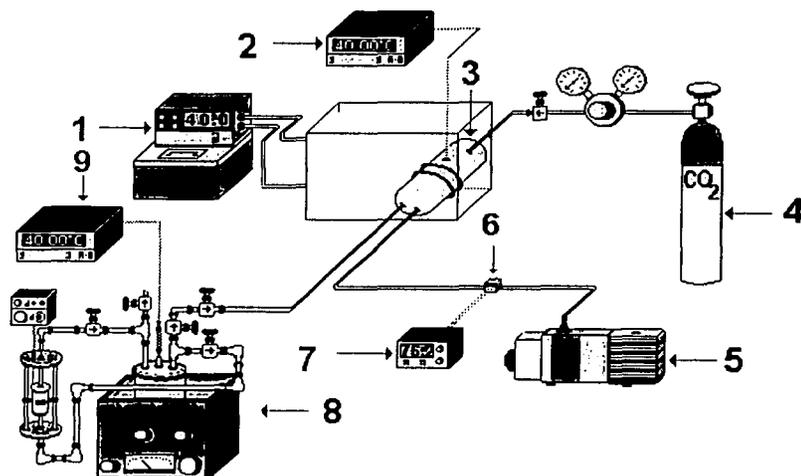


Figura 2.12 Equipo para calibrar el volumen de la celda de almacenamiento disolvente supercrítico + codisolvente. 1) Baño controlador de temperatura, 2) termómetro, 3) celda PVT de volumen calibrado, 4) cilindro de CO₂, 5) bomba de vacío, 6) transductor de presión, 7) indicador de presión, 8) sección a calibrar, para la preparación de la mezcla disolvente supercrítico + codisolvente, 9) termómetro.

Una vez conocida la cantidad de CO₂ de la celda (3) se abre la válvula que permite el paso del CO₂ hacia la celda a calibrar (8), se deja pasar una cierta cantidad de CO₂, ver Tabla 2.2, y se cierra la válvula, se espera a que alcance el equilibrio térmico y se anota la presión de la celda PVT.

Se calcula la cantidad de CO₂ a las nuevas condiciones de la celda PVT y por diferencia con la cantidad de CO₂ original se conoce la cantidad de CO₂ introducida en la celda a calibrar. La celda a calibrar debe mantenerse a una temperatura constante y se espera a que alcance el equilibrio mecánico. A T y P constantes se calcula el volumen de la celda con la ecuación 2.1.

Se repite varias veces el procedimiento mencionado anteriormente y el volumen de la celda a calibrar se obtiene al promediar los n valores obtenidos. Los resultados obtenidos experimentalmente al calibrar la celda de preparación de mezclas disolvente + codisolvente se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Calibración del volumen de la celda de almacenamiento para la preparación de la mezcla disolvente supercrítico + codisolvente

Cantidad de CO ₂ / mol	0.4399	0.6422	0.7916
Temperatura / K	303.66	303.27	303.27
Presión / kPa	1,387.2	1,965.0	2,375.2
Segundo coeficiente virial ^a / cm ³ mol ⁻¹	-118.84	-119.19	-119.19
Factor de compresibilidad	0.9347	0.9071	0.8877
Constante universal de los gases / cm ³ atm mol ⁻¹ K ⁻¹	82.06	82.06	82.06
Volumen de la celda / cm ³	748.2	747.6	746.4
Volumen Promedio / cm³			747.3 ± 0.9

^aAngus et al., 1976

2.4 Metodología experimental

Incremento de la presión del CO₂

Dado que el cilindro de CO₂ comercial se encuentra disponible con una presión de 5.86 MPa, es necesario incrementar la presión del CO₂ mediante la combinación de un compresor mecánico y un termocompresor. Al inicio del experimento se hace vacío a la sección de alimentación mediante una bomba de vacío con el fin de extraer el aire presente. A continuación se pasa el CO₂ directamente del cilindro comercial al termocompresor (descrito en la sección 2.1), hasta igualar la presión de ambos recipientes, deben abrirse las válvulas 1, 2 y 13 (Figura 2.13) y las demás deben mantenerse cerradas.

A continuación se alimenta el CO₂ del cilindro comercial al compresor mecánico y mediante este compresor se incrementa la presión del CO₂ hasta 10 MPa, deben mantenerse abiertas las válvulas 1, 3, 5, y 13, las demás deben mantenerse

cerradas. La presión máxima generada por el compresor mecánico es función de la presión del cilindro comercial, un cilindro de CO_2 nuevo, presión de 5.86 MPa, permite al compresor mecánico incrementar la presión hasta 10 MPa.

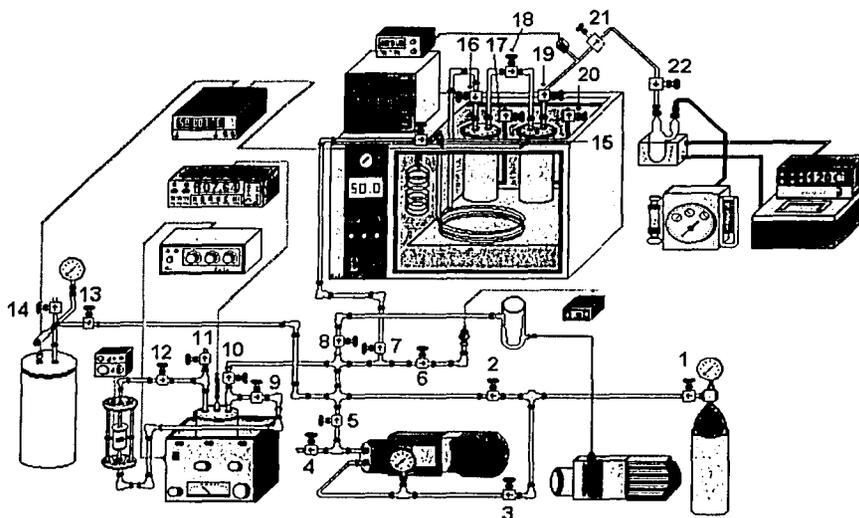


Figura 2.13 Equipo de extracción a condiciones supercríticas, detalle de válvulas.

Mediante el incremento de la temperatura del termocompresor hasta 373 K se logra incrementar la presión de 10 MPa hasta 20 MPa, deben mantenerse cerradas todas las válvulas. Una vez que se empieza a extraer CO_2 del termocompresor debe mantenerse un incremento constante de su temperatura con el fin mantener una presión superior a la presión de estudio, que es la presión de la sección de equilibrio.

Debe tenerse especial cuidado en la presión de entrada al compresor mecánico ya que esta presión nunca debe ser menor a 0.34 MPa, ya que en caso contrario puede romperse el pistón del compresor. Además, después de haber terminado de cargar el termocompresor es necesario evacuar el compresor mecánico, por la válvula 4, con el fin de evitar que se obstruyan las válvulas anti-retorno del compresor mecánico.

Carga del soluto

Esta actividad se puede realizar de manera paralela al incremento de presión del CO_2 . Se introduce CO_2 del cilindro comercial al presaturador y a la celda de equilibrio, para esto deben estar abiertas las válvulas 1, 2, 7, 15, 16, 18 y 19 (Figura 2.13). A continuación ambas celdas se presurizan hasta la presión máxima de trabajo con CO_2 proveniente del termocompresor, con el fin de comprobar la hermeticidad del equipo. Una vez que se ha comprobado que no hay fugas se libera el CO_2 y se evacua la sección de equilibrio mediante una bomba de vacío. Las celdas de vidrio que contienen el soluto, una de ellas mostrada en la Figura 2.14, se conectan a las válvulas 17 y 20, Figura 2.13. La temperatura de estas celdas debe ser superior a la temperatura de solidificación del soluto a estudiar.

Para introducir el soluto a la celda de equilibrio se cierran todas las válvulas mostradas en la Figura 2.13, se hace vacío al sistema mediante la bomba de vacío, se abren las válvulas 8, 7, 15, 16, 18, 19 y 20. A continuación se cierran las válvulas 18 y 19 y se abre la válvula de la celda de vidrio, el soluto pasa de la celda de vidrio a la celda de equilibrio, se cierra la válvula 20. Ahora se cierra la válvula 16 y se abre la válvula de la segunda celda de vidrio, una vez que el soluto pasa al presaturador se cierra la válvula 17.

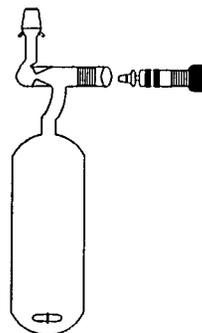


Figura 2.14 Celda de vidrio para introducir el soluto

Preparación de la mezcla disolvente + codisolvente

Se controla la temperatura de la celda de mezclado disolvente supercrítico/codisolvente (3) mostrada en la Figura 2.8, después se evacua junto con la bomba magnética de recirculación, se cierran las válvulas de la bomba magnética, 9 y 12 de la Figura 2.13, y se inyecta el CO_2 a la celda de mezclado hasta una presión dada. Con los datos de presión y temperatura se determina la densidad del CO_2 , de la Tabla de densidad como función de temperatura y presión reportada por Angus et al. (1976). Con el valor de la densidad y el volumen de la celda (calibrada en este proyecto) se calcula la cantidad de CO_2 en moles.

Para la inyección del codisolvente se procede de la siguiente forma: En una celda de vidrio mostrada en la Figura 2.14 se inyecta el codisolvente y se determina la masa del sistema en gramos empleando una balanza analítica. Posteriormente, se conecta esta celda de vidrio a una bomba de alta presión marca Lab Alliance, Serie III, presión máxima de 41.37 MPa, mediante la cual se inyecta el codisolvente a la celda de mezclado. Es necesario el empleo de la bomba de alta presión ya que la celda de mezclado se encuentra presurizada con el CO₂ inyectado previamente. Enseguida se pesa nuevamente la celda de vidrio y la diferencia de masa es la cantidad de disolvente inyectado a la celda de mezclado. Con esta cantidad y con la masa molecular del codisolvente se calcula la cantidad de sustancia en moles, con lo que es posible determinar la fracción molar del codisolvente reportada en la sección de resultados experimentales.

Extracción del soluto

Una vez cargada la celda de mezclado con el disolvente puro o con la mezcla disolvente + codisolvente se incrementa su temperatura hasta alcanzar una presión mayor a la presión de estudio. Se inicia la alimentación del disolvente, de la sección de alimentación a la sección de equilibrio a través de las válvulas 7, 10, 15 y 16, Figura 2.13, la velocidad del flujo se controla manualmente con la válvula 15. La presión en la sección de equilibrio se mantiene por ajuste de la válvula micrométrica 22, Figura 2.13. A partir de esta válvula, el disolvente supercrítico pasa a ser un gas al reducirse la presión a la atmosférica, permitiendo esto que el soluto se separe fácilmente del disolvente quedando en una trampa de condensación.

Al inicio de cada experimento se eluyen 15 litros de CO₂, con el fin de alcanzar condiciones de equilibrio. A continuación se cambia la celda de vidrio conectada a la válvula de microrregulación, válvula 22 Figura 2.13, debe pesarse previamente esta celda. La presión del sistema se regula mediante la válvula 22 de la misma Figura. El volumen de CO₂ fluido se conoce con el medidor de vía húmeda conectado en línea, después de la celda de recolección de soluto. La cantidad de soluto se obtiene por la diferencia de masas entre la celda vacía y con muestra. En este estudio se realizaron tres determinaciones de la masa del soluto extraído a condiciones de temperatura y presión constantes, con el fin de obtener un valor promedio confiable de solubilidad

Dos consideraciones importantes deben de tenerse en cuenta en el uso de este método, 1) que el equilibrio sea alcanzado en la celda de extracción, y 2) que todo el soluto precipitado después de la despresurización sea colectado.

La capacidad de extracción que presenta un disolvente supercrítico por un soluto se determina a partir de la masa de soluto extraído y de la cantidad de CO₂ empleado para la extracción.

La cantidad de CO₂ en moles que se emplea en cada experimento se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Cantidad de CO}_2 / \text{mol} = \frac{PV}{zTR} \quad (2.2)$$

donde P es la presión atmosférica, en kPa; V es el volumen de gas, en cm³; z es el factor de compresibilidad; T es la temperatura del MVH, en K, y R es la constante universal de los gases. Esta ecuación es válida para el cálculo de propiedades PVT a baja presión (Smith et al., 2001). El factor de compresibilidad (z) se calcula mediante:

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_{12}P}{RT} \quad (2.3)$$

Para calcular la cantidad de soluto extraído por el disolvente se deben considerar tanto el soluto condensado (SC) como el soluto vaporizado (SV), de acuerdo a:

$$SC/\text{mol} = \frac{\text{masa de condensado}}{M} \quad (2.4)$$

donde M es la masa molecular del soluto

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La cantidad de soluto vaporizado (SV) se determina mediante la siguiente ecuación:

$$SV/mol = \frac{P_{vap} V}{T R} \quad (2.5)$$

donde P_{vap} es la presión de vapor del soluto, en kPa; V es el volumen de gas liberado.

La cantidad total de soluto extraído (SE) es:

$$SE/mol = SC/mol + SV/mol \quad (2.6)$$

La fracción molar del soluto en la corriente disolvente-soluto es:

$$X = \frac{\text{cantidad de soluto/mol}}{\text{cantidad de soluto/mol} + \text{cantidad de disolvente/mol}} \quad (2.7)$$

2.5 Pureza y procedencia de los reactivos

Se empleó CO₂ suministrado por la compañía Praxair (México), grado extracción fluida supercrítica, con una pureza de 99.998 %. Contenido de oxígeno menor a 2 partes por millón (ppm), contenido de agua menor a 3 ppm, contenido de nitrógeno menor a 10 ppm, contenido de hidrógeno menor a 0.5 ppm y contenido de monóxido de carbono menor a 0.5 ppm. Presurizado con cabeza de helio a 2,000 psig. También se empleó CO₂ grado instrumentación, con una pureza de 99.99 %. El contenido de oxígeno es menor a 15 ppm y el contenido de agua es menor a 10 ppm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El n-decano, el n-octadecano y el n-eicosano son marca Merck (México) grado síntesis, con una pureza de 99, 98 y mayor al 98 % en mol, respectivamente. El n-hexadecano es marca Fluka (Suiza) con una pureza mayor al 98 % en mol.

El metanol es marca Merck (México) con una pureza de 99.5 % en mol, mínimo. El contenido de agua del metanol fue analizado mediante la prueba de Karl-Fischer, obteniéndose un contenido de agua menor a 0.05 % en mol.

Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación adicional.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 3.

Resultados experimentales y discusión.

3.1 Calibración del equipo y metodología experimentales.

La confiabilidad de los resultados de cualquier dispositivo experimental debe comprobarse mediante la reproducibilidad de estudios realizados por otros investigadores, cuyos resultados deben ser precisos y altamente confiables.

Calibración con el sistema n-hexadecano + CO₂ a 308.15 K.

Como primer sistema de referencia se seleccionó el sistema formado por CO₂ + n-hexadecano. Este sistema se encuentra reportado a 308.15 K, en el intervalo de (0.7 a 14.4) MPa por Charoensombut y colaboradores (1986). Estos resultados fueron obtenidos en un aparato estático, con recirculación de la fase vapor por medio de una bomba magnética. El análisis de las fases lo realizaron por la técnica gravimétrica. La determinación de la concentración de la fase vapor la reportan con una precisión de ± 0.0001 en fracción molar.

Con el fin de establecer en este trabajo el flujo óptimo del disolvente se realizaron 7 determinaciones experimentales a 8.296 MPa y 308.15 K, a diferentes flujos, el intervalo fue de (179 a 371) cm³/min, para el sistema n-hexadecano/CO₂, los resultados se presentan en la Tabla 3.1. Para llevar a cabo este estudio se empleó la versión 2 del equipo experimental, descrita en el capítulo 2. De un análisis de errores se estableció que la precisión de la fracción molar obtenida para este sistema es ± 0.0003 . En el intervalo de (179 a 299) cm³/min se logró reproducir el valor de solubilidad reportado por Charoensombut y colaboradores (1986) con una exactitud de ± 0.0003 en fracción molar, Mientras que a (328 y 371) cm³/min se obtuvo una exactitud de ± 0.0005 en fracción molar.

Se determinó la solubilidad de n-hexadecano en CO₂ supercrítico a 9.643 MPa y 308.15 K. Los puntos obtenidos experimentalmente se presentan en la Tabla 3.1. Las diferencias entre los datos obtenidos en el intervalo de flujo de (100 a

278) cm^3/min en este trabajo y los datos reportados por Charoensombut y colaboradores (1986), se encuentran dentro del error experimental de ± 0.0003 en fracción molar. El dato obtenido a una velocidad de $310 \text{ cm}^3/\text{min}$ presenta una diferencia mayor al error experimental, con respecto al valor de referencia.

Tabla 3.1 Fracción molar (y) de n-hexadecano en CO_2 supercrítico a (8.296 y 9.643) MPa, a 308.15 K.

8.296 MPa			9.643 MPa		
Flujo	Volumen total de CO_2	$y_{\text{hexadecano}}$ moles	Flujo	Volumen total de CO_2	$y_{\text{hexadecano}}$ moles
cm^3/min	l		cm^3/min	lt	
188	15	0.0027	219	21	0.0053
197	15	0.0026	211	20	0.0062
189	25	0.0024	236	17	0.0056
179	25	0.0021	192	10	0.0062
179	25	0.0026	204	10	0.0060
328	20	0.0032*	278	10	0.0053
371	26	0.0033*	310	17	0.0065*
			202	17	0.0060
			100	15	0.0055
			130	15	0.0055
Solubilidad promedio		0.0025	Solubilidad promedio		0.0057
	σ	0.0002		σ	0.0004
Solubilidad de literatura		0.0021**	Solubilidad de literatura		0.0052**

*No se incluyeron para obtener el valor promedio. σ es la desviación estándar calculada con la ecuación 3.1. **Charoensombut et al., 1986.

Adicionalmente, se observó experimentalmente que debido al diseño del equipo, el mejor control del flujo se logra en el intervalo de (100 a 300) cm^3/min , por lo que, de esta observación y del estudio de solubilidad de n-hexadecano en

CO₂ a (8.296 y 9.643) MPa se estableció que el flujo óptimo para la determinación de la solubilidad del soluto en el disolvente, está en el intervalo de (100 a 250) cm³/min, para este dispositivo experimental. Con respecto al volumen óptimo es posible establecer que un volumen de entre 10 y 25 litros de CO₂ es adecuado para determinar la solubilidad del n-hexadecano en CO₂ supercrítico. Adicionalmente, de un análisis de errores, empleando la metodología descrita en el apéndice A, se determinó que el volumen mínimo de CO₂ debe ser de 10 litros, ya que cualquier volumen menor generaría una incertidumbre mayor a ± 0.0003 en fracción molar.

El estudio de solubilidad a (11.328 y 12.418) MPa, a 308.15 K, se llevó a cabo en el intervalo de flujo y volumen de disolvente supercrítico establecido anteriormente. Los resultados experimentales de solubilidad, que corresponden a la fracción molar (y) del n-hexadecano en la fase vapor, se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Fracción molar (y) de n-hexadecano en CO₂ supercrítico a (11.328 y 12.418) MPa, a 308.15 K.

11.328 MPa			12.418 MPa		
Flujo	Volumen total de CO ₂	y hexadecano moles	Flujo	Volumen total de CO ₂	y hexadecano moles
cm ³ /min	l		cm ³ /min	l	
192	15	0.0080	185	12	0.0088
200	15	0.0082	200	12	0.0089
190	15	0.0075	160	12	0.0088
208	15	0.0074			
192	15	0.0074			
Solubilidad promedio		0.0077	Solubilidad promedio		0.0088
	σ	0.0004		σ	0.0001
Solubilidad de literatura		0.0068*	Solubilidad de literatura		0.0090*

*Charoensombut et al., 1986.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como puede observarse en la Tabla 3.2, se eluyeron 15 y 12 litros de CO₂ a (11.328 y 12.418) MPa, respectivamente. Con estas condiciones se obtuvo una desviación estándar de 0.0004 y 0.0001, para cada una de las presiones antes mencionadas, con lo que se confirman los intervalos del flujo y volumen de CO₂ supercrítico establecidos anteriormente.

Los valores de desviación estándar (σ) reportados en las Tablas 3.1 y 3.2 se calcularon con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \left(\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n - 1} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

donde y_i y \bar{y} , son la solubilidad del hidrocarburo del punto i y la media aritmética, respectivamente y n es el número de mediciones.

Una comparación entre los datos reportados en literatura y los valores experimentales obtenidos en este trabajo se muestran en la Figura 3.1. En esta Figura se puede observar que fue posible reproducir el comportamiento experimental de la solubilidad del n-hexadecano en el disolvente supercrítico. Con el fin de hacer una comparación más detallada se muestra en la Figura 3.2 las diferencias entre la solubilidad del n-hexadecano reportado en literatura y la obtenida en este trabajo. En esta Figura es posible observar que tres de los cuatro datos experimentales están dentro del error experimental de este trabajo de ± 0.0003 en fracción molar, determinado mediante un análisis de errores (apéndice A). Por lo que es posible establecer que fue posible reproducir de manera aceptable los datos de solubilidad del n-hexadecano en el CO₂ supercrítico, en el intervalo de presión estudiado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

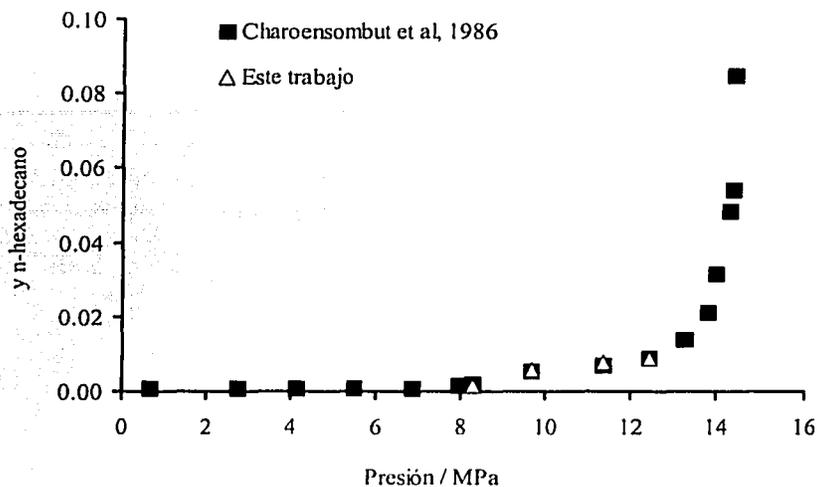


Figura 3.1 Solubilidad del n-hexadecano en CO₂ supercrítico, a 308.15 K.

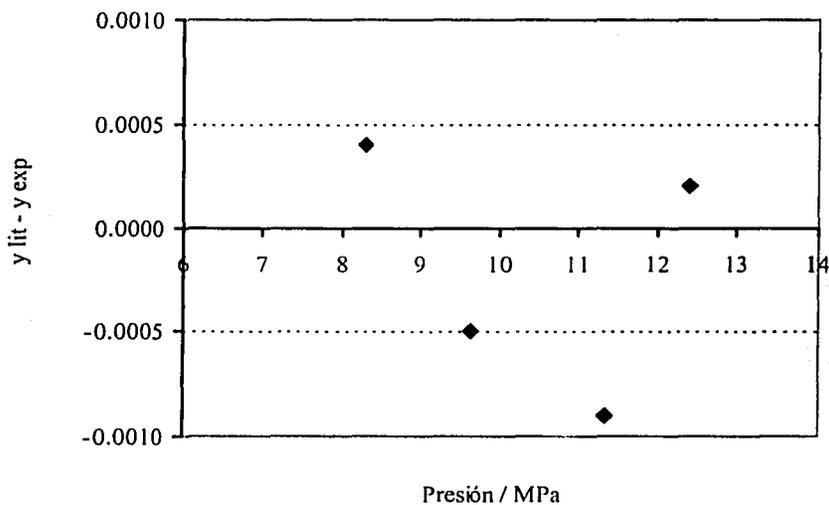


Figura 3.2 Diferencias de solubilidad del n-hexadecano en CO₂ supercrítico a 308.15 K entre valores experimentales y de literatura.

Calibración con el sistema *n*-decano + CO₂ a 344.15 K.

El sistema formado por *n*-decano + CO₂ fue estudiado por primera vez por Reamer y Sage (1963) en un intervalo de presión de (0.34 a 17.24) MPa ± 0.02 MPa y en un intervalo de temperatura de (277.6 a 510.9) K ± 0.1 K. Posteriormente Nagarajan y Robinson (1986) estudiaron el mismo sistema como referencia para la validación de su equipo experimental a la temperatura de 344.15 K y 377.6 K, en un intervalo de presión de (6.3 a 16.4) MPa. La información referente al tipo de aparato y método de análisis empleado por cada uno de los diferentes autores se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Aparatos y métodos de análisis empleados tanto en trabajos previos como en este trabajo para el estudio de la solubilidad de *n*-decano en CO₂ supercrítico

Autores	Aparato	Método de análisis	Precisión y _{nc10}	Exactitud y _{nc10}
Reamer and Sage., 1963	Método estático Celda de volumen variable recirculación de la fase vapor	Gravimétrico	± 0.0004	
Nagarajan and Robinson Jr., 1986	Método estático recirculación de la fase vapor	Cromatográfico	± 0.0001	± 0.0011 D.E. 0.0009
Chou et al., 1990	Método estático recirculación de la fase vapor	Cromatográfico	± 0.0020	± 0.0007 D.E. 0.0002
Jennings and Schucker., 1996	Método de semiflujo	Gravimétrico	± 0.00007	± 0.0003 D.E. 0.0003
Este trabajo 2002	Método de semiflujo	Gravimétrico	± 0.0005	± 0.0006 D.E. 0.0009

En la Figura 3.3.a se incluyen las diferencias entre los datos de Reamer y Sage y los de Nagarajan y Robinson, a la temperatura de 344.15 K. La diferencia promedio entre ambos juegos de datos es de 0.0022 en fracción molar,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

excluyendo el valor reportado a la presión de 12.783 MPa, que es el dato con la mayor diferencia, la cual es de 0.0170 en fracción molar.

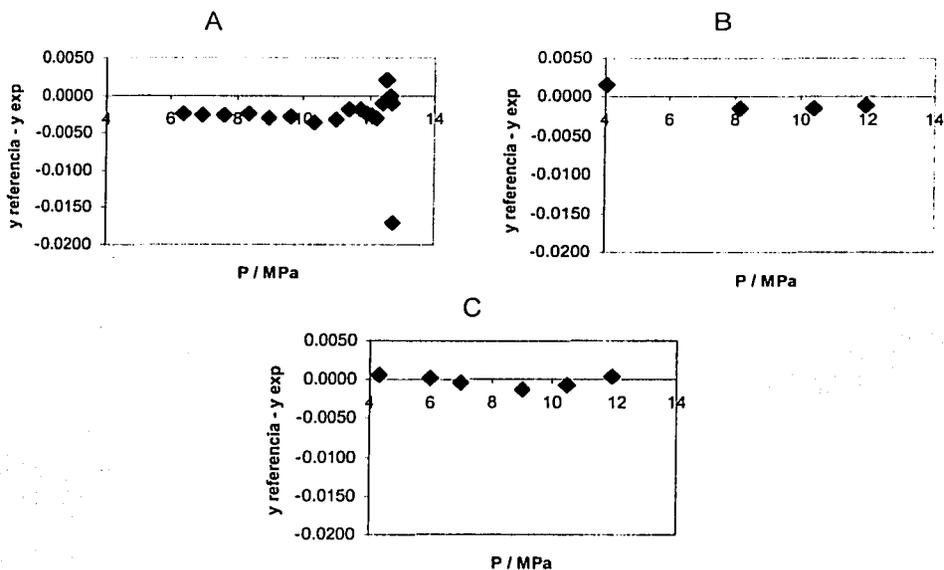


Figura 3.3. Diferencias entre los valores de solubilidad de n-decano en CO_2 reportados en literatura con respecto a los valores obtenidos por Reamer y Sage. a) Reamer y Sage – Nagarajan y Robinson, b) Reamer y Sage – Chou y colaboradores, c) Reamer y Sage – Jennings and Schucker.

En 1990 Chou y colaboradores (Chou et al., 1990) emplearon también este sistema como referencia para validar su equipo experimental, en un intervalo de presión de (4 a 15.4) MPa, a 344.15 K. Las diferencias entre los datos de Reamer y Sage y los de Chou y colaboradores se incluyen en la Figura 3.3.b. Estos autores lograron reproducir los datos de Reamer y Sage con una diferencia promedio de 0.0014 en fracción molar.

En 1996 Jennings y Schucker emplearon el mismo sistema como referencia en el intervalo de presión de (4.3 a 11.8) MPa, a 344.15 K. La diferencia entre los datos de estos autores y los de Reamer y Sage se incluyen en la Figura 3.3.c. La diferencia promedio entre ambos juegos de datos es de 0.0006 en fracción molar.

Los datos reportados por Nagarajan y Robinson son los que presentan la mayor diferencia promedio, pero es importante observar que estos autores determinaron la solubilidad del n-decano en CO₂ supercrítico hasta una presión de 12.73 MPa, mientras que Chou y colaboradores y Jennings y Schucker determinaron la solubilidad hasta (11.93 y 11.85) MPa, respectivamente. Lo que significa que Chou y colaboradores y Jennings y Schucker no estudiaron la región donde es más apreciable el efecto de la presión sobre la solubilidad del soluto. Esto es, pequeños cambios en presión ocasionan incrementos de gran magnitud en la solubilidad, por lo que en esta región es donde es más probable obtener diferencias grandes de solubilidad.

Del análisis anterior se concluye que los datos de Reamer y Sage de solubilidad de n-decano en CO₂ supercrítico han sido reproducidos por varios autores y son confiables. Una vez establecida la confiabilidad de los datos de solubilidad de n-decano en CO₂ supercrítico se decidió seleccionar este sistema para ser utilizado como referencia a la temperatura de 344.15 K.

El estudio de la solubilidad de n-decano en CO₂ supercrítico se llevó a cabo en la versión 2 del aparato, reportada en el capítulo 2. En la Tabla 3.4 se presentan los datos experimentales obtenidos en este trabajo de investigación y en la Figura 3.4 se incluye una comparación entre los datos obtenidos en este estudio y los reportados en literatura.

En función del comportamiento experimental y de un análisis de errores se determinó llevar a cabo tres determinaciones experimentales de la solubilidad del hidrocarburo en el disolvente supercrítico con el fin de obtener un valor de solubilidad promedio. En la Tabla 3.4 se incluyen la velocidad del disolvente, el volumen total de disolvente, los valores individuales y el valor promedio de la fracción molar (y) del hidrocarburo en la fase vapor. La precisión de la fracción molar promedio se calculó de acuerdo a la metodología descrita en el apéndice A.

Al inicio de cada experimento, a presiones menores a 12 MPa, se fluyeron 21 litros de disolvente y a presiones mayores se fluyeron 15 litros de disolvente. Lo anterior, con el fin de alcanzar un estado de equilibrio del sistema. Los valores de y_i presentados en la Tabla 3.4 se obtuvieron después de haber alcanzado el equilibrio termodinámico.

Tabla 3.4 Solubilidad de n-decano en CO₂ supercrítico, a 344.15 K.

P/MPa	V _{dis} /cm ³ min ⁻¹	V/l	y ₁	y ₂	y ₃	y promedio
8.987	166	21	0.0033	0.0032	0.0032	0.0032 ± 0.0001
10.446	223	21	0.0062	0.0059	0.0058	0.0060 ± 0.0001
11.852	197	21	0.0152	0.0151	0.0147	0.0150 ± 0.0002
12.551	246	15	0.0336	0.0344	0.0341	0.0340 ± 0.0003
12.700	224	15	0.0441	0.0434	0.0441	0.0439 ± 0.0003
12.740	221	15	0.0456	0.0464	0.0464	0.0462 ± 0.0004
12.760	227	15	0.0640	0.0649	0.0654	0.0648 ± 0.0005

P es la presión de estudio, V_{dis} es el flujo de CO₂, V es el volumen total de CO₂, y_i son los datos de solubilidad y y_{promedio} es el valor promedio de los y_i.

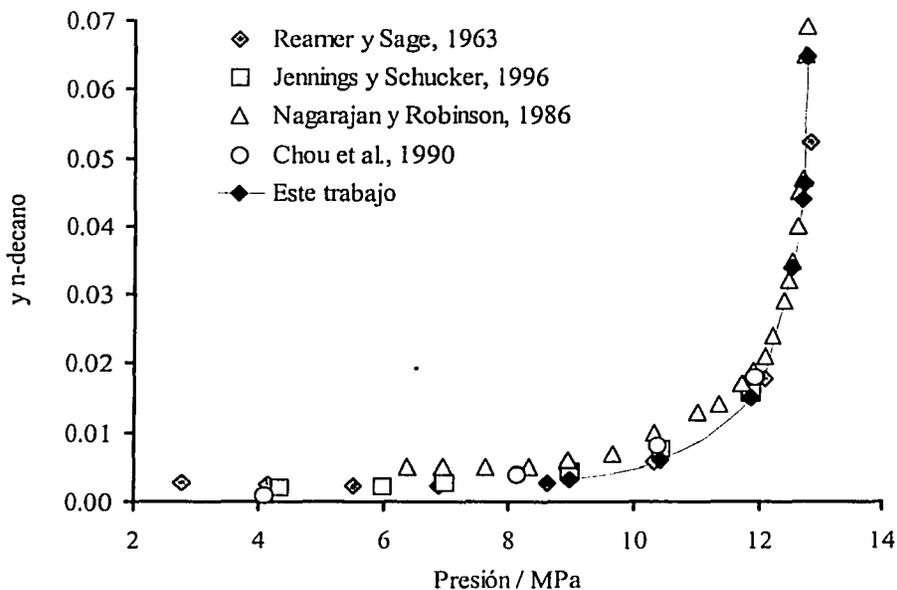


Figura 3.4. Solubilidad de n-decano en CO₂, a 344.15 K.

En el intervalo de (8.987 a 11.852) MPa se empleó un volumen de 21 litros de disolvente para determinar la solubilidad del n-decano en CO₂. En el intervalo de (12.551 a 12.760) MPa se empleó un volumen de 15 litros de disolvente. Lo anterior debido a que en el primer intervalo la solubilidad del hidrocarburo es baja, en comparación con la solubilidad observada en el segundo intervalo de presión, por lo que fue necesario emplear una mayor cantidad de disolvente con el fin de extraer una cantidad de soluto tal que permitiera obtener una precisión en la cuarta cifra decimal, que de acuerdo al análisis de errores reportado en el apéndice A es la incertidumbre que es posible obtener en este estudio.

Tabla 3.5 Datos de solubilidad de n-decano en CO₂ supercrítico, a 344.15 K, reportados por Reamer y Sage y obtenidos en este estudio.

P/MPa	$y_{R\&S}$	y_{exp}	$y_{R\&S} - y_{exp}$	Exactitud
8.987	0.0031	0.0032	-0.0001	± 0.0001
10.446	0.0068	0.0060	0.0008	± 0.0004
11.852	0.0162	0.0150	0.0012	± 0.0006
12.551	0.0370	0.0360	0.0010	± 0.0005
12.700	0.0460	0.0439	0.0021	± 0.0011
12.740	0.0490	0.0462	0.0028	± 0.0014
12.760	0.0495	0.0648	-0.0153	± 0.0077
			Exactitud promedio	± 0.0006*

$y_{R\&S}$ es la solubilidad reportada por Reamer y Sage, y_{exp} es la solubilidad obtenida en este estudio, *la exactitud promedio se obtuvo excluyendo el dato de solubilidad a 12.760 MPa.

En la Tabla 3.5 se hace una comparación de los valores de solubilidad obtenidos en este estudio con los datos reportados por Reamer y Sage, de esta comparación se obtuvo una diferencia promedio de 0.0013 en fracción molar, lo que significa que los datos obtenidos en este trabajo tienen una exactitud promedio de ± 0.0006. Esta exactitud se encuentra dentro del intervalo obtenido por los otros autores, el cual es de ± 0.0003 a ± 0.0011. En la Figura 3.5 se incluye una comparación de las diferencias obtenidas por los diferentes autores, incluyendo las diferencias obtenidas en este estudio. De esta comparación de los datos experimentales de solubilidad del n-decano en CO₂ con los datos reportados en literatura se concluye que se logró reproducir de manera aceptable el comportamiento experimental reportado en literatura.

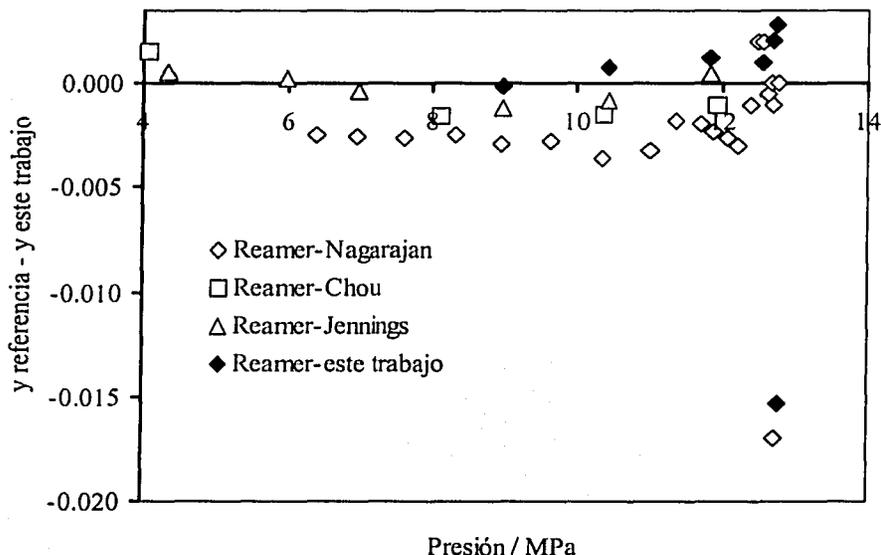


Figura 3.5. Diferencias entre los valores de solubilidad de n-decano en CO_2 reportados en literatura y obtenidos en este trabajo con respecto a los valores obtenidos por Reamer y Sage.

El hecho de que la precisión de los datos de solubilidad del n-decano en CO_2 supercrítico, obtenidos en este trabajo, sea de menor magnitud que la exactitud puede deberse a: 1) la pureza del n-decano estudiado, ya que tanto en los trabajos de referencia como en este estudio se empleó el n-decano directamente de la botella de almacenamiento, esto es, sin ninguna purificación adicional, por lo que existe la posibilidad de la presencia de contaminantes como el agua o algunos isómeros del hidrocarburo con puntos de ebullición semejantes. 2) el control tanto en temperatura como en presión; así como la incertidumbre con que pueden ser determinados dichos parámetros.

En la Tabla 3.6 se presenta la estabilidad en el control de presión y temperatura de los diferentes autores que han estudiado la solubilidad del n-decano en CO_2 supercrítico, incluyendo este estudio.

El control sobre la presión de estudio en un aparato de flujo es más difícil de lograr que en un aparato estático, por lo que en la Figura 3.6 se presenta el control de la presión característico del aparato reportado en este estudio. En esta Figura se muestra la diferencia entre la presión medida y la presión a la que se desea hacer la medición, como función del tiempo, para un experimento, donde pueden verse que el 90 por ciento de las mediciones de presión caen dentro del intervalo de ± 8 kPa. Es importante resaltar que, para este sistema, a una presión de hasta 12.5 MPa, el efecto en el control de la presión reportado por Jennings y Schucker tiene un efecto mínimo en la cantidad de soluto extraído, pero a una presión mayor este efecto se vuelve importante, ya que por ejemplo, a la presión de 12.73 MPa los autores antes mencionados reportan una fracción molar de n-decano en CO₂ de 0.650, mientras que a 12.76 MPa la fracción molar es de 0.690, esto es, una variación de 30 kPa produce una variación en concentración de 0.040 en fracción molar. Por lo que es muy importante poder controlar la presión de la celda de extracción con la menor variación de presión posible.

Tabla 3.6. Estabilidad en el control de temperatura y presión de la celda de equilibrio

Referencia	Estabilidad en el control de temperatura / K	Estabilidad en el control de presión / kPa
Chou et al.	± 0.2	± 12
Jennings y Schucker	± 0.1	± 20
Nagarajan y Robinson	± 0.1	± 14
Reamer y Sage	± 0.1	± 4
Este trabajo	± 0.05	± 8

De los resultados obtenidos para los dos sistemas reportados anteriormente es posible determinar que el equipo experimental tiene un funcionamiento óptimo para realizar estudios de solubilidad de soluto-disolvente supercrítico, de sistemas originales.

TRFIC CON
FALLA DE ORIGEN

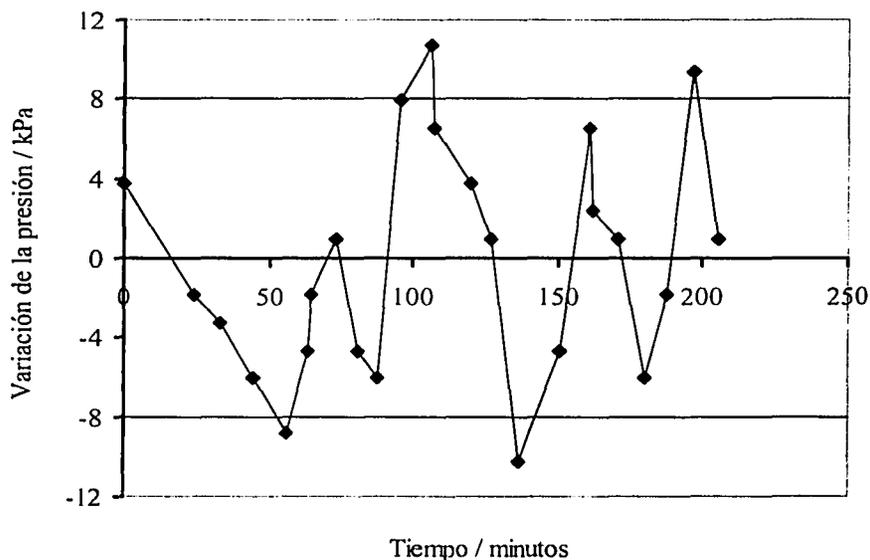


Figura 3.6. Diferencia entre el valor de presión observado y la presión a la que se desea hacer la medición, para un experimento a la presión de 12.7 MPa.

3.2 Solubilidad de n-octadecano en CO₂

El primer sistema original estudiado en este trabajo es el sistema formado por CO₂ + n-octadecano. Este sistema se estudió a (310.15, 313.15, 333.15 y 353.15) K, en un intervalo de presión de (10 a 20) MPa. Estos resultados ya han sido reportados en una revista de circulación internacional (Eustaquio-Rincón y Trejo, 2001a) y en Congresos (Eustaquio-Rincón y Trejo, 2000). El estudio se realizó en la versión 3 del aparato experimental, reportada en el Capítulo 2. Los resultados experimentales obtenidos se presentan en la Tabla 3.7 y se muestran gráficamente en la Figura 3.7 como función de la presión.

Tabla 3.7. Datos experimentales de solubilidad en fracción molar (y) de n-octadecano en CO_2 supercrítico obtenidos en este trabajo.

P/MPa	T / K			
	310.15	313.15	333.15	353.15
10	0.0011 ± 0.0001	0.0016 ± 0.0001	0.0002 ± 0.0001	0.0001 ± 0.0001
11	0.0016 ± 0.0001	0.0025 ± 0.0001	0.0003 ± 0.0001	0.0001 ± 0.0001
12	0.0023 ± 0.0001	0.0035 ± 0.0002	0.0005 ± 0.0001	0.0002 ± 0.0001
13	0.0036 ± 0.0001	0.0045 ± 0.0001	0.0007 ± 0.0001	0.0004 ± 0.0001
14	0.0039 ± 0.0001	0.0054 ± 0.0002	0.0011 ± 0.0001	0.0006 ± 0.0001
16	0.0052 ± 0.0002	0.0067 ± 0.0004	0.0020 ± 0.0001	0.0012 ± 0.0001
18	0.0058 ± 0.0002	0.0076 ± 0.0007	0.0025 ± 0.0001	0.0018 ± 0.0002
20	0.0068 ± 0.0003	0.0086 ± 0.0005	0.0033 ± 0.0002	0.0022 ± 0.0002

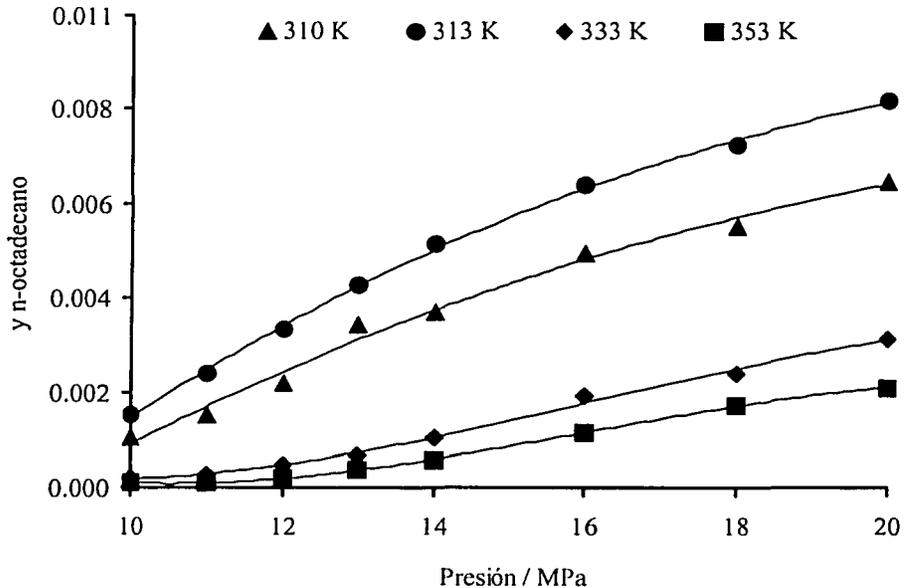


Figura 3.7. Solubilidad de n-octadecano en CO_2 supercrítico como función de la presión.

En la Figura 3.8 se muestran estos mismos resultados como función de la temperatura y en la Figura 3.9 se muestran los datos de concentración de CO_2 en la fase vapor. Las líneas observadas en las Figuras 3.7 y 3.9 son líneas obtenidas por ajustes polinomiales, las líneas de la Figura 3.8 son líneas de unión. Los resultados experimentales mostrados en la Tabla 3.7 son un promedio de 3 mediciones experimentales. La precisión de los datos experimentales en promedio es de ± 0.0002 en fracción molar, la precisión de cada valor se presenta en la tabla 3.7 y se calculó de acuerdo a la metodología descrita en el apéndice A.

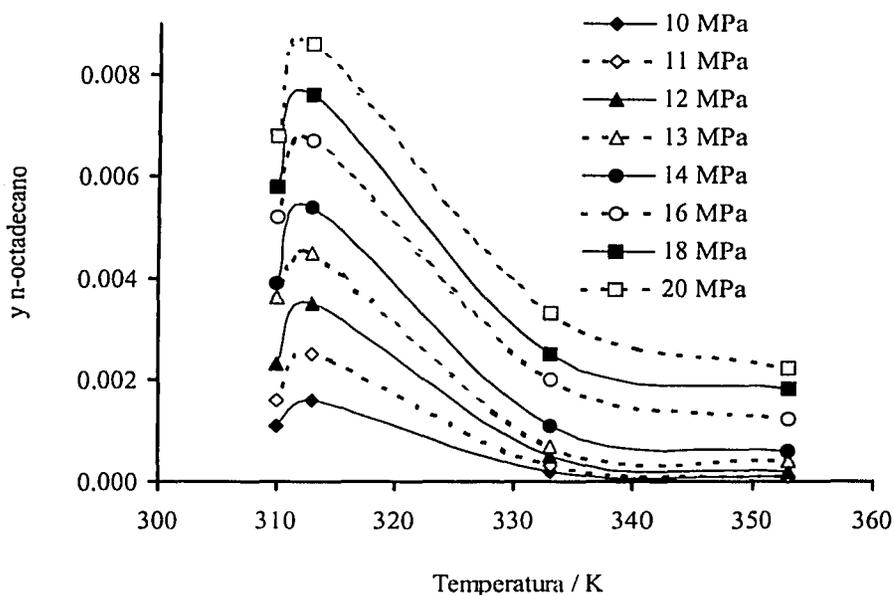


Figura 3.8. Solubilidad de n-octadecano en CO_2 supercrítico como función de la temperatura.

El comportamiento experimental de la solubilidad del n-octadecano, como puede verse en la Figura 3.7, para la temperatura de 310.15 K presenta un incremento a medida que se aumenta la presión del sistema. De manera independiente este comportamiento se repite a cualquier isoterma del estudio, esto es, a una temperatura dada la menor solubilidad del hidrocarburo se presenta a menor presión del sistema, y a medida que se aumenta la presión se incrementa la cantidad del hidrocarburo extraído.

Es importante señalar que la solubilidad del hidrocarburo presenta un comportamiento singular como función de la temperatura, ya que a la temperatura de 313.15 K se extrajo mayor cantidad del hidrocarburo de la que se extrajo a las otras temperaturas de estudio. Como puede verse en la Figura 3.8 la funcionalidad de la solubilidad del hidrocarburo en el disolvente supercrítico como función de la temperatura presenta un máximo a 313.15 K, en todas las isóbaras estudiadas.

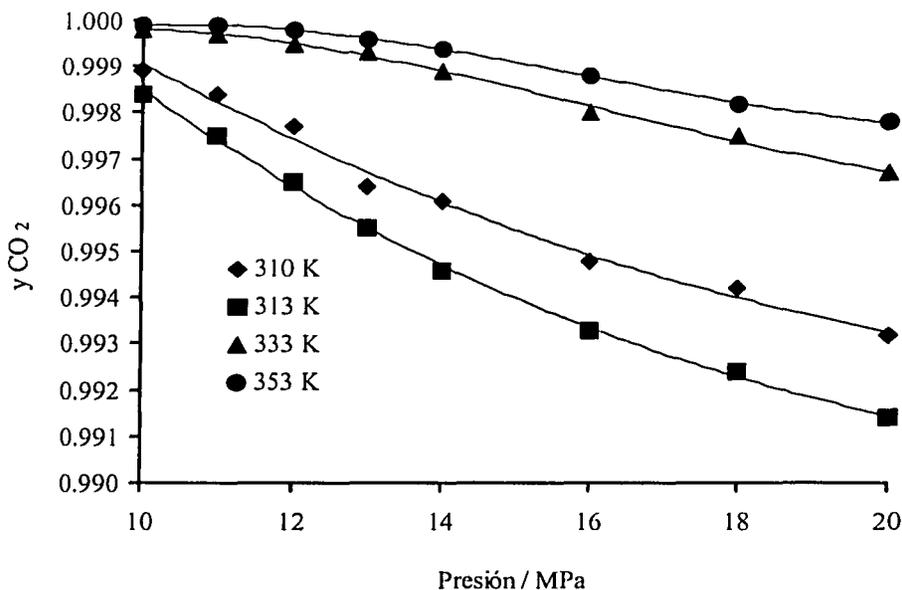


Figura 3.9. Concentración de CO_2 en la fase vapor del sistema n-octadecano/ CO_2 , como función de la presión.

En la Figura 3.9 se muestran los datos de la concentración del CO_2 en la fase vapor del sistema n-octadecano/ CO_2 . Es conveniente mencionar que en el intervalo estudiado, de presión y temperatura, el sistema se encuentra arriba de la temperatura y presión críticas del CO_2 , pero abajo de la temperatura y presión críticas de la mezcla. De acuerdo a la clasificación general de van Konynenburg y Scott (1980) (mencionada en el Capítulo 1) y de la información reportada sobre los sistemas hidrocarburo/ CO_2 a alta presión (también discutida en el Capítulo 1) se puede establecer que en el sistema n-octadecano/ CO_2 existe una fase vapor y existe la posibilidad de la presencia de una o dos fases líquidas.

De manera general se observa que la solubilidad del hidrocarburo en el disolvente supercrítico es baja en todo el intervalo de presión y temperatura estudiados, esto es, la concentración del hidrocarburo en la fase vapor siempre fue menor a 0.01 en fracción molar. Desde el punto de vista microscópico las interacciones moleculares entre estas dos moléculas son débiles. Lo cual es fácil de explicar, ya que se trata de dos tipos de moléculas muy disímiles. La molécula de CO_2 tiene dos enlaces polares (C-O) pero, debido a que están en posiciones opuestas y a que la molécula es lineal, ambos dipolos se cancelan, dando como resultado una molécula sin momento dipolar permanente. La molécula de CO_2 tiene un momento de cuadrupolo permanente, esto es, se encuentran presentes fuerzas electrostáticas simples debido a las interacciones cuadrupolo permanente – cuadrupolo permanente. La molécula de hidrocarburo también es una molécula no polar, por lo que las moléculas de soluto y disolvente se mantienen unidas por dipolos momentáneos o inducidos, estas fuerzas de enlace conocidas como fuerzas de van der Waals son de muy corto alcance, por lo que las moléculas de CO_2 y n-octadecano, una vez que se solubilizan, se encuentran unidas por interacciones moleculares débiles.

Del comportamiento de solubilidad del n-octadecano en el CO_2 observado en la Figura 3.7 se puede inferir que la magnitud de las interacciones moleculares a 310.15 K son menores que a 313.15 K, esto es, hay un incremento en la intensidad de las interacciones moleculares con el aumento de temperatura. Al aumentar la temperatura a 333.15 K y 353.15 K, la intensidad de las interacciones moleculares disminuyó.

Por otra parte, es bien sabido que las propiedades de un fluido supercrítico como la densidad, la viscosidad y la difusividad presentan valores intermedios entre los de los gases y los líquidos. Debido a estas propiedades los fluidos supercríticos, como el CO_2 , son capaces de lograr una mayor penetración en el soluto a temperatura moderada. Por lo que se vuelve importante conocer las propiedades de los disolventes supercríticos mencionadas anteriormente con el fin de poder relacionarlas con el comportamiento de solubilidad de diversos solutos.

En la Figura 3.10 se presenta la densidad del CO_2 como función de presión y temperatura (Angus et al., 1976), las líneas son ajustes polinomiales. El incremento de densidad como función de la presión es mayor entre más baja es la temperatura. Además, cerca del punto crítico es donde se observa el mayor incremento de la densidad.

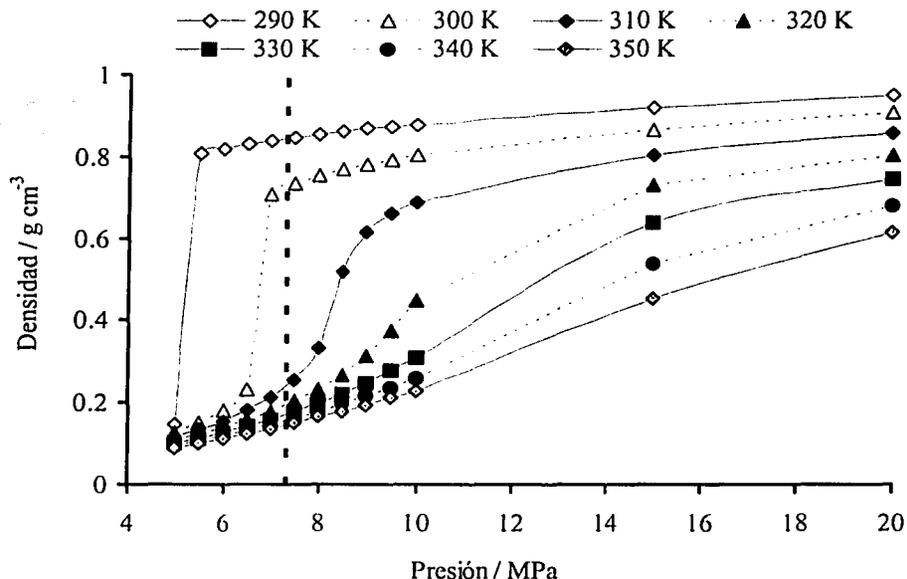


Figura 3.10. Densidad del CO₂ como función de temperatura y presión (Angus et al., 1976). La línea discontinua vertical indica la presión crítica del CO₂. Las figuras vacías están debajo de la temperatura crítica del CO₂ y las figuras llenas están por arriba de dicha temperatura.

De manera general se puede establecer que la densidad del CO₂ aumenta con el incremento en presión pero disminuye con el incremento de temperatura, este comportamiento de la densidad está directamente relacionado con el comportamiento que presenta la solubilidad del n-octadecano en CO₂.

De una comparación más detallada entre los resultados experimentales de solubilidad del n-octadecano en CO₂ y los valores de densidad del CO₂ se observa que la densidad del CO₂ a 313.15 K es ligeramente menor que la densidad del CO₂ a 310.15 K, mientras que la solubilidad del n-octadecano en CO₂ presenta el comportamiento inverso, esto es, el hidrocarburo es más soluble en CO₂ a 313.15 K que a 310.15 K. Por lo que es posible establecer que la densidad del CO₂ participa de manera importante pero no es la única propiedad que contribuye en la solubilidad del soluto en el disolvente.

En la Figura 3.11 se presenta el valor de la viscosidad del CO_2 como función de la temperatura y presión (Fenghour et al., 1998). Al igual que la densidad, la viscosidad presenta la mayor diferencia cerca del punto crítico del CO_2 .

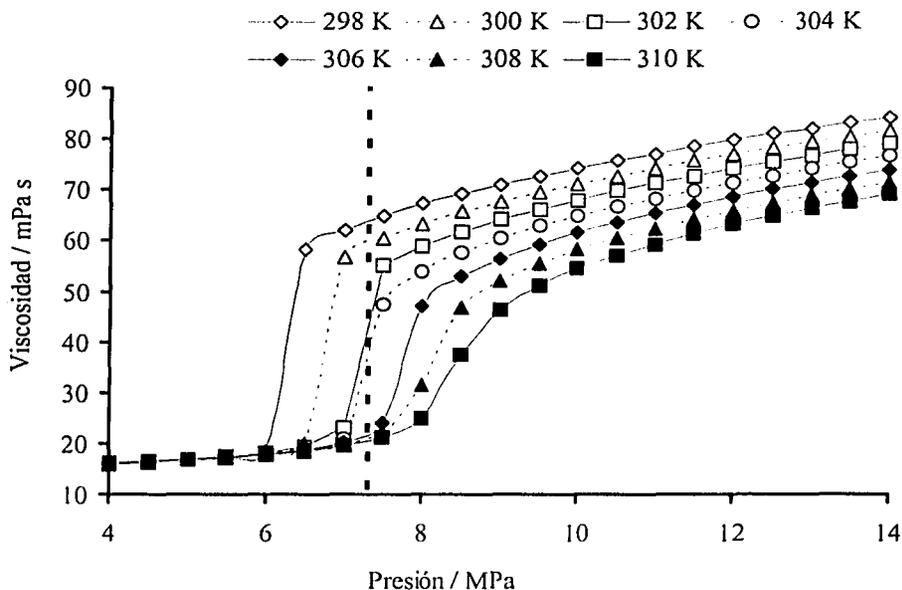


Figura 3.11 Viscosidad del CO_2 como función de la presión (Fenghour et al., 1998). La línea discontinua vertical indica la presión crítica del CO_2 . Las figuras vacías están debajo de la temperatura crítica del CO_2 y las figuras llenas están por arriba de dicha temperatura.

La viscosidad del CO_2 se incrementa con el aumento de presión pero este incremento es pequeño arriba del punto crítico. Dado que la facilidad con la que el CO_2 puede penetrar al soluto está relacionada con la viscosidad del CO_2 y esta propiedad presenta cambios de pequeña magnitud en el intervalo de (10 a 20) MPa, luego entonces, la facilidad de penetración del disolvente debe presentar cambios de pequeña magnitud, por lo que la contribución de la viscosidad del CO_2 sobre la solubilidad del n-octadecano en CO_2 debe variar poco.

De hecho la contribución de la viscosidad sobre la solubilidad debe ser de una magnitud pequeña, ya que al disminuir la viscosidad con el incremento de temperatura permite una mejor penetración del disolvente en el soluto, lo que

debería incrementar la solubilidad del soluto en el disolvente, sin embargo, la solubilidad del soluto en el disolvente disminuye con el incremento de la temperatura.

Del comportamiento de la densidad y la viscosidad descrito anteriormente es posible establecer que la solubilidad del hidrocarburo debe ser mayor a condiciones de temperatura y presión cercanas al punto crítico del CO_2 , debido principalmente a la densidad del disolvente, ya que cerca del punto crítico es donde se encuentra la mayor densidad del CO_2 , y por lo tanto, es esta región donde existirá una mayor interacción molecular disolvente/soluto debido principalmente a que en esta región se tendrá la menor diferencia entre las propiedades termodinámicas disolvente/soluto.

El comportamiento de la solubilidad del soluto en el disolvente supercrítico ha tratado de ser explicado de diferentes maneras. Varios investigadores han propuesto la existencia de asociación entre los componentes de una mezcla disolventes supercrítico/soluto (Ren et al., 2000; Triolo et al., 2000). Otros han señalado que esta solubilidad se debe a que la densidad del disolvente supercrítico en las cercanías del soluto es de mayor magnitud a la densidad del disolvente supercrítico en el bulbo. Este fenómeno es conocido en la literatura especializada como "clustering o formación de "clusters", esto es, existe un agrupamiento de las moléculas del CO_2 alrededor de las moléculas del soluto (Guan et al., 1998; Mountain, 1999; Holroyd et al., 2000; Adams and Siavosh-Haghighi, 2002).

Los resultados de la solubilidad de n-octadecano en CO_2 supercrítico mostrados en la Figura 3.8 muestran que a 353.15 K la solubilidad del hidrocarburo en el disolvente supercrítico se puede relacionar con la formación de "clusters", esto es, la solubilidad del hidrocarburo en el disolvente supercrítico se debe a que la densidad local alrededor del soluto es mayor que la densidad del bulbo, lo que ya fue demostrado, de manera general, para mezclas soluto/disolvente supercrítico por varios investigadores (Itoh, et al., 2001; Takahashi et al., 2002)

En la Figura 3.8 se observa que la solubilidad del soluto se incrementa en el disolvente supercrítico con el cambio de temperatura del sistema, esto es, tanto al incrementar la temperatura de 310.15 a 313.15 K, como al disminuirla de 353.15 a 333.15 K se observa este incremento de solubilidad, lo que es un indicio de la formación de "clusters", por lo que se deduce entonces que se incrementa la densidad local alrededor del soluto. El incremento del agrupamiento de las

moléculas de CO₂ alrededor del soluto es de mayor magnitud a 313.15 K, ya que es a esta temperatura donde se observa la mayor solubilidad del hidrocarburo en el CO₂ supercrítico, lo que significa que es a esta temperatura donde las interacciones moleculares ocurren con mayor intensidad.

La disminución de la solubilidad del soluto a 310.15 K muestra un comportamiento contrario al observado a las otras temperaturas de estudio, esto es, al disminuir la temperatura del sistema disminuyó la intensidad de las interacciones moleculares soluto-disolvente supercrítico y por lo tanto disminuyó el agrupamiento o formación de "clusters". Este comportamiento puede ser explicado por la observación de Kajimoto (1999), este investigador observó que las características de los agrupamientos varían con la temperatura. Los disolventes puros cerca de su punto crítico ($T \approx T_c$) muestran la tendencia a formar agregados o agrupamiento del tipo disolvente-disolvente y estos agregados son de gran tamaño, la forma de estos agregados tiene la peculiaridad de que cambia con el tiempo, además, el tiempo de vida de estos agrupamientos es grande debido a que se estabilizan por la presencia de interacciones moleculares atractivas. Esta tendencia disminuye al incrementarse la temperatura del disolvente. A una temperatura mayor que la temperatura crítica del disolvente ($T_r > 1.05$) no se forman agregados moleculares, esto es, el fluido presenta una distribución homogénea. Sin embargo, cuando un soluto entra en contacto con un disolvente es posible que se formen agrupamientos moleculares debido ahora a las interacciones soluto-disolvente supercrítico.

Por lo que la disminución de la solubilidad del n-octadecano puede deberse a que la mezcla se encuentra más cerca de la temperatura crítica del disolvente, la cual es de 304.21 K, lo que favorece la formación de agrupamientos entre moléculas disolvente-disolvente y por lo tanto disminuye la formación de agrupamientos del tipo soluto-disolvente.

Del análisis anterior se puede establecer entonces que las interacciones soluto-disolvente supercrítico son de mayor magnitud a la temperatura de 313.15 K, por lo que es posible definir que, en el intervalo de presión y temperatura estudiados, la mayor solubilidad del n-octadecano en CO₂ supercrítico se encuentra a 313.15 K y 20 MPa.

3.3 Solubilidad de n-eicosano en CO₂

Otro sistema original estudiado en este trabajo es el formado por CO₂ + n-eicosano. Este sistema se estudió a (310.15, 313.15, 333.15 y 353.15) K, en un intervalo de presión de (10 a 20) MPa, estos resultados han sido enviados para su publicación (Eustaquio-Rincón y Trejo, 2003a) y se han presentado en Congresos (Eustaquio-Rincón y Trejo 2001b; Eustaquio-Rincón and Trejo 2003b). El estudio se realizó en la versión 3 del aparato experimental, reportada en el Capítulo 2. Los resultados experimentales obtenidos se presentan en la Tabla 3.8 y se muestran gráficamente en la Figura 3.12 como función de la presión, en la Figura 3.13 se dan como función de la temperatura y en la Figura 3.14 se incluye la concentración del CO₂ en la fase vapor. Las líneas observadas en las Figuras 3.12 y 3.13 son líneas obtenidas por ajustes polinomiales, las líneas de la Figura 3.14 son líneas de unión. Los resultados experimentales mostrados en la Tabla 3.8 son un promedio de 3 mediciones experimentales, en esta tabla se incluye la precisión de cada valor, la cual se calculó de acuerdo a la metodología descrita en el apéndice A. La precisión promedio es de ± 0.0002 en fracción molar.

Tabla 3.8. Datos experimentales de solubilidad en fracción molar (y) de n-eicosano en CO₂ supercrítico obtenidos en este trabajo.

P/MPa	T / K			
	310.15	313.15	333.15	353.15
10	0.0004 \pm 0.0001	0.0003 \pm 0.0001	0.0002 \pm 0.0001	0.0002 \pm 0.0001
12	0.0008 \pm 0.0001	0.0005 \pm 0.0001	0.0003 \pm 0.0001	0.0002 \pm 0.0001
14	0.0014 \pm 0.0001	0.0009 \pm 0.0001	0.0005 \pm 0.0001	0.0003 \pm 0.0001
16	0.0021 \pm 0.0003	0.0015 \pm 0.0001	0.0009 \pm 0.0001	0.0006 \pm 0.0001
18	0.0028 \pm 0.0001	0.0022 \pm 0.0001	0.0015 \pm 0.0001	0.0010 \pm 0.0001
19.5	0.0033 \pm 0.0002	0.0027 \pm 0.0001	-----	-----
20	-----	-----	0.0021 \pm 0.0001	0.0015 \pm 0.0001

De un análisis de la información contenida en las figuras referidas se puede establecer que la solubilidad del n-eicosano en CO₂ supercrítico se incrementa al aumentar la presión del sistema, pero disminuye con el aumento de temperatura. De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y mostrados

en la Figura 3.12 es posible establecer que en el intervalo estudiado la mayor solubilidad del n-eicosano en CO_2 se obtiene a 20 MPa y 310.15 K.

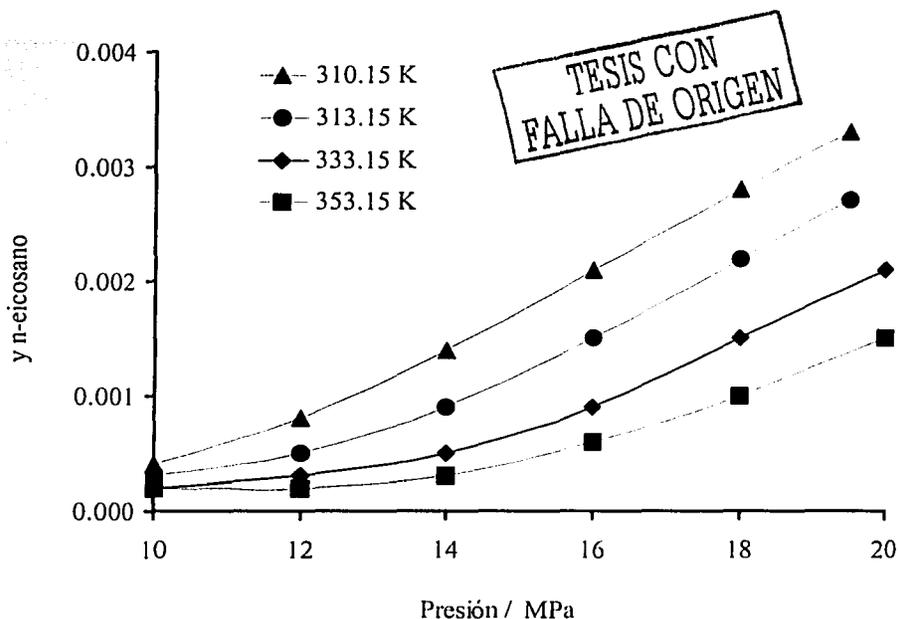


Figura 3.12. Solubilidad de n-eicosano en CO_2 supercrítico como función de la presión.

En la Figura 3.13 se observa que en el intervalo de (310.15 a 313.15) K existe una disminución drástica de la solubilidad del hidrocarburo, principalmente en el intervalo de (12 a 18) MPa.

De manera general se puede establecer que el sistema CO_2 + n-eicosano es menos soluble que el sistema CO_2 + n-octadecano, la razón cualitativa es que es más difícil que el CO_2 penetre en la molécula de n-eicosano, porque ésta tiene una mayor masa molecular que la molécula de n-octadecano, esto es, la magnitud de las interacciones moleculares entre moléculas de n-eicosano puro es mayor que la magnitud de las interacciones moleculares entre moléculas de n-octadecano puro. Aunque las fuerzas de interacción en ambos hidrocarburos son las fuerzas de van der Waals, que son fuerzas de enlace débiles, se sabe que a mayor masa

molecular de una molécula es mayor la intensidad de las fuerzas de dispersión de London (Birk, 2003; Logan, 2003), o sea que, la magnitud de estas fuerzas es mayor en el hidrocarburo con 20 átomos de carbono que en el hidrocarburo con 18 átomos de carbono, por lo que es más difícil separar las moléculas de n-eicosano que las de n-octadecano. Esto es, entre mayor masa molecular de la molécula es mayor la magnitud de las interacciones entre sus moléculas y por lo tanto la solubilidad del hidrocarburo de mayor masa molecular, en CO₂ supercrítico, es menor.

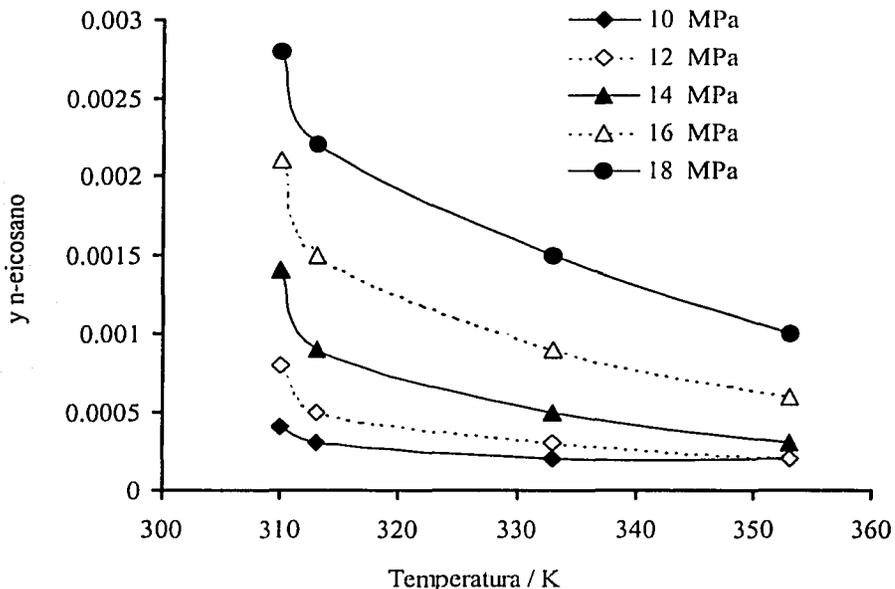


Figura 3.13. Solubilidad de n-eicosano en CO₂ supercrítico como función de la temperatura.

Un ejemplo claro de que la intensidad de las interacciones moleculares está directamente relacionada con el tamaño de las moléculas se tiene con el punto de ebullición de los hidrocarburos lineales donde sólo están presentes las fuerzas de van der Waals. El punto de ebullición de estos hidrocarburos aumenta a medida que se incrementa el tamaño de la molécula debido a que al aumentar el área superficial de las moléculas se incrementa también la intensidad de las interacciones moleculares. El efecto acumulativo de las fuerzas de van der Waals

se nota claramente en el estado físico, a condiciones ambientales, de los siguientes hidrocarburos: metano (gas), n-octano (líquido) y n-eicosano (sólido). Todos ellos tienen el mismo tipo de interacciones moleculares y difieren únicamente en la magnitud de estas interacciones.

La contribución de las propiedades termodinámicas en la solubilidad del hidrocarburo en el disolvente supercrítico se puede establecer de la siguiente manera: El incremento de la solubilidad del hidrocarburo en el CO₂ por efecto del aumento de presión se debe principalmente al aumento de la densidad del CO₂, Figura 3.10. La viscosidad del CO₂ aumenta ligeramente como función de la presión, Figura 3.11 y aunque este incremento de viscosidad disminuye la capacidad del CO₂ para fluir entre las moléculas del hidrocarburo, es de mayor magnitud la contribución de la densidad a la solubilidad del hidrocarburo en el CO₂.

En la Figura 3.14 se incluye la concentración del CO₂ en la fase vapor como función de la presión a las cuatro isotermas estudiadas en este trabajo. A baja presión la fase vapor está compuesta principalmente de CO₂ y la presencia del hidrocarburo aumenta con el incremento de presión pero disminuye con el incremento de temperatura. Como ya se discutió anteriormente, el aumento de presión incrementa la densidad del disolvente supercrítico, por lo que la diferencia entre los valores de densidad del disolvente y el soluto disminuye, favoreciendo entonces las interacciones moleculares disolvente/soluto. Por el contrario, el incremento de la temperatura ocasiona que la densidad del disolvente difiera de la densidad del hidrocarburo, disminuyendo así las interacciones moleculares disolvente/soluto.

De la solubilidad del hidrocarburo en el disolvente supercrítico mostrada en la Figura 3.12 y de los resultados sobre agrupamiento de moléculas en CO₂ supercrítico publicados por Itoh y colaboradores (2001) y por Takahashi y colaboradores (2002) se puede inferir que en el sistema n-eicosano/CO₂ supercrítico están presentes agrupamientos de moléculas o "clusters". Dado que la solubilidad del hidrocarburo disminuye con la temperatura entonces se puede inferir que estos agrupamientos disminuyen también con la temperatura, indicando esto que la densidad local disminuye.

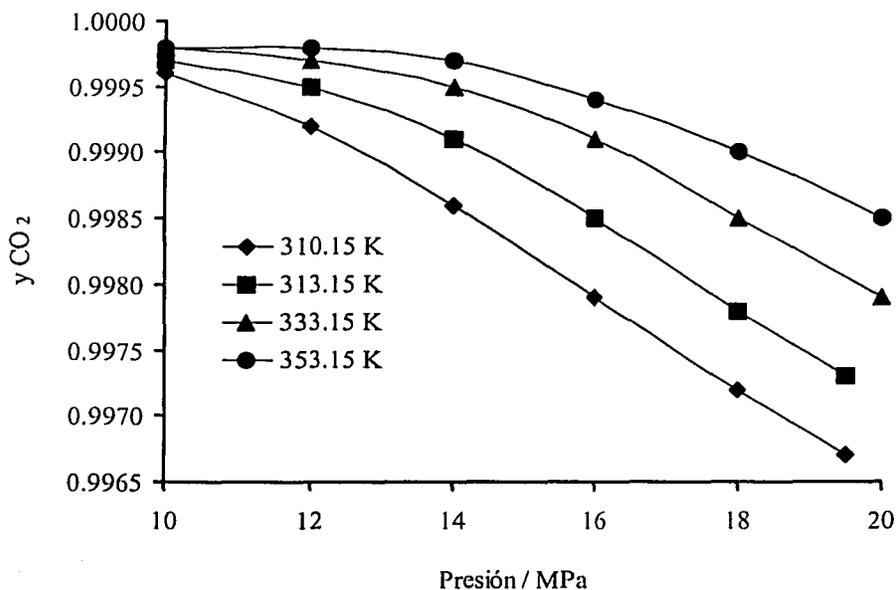
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.14. Concentración de CO₂ en la fase vapor del sistema n-eicosano/CO₂, como función de la presión.

Al comparar los valores de solubilidad de n-octadecano/CO₂ supercrítico con los de n-eicosano/CO₂ supercrítico, Figura 3.15, se observa que el hidrocarburo de menor masa molecular es el que presenta la mayor solubilidad. Al interpretar estos datos en función de interacciones moleculares y formación de "clusters" se puede establecer que: a) Las interacciones moleculares soluto/disolvente supercrítico son de mayor intensidad para el hidrocarburo de menor masa molecular, b) estas interacciones moleculares disminuyen con el aumento de temperatura pero se incrementan con el aumento de presión, c) se puede especular que la densidad local en el sistema n-octadecano/CO₂ supercrítico es mayor que la densidad local en el sistema n-eicosano/CO₂ supercrítico, d) la densidad local, para cada caso en particular, es mayor a la densidad del bulto, en otras palabras, que existe formación de agrupamiento molecular o "clusters" en este tipo de sistemas.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

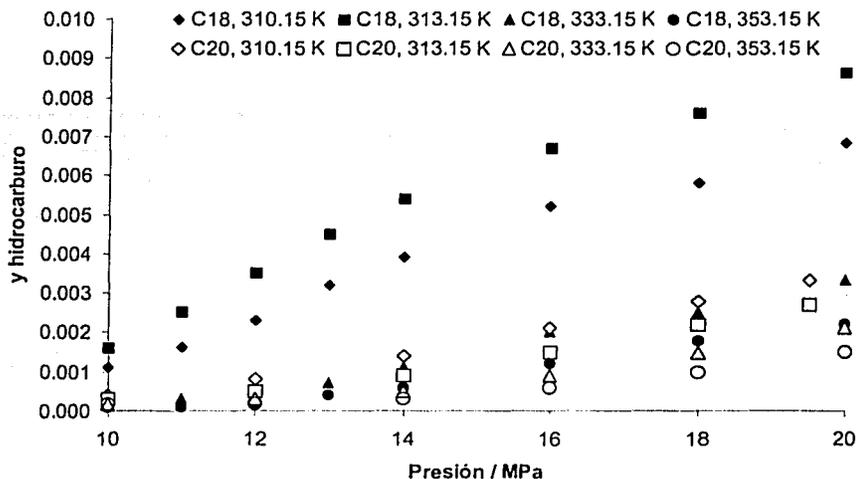


Figura 3.15. Comparación de la solubilidad experimental obtenida en este estudio de los sistemas n-octadecano/ CO_2 supercrítico y n-icosano/ CO_2 supercrítico.

3.4 Efecto de un codisolvente en la solubilidad de n-octadecano en CO_2

El potencial de aplicación de un disolvente supercrítico como el CO_2 a escala industrial está justificado por su bajo costo, su baja toxicidad y su baja temperatura y presión críticas. Sin embargo, su "limitado" poder de extracción podría ser un obstáculo para su aplicación. Afortunadamente, la solubilidad de un soluto en un disolvente supercrítico puede incrementarse mediante el uso de un tercer componente llamado codisolvente. En muchos casos la adición de pequeñas cantidades de un codisolvente (usualmente menos del 10 % molar) tal como metanol, etanol, 2-propanol o algún otro puede incrementar dramáticamente la solubilidad del soluto en el disolvente supercrítico. Por ejemplo, la solubilidad del ácido estéarico en CO_2 supercrítico se incrementó en un intervalo de (10 a 100) % mediante el uso de etanol en un intervalo de (0 a 6) % en fracción molar (Guan et al., 1998). La solubilidad de hexametilbenceno en CO_2 se incrementó utilizando pentano, octano y undecano (3 % en fracción molar de cada uno) en un 54, 94 y 140 por ciento en promedio, respectivamente (Dobbs et al., 1986). El etanol fue

empleado para incrementar la solubilidad del ácido ferúlico en CO_2 (Sovová, 2001). Por lo que la adición de un codisolvente es una variable más para incrementar la solubilidad de un soluto en un disolvente supercrítico. Incluso el efecto del codisolvente en la solubilidad del soluto es mayor que el incremento de esta solubilidad debido a la presión o a la temperatura. Por lo que el potencial de una aplicación comercial de una tecnología supercrítica se ve incrementando mediante el uso de un codisolvente.

Para la selección en este trabajo del codisolvente se tomó en cuenta que en otros trabajos reportados en literatura los alcoholes han sido empleados como codisolventes para incrementar la solubilidad de diversos solutos en CO_2 supercrítico. De estos alcoholes, en la mayoría de los trabajos el metanol fue el mejor codisolvente (Bulgarevich et al., 2002; Dimitrijevic et al., 2001; Brewer et al., 2001). Por lo que en este estudio se seleccionó al metanol como codisolvente para estudiar su efecto en la solubilidad de los hidrocarburos en CO_2 supercrítico.

Se seleccionó la temperatura de 310.15 K, ya que a esta temperatura se obtuvo la mayor solubilidad del n-eicosano. Por lo que, para fines comparativos se determinó evaluar el efecto del codisolvente en los dos sistemas estudiados en este trabajo a esta temperatura, en el intervalo de (10 a 18) MPa. En la Figura 3.16 y en la Tabla 3.9 se presentan los resultados experimentales de solubilidad de n-octadecano en CO_2 , a 310.15 K, obtenidos en este trabajo con la versión 4 del aparato experimental, reportada en el Capítulo 2. Se empleó metanol a dos concentraciones, 4.82 y 7.46 % molar. De los resultados experimentales se observa que la solubilidad del n-octadecano en CO_2 se incrementó en 102 y 131 %, en promedio, cuando se agregaron 4.82 y 7.46 % molar de metanol, respectivamente. Es importante mencionar que a 18 MPa se obtuvo un incremento de una gran magnitud en la solubilidad del n-octadecano en CO_2 , a esta presión y con 4.82 % molar de metanol se obtuvo un incremento de 184 %, mientras que con 7.46 % molar de metanol se obtuvo un incremento de 216 %.

El mecanismo del efecto de un codisolvente en la solubilidad de un soluto es muy complicado y aún no ha sido bien entendido, sin embargo, se sabe que un codisolvente polar puede interactuar con un soluto polar a través de puentes de hidrógeno, fuerzas de dispersión, fuerzas dipolo-dipolo, etc. Para el caso de un codisolvente no polar se supone que las fuerzas de dispersión juegan un papel importante en el incremento de la solubilidad de un soluto en un disolvente supercrítico (Guan et al., 1998).

Dependiendo de la combinación disolvente-codisolvente, el codisolvente puede distribuirse de manera heterogénea en la solución, esto es, se pueden presentar zonas localizadas de alta concentración del codisolvente, o sea que pueden existir agrupamientos de moléculas o "clusters" que no necesariamente presentarán algún arreglo molecular o estructura específica (Dimitrijevic et al., 2001). Estos investigadores mencionan que las interacciones entre el soluto y el codisolvente en el agrupamiento molecular son diferentes a las interacciones entre estas mismas moléculas en el bulto y que estas interacciones dependen incluso del tamaño del agrupamiento molecular. También han establecido que la formación de estos agrupamientos moleculares es dinámica. Estos investigadores han demostrado la formación de agrupamientos moleculares metanol/etano supercrítico. Pfund y colaboradores (1993) y Fulton y colaboradores (1991) han demostrado la existencia de agrupamientos moleculares en sistemas metanol/ CO_2 .

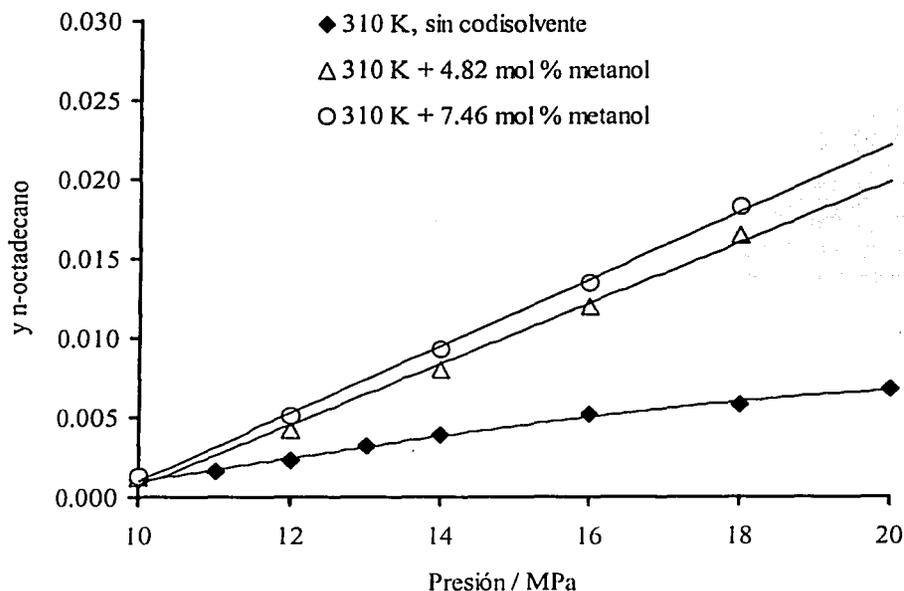


Figura 3.16. Solubilidad de n-octadecano en CO_2 supercrítico como función de la presión, empleando metanol como codisolvente.

Tabla 3.9. Datos experimentales de solubilidad de n-octadecano en CO₂ supercrítico como función de la presión, a 310.15 K, empleando metanol como codisolvente

PMPa	Sin codisolvente	4.82 % molar de metanol	%*	7.46 % molar de metanol	%*
10	0.0011 ± 0.0001	0.0012 ± 0.0003	9	0.0013 ± 0.0002	18
12	0.0023 ± 0.0001	0.0042 ± 0.0001	83	0.0051 ± 0.0005	122
14	0.0039 ± 0.0001	0.0080 ± 0.0006	105	0.0093 ± 0.0004	138
16	0.0052 ± 0.0002	0.0120 ± 0.0005	131	0.0135 ± 0.0002	160
18	0.0058 ± 0.0002	0.0165 ± 0.0002	184	0.0183 ± 0.0006	216

*es el porcentaje de incremento de la solubilidad del n-octadecano con la presencia de metanol

Los estudios mencionados anteriormente los han realizado con la ayuda de técnicas como radiólisis de pulso ó conductividad de pulso. Brevemente, las técnicas consisten en generar pulsos de un haz de luz, hacerlo pasar a través de la muestra y medir la intensidad del haz. Mediante el análisis de los pulsos, el tiempo entre ellos o la corriente es posible determinar además, la concentración y movimiento de electrones (Holroyd et al., 2003; Takahashi et al., 2002), la reacción de electrones con otras especies (Holroyd et al., 1999), etc.

De los resultados presentados en la Figura 3.16 es posible establecer que la presencia del codisolvente mejora las interacciones soluto/disolvente respecto a las observadas en el sistema sin codisolvente. En términos de agrupamiento molecular se puede proponer que la intensidad de las interacciones soluto/disolvente se incrementan debido a que sin la presencia del codisolvente en el agrupamiento molecular participan sólo una o dos capas de moléculas del disolvente, mientras que con la presencia del codisolvente se forma un mayor número de capas alrededor del soluto, incrementándose de esta manera tanto la cantidad del soluto que participa en el agrupamiento molecular como la cantidad de disolvente, dando por resultado lógico la formación de "clusters" de mayores dimensiones al estar presente el codisolvente (Kajimoto, 1999; Kauffman, 2001). Lo anterior está de acuerdo con la observación de Khajehpour (2000) de que cuando sólo están presentes el CO₂ y el soluto, están presentes interacciones cuadrupolo-soluto, las cuales son de corto alcance y al incorporar al metanol se incrementa la magnitud de las interacciones soluto/disolvente.

3.5 Efecto de un codisolvente en la solubilidad de n-eicosano en CO₂

El efecto del codisolvente en la solubilidad de n-eicosano en CO₂ supercrítico se presenta en la Figura 3.17 y en la Tabla 3.10. Del comportamiento experimental observado para este sistema se puede establecer que la solubilidad del hidrocarburo se incrementa notablemente con la presencia del codisolvente, esto es, la concentración del soluto en la fase rica en disolvente se ve favorecida por el codisolvente. El menor incremento de la solubilidad fue de 104 % a la presión de 18 MPa y 5.23 % molar de metanol, mientras que el mayor incremento fue de 350 % a 10 MPa y 7.43 % molar de metanol.

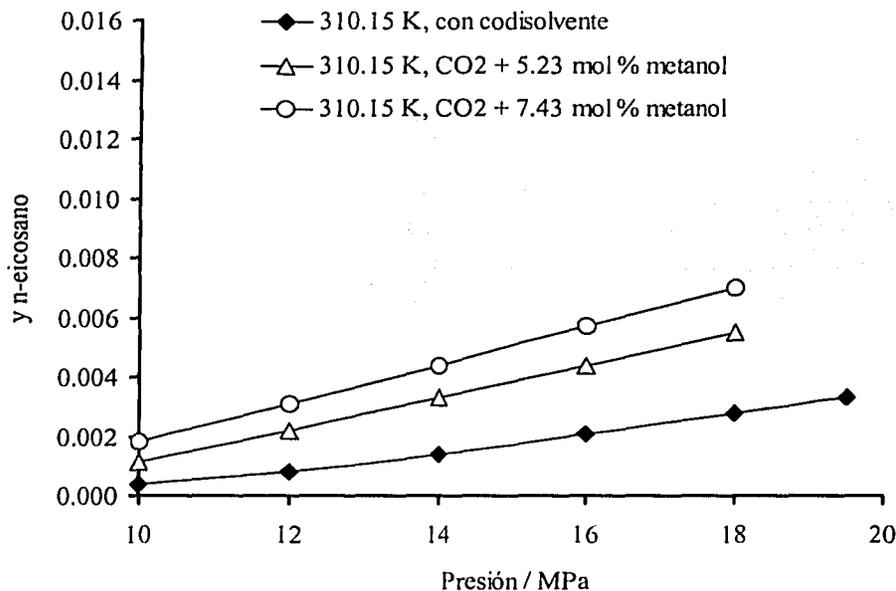


Figura 3.17. Solubilidad de n-eicosano en CO₂ supercrítico como función de la presión, empleando metanol como codisolvente.

Tabla 3.10. Datos experimentales de solubilidad de n-eicosano en CO₂ supercrítico como función de la presión, a 310.15 K, empleando metanol como codisolvente

<i>P</i> /MPa	Sin codisolvente	5.23 % molar de metanol	%*	7.43 % molar de metanol	%*
10	0.0004 ± 0.0001	0.0011 ± 0.0003	175	0.0018 ± 0.0003	350
12	0.0008 ± 0.0001	0.0022 ± 0.0002	175	0.0033 ± 0.0006	313
14	0.0014 ± 0.0001	0.0031 ± 0.0003	121	0.0044 ± 0.0004	214
16	0.0021 ± 0.0003	0.0044 ± 0.0001	110	0.0057 ± 0.0005	171
18	0.0028 ± 0.0001	0.0057 ± 0.0002	104	0.0070 ± 0.0001	150

*es el porcentaje de incremento de la solubilidad del n-octadecano con la presencia de metanol

Al comparar la solubilidad de los sistemas formados por n-octadecano + CO₂ y n-eicosano + CO₂ se observó que al incrementarse el tamaño molecular del hidrocarburo disminuyó la solubilidad de este en el CO₂. Sin embargo, el efecto del codisolvente fue mayor para el sistema formado por n-eicosano + CO₂, ya que para este sistema se obtuvieron incrementos promedio de 138 % y 235 % para las concentraciones de 5.23 y 7.43 % en mol de metanol, respectivamente. Mientras que para el sistema con n-octadecano se obtuvieron incrementos de 102 y 131 % para las concentraciones de metanol de 4.82 y 7.46 % en mol, respectivamente.

El efecto favorable del codisolvente en la solubilidad del hidrocarburo en el CO₂ puede explicarse de la siguiente manera: En la mezcla binaria hidrocarburo/CO₂ la molécula de CO₂ tiene un momento dipolar permanente de cero al igual que el hidrocarburo, por lo que las moléculas de soluto y disolvente se mantienen unidas por dipolos momentáneos o inducidos. En la mezcla ternaria hidrocarburo/CO₂/metanol la molécula de CO₂ tiene un momento dipolar permanente diferente de cero, esto debido a la presencia de la molécula de metanol (que es una molécula polar) y también el hidrocarburo se polariza por la presencia del metanol. Por lo que ahora las interacciones entre el CO₂ y el hidrocarburo son del tipo dipolo inducido - dipolo las cuales son de mayor magnitud que las interacciones del sistema binario del tipo dipolo inducido - dipolo inducido, por lo que en el sistema ternario el tipo de interacciones ocasiona una mayor solubilidad del hidrocarburo en el CO₂, lo cual fue confirmado experimentalmente.

Capítulo 4.

Correlación de la solubilidad de hidrocarburos en CO₂ supercrítico

4.1 Ecuaciones cúbicas de estado

Para describir el comportamiento de presión, volumen y temperatura (PVT) de fluidos en un amplio intervalo de presión y temperatura se cuenta con ecuaciones polinomiales, cúbicas en el volumen molar. Estas ecuaciones conocidas generalmente como ecuaciones de estado son capaces de representar el comportamiento de líquidos y vapores. La primera ecuación cúbica de estado fue propuesta por J. D. van der Waals en 1873:

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2} \quad (4.1)$$

donde a es el parámetro de atracción y b es el parámetro de covolumen o volumen excluido, esto es, la parte del volumen molar que no está disponible para una molécula dada debido a la presencia de las otras moléculas. Este último parámetro también es conocido como el volumen molecular efectivo (Walas, 1985). Cuando a y b se igualan con cero se obtiene la ecuación del gas ideal.

Esta ecuación de estado fue utilizada para describir el comportamiento PVT de gases y líquidos, trabajo por el cual van der Waals fue galardonado con el Premio Nobel de física en 1910.

La ecuación de van der Waals permitió a Van Konynenburg y Scott (1980) predecir cualitativamente casi todos los tipos de equilibrio de fases binarios líquido-vapor, líquido-líquido y gas-gas conocidos. Lo que les permitió la

clasificación de los diagramas de fases binarios en seis tipos, mencionados en el capítulo 1.

La predicción de propiedades PVT con la ecuación de VDW es de baja exactitud, por lo que esta ecuación no debe ser utilizada con tales fines, pero esta ecuación es de gran importancia porque fue la primera ecuación capaz de predecir la transición entre vapor y líquido, además esta ecuación de estado es la base de otras ecuaciones de estado cúbicas, como las que se mencionan a continuación. Es importante mencionar que si el parámetro de interacción, a , se considera dependiente de la temperatura, entonces es posible representar el comportamiento de fases de componentes puros y mezclas.

En la Tabla 4.1 se muestran algunas de las ecuaciones que han sido más empleadas para correlacionar datos de equilibrio de fase y de solubilidad de diversos solutos en disolventes supercríticos.

Tabla 4.1. Ecuaciones que han sido empleadas para la correlación de datos de equilibrio de fase y solubilidad en mezclas soluto/disolvente supercrítico.

Disolvente	Soluto	Ec. de Edo.	Referencia
CO ₂	Ácido 4-hiroxi-3-metoxibenzoico, quetoprofeno	PR	Stassi et al., 2000
CO ₂	Ácido fórmico, ácido acético, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico	SAFT y PR	Byun et al., 2000
CO ₂	Ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, escualano	PR	Araujo et al., 2001
CO ₂	Ácido salicílico	PR	Abbott et al., 2002
CO ₂	Azobenceno, p-hidroxiazobenceno, p-dimetilaminoazobenceno	MSR	Maeda et al., 2001
CO ₂	β-Caroteno	PR	Cygnarowicz et al., 1990
CO ₂	n-Decano + tetralina, benceno + tetralina	SRK	Inomata et al., 1987
CO ₂	n-Heptano, n-decano, trans-decalina, tetralina, quinolina	SRK	Inomata et al., 1986
CO ₂	Limoneno	PR	Corazza et al., 2003
CO ₂	Limoneno, citral	PR	Benvenuti and Gironi, 2001

Tabla 4.1. continuación

Disolvente	Soluto	Ec. de Edo.	Referencia
CO ₂	Linalol, limoneno	PR, SRK	Berna et al., 2000
CO ₂	Naftaleno	PR	Lemert and Johnston, 1989
CO ₂	Naftaleno	EI	Tanaka and Nakanishi, 1994
CO ₂ + n-pentano	Naftaleno	PR	Lemert and Johnston, 1989
CO ₂ + etano	Naftaleno	PR	Smith and Wormald, 1990
CO ₂ + propano	Naftaleno	PR	Smith and Wormald, 1990
CO ₂	2-Naftol	PR	Lemert and Johnston, 1989
CO ₂ + metanol	2-Naftol	PR	Lemert and Johnston, 1989
CO ₂	Naftaleno, fenantreno, antraceno	MMC	Iwai et al., 1998
CO ₂	Naftaleno, fenantreno, antraceno, pireno, fluoreno, criseno, 1-octanol, 1-eicosanol	PR	Huang et al., 2001
CO ₂	Naftaleno, fenantreno, 2,3-dimetilnaftaleno, ácido benzoico	MR	Balbuena et al., 1991
CO ₂	Naftaleno, fenol, fenantreno, antraceno, ácido benzóico	SRK	Adachi and Lu, 1983
CO ₂	n-Octacosano, naftaleno	PR	Kalaga and Treble, 1999
CO ₂	Penicilina V, penicilina G, naftaleno	SRK	Ruckenstein and Shulgin, 2001
CO ₂	o-Xileno, m-xileno, p-xileno, ether butílico, etilbenceno	PR	Mohamed and Holder, 1987
Etano	n-Eicosano	SRK	Peters et al., 1987
Etano	n-Octacosano	PR	Kalaga and Treble, 1999
Etano	n-Octacosano, n-triacontano, n-dotriacontano	PT	Moradinia and Teja, 1986
Etano	Naftaleno, fenantreno, antraceno	MMC	Iwai et al., 1998
Etano	n-Octacosano, n-triacontano, n-dotriacontano	PT	Moradinia and Teja, 1986
Etano	Naftaleno	PR	Smith and Wormald, 1990
Etileno	Naftaleno, fenantreno, antraceno	MMC	Iwai et al., 1998
Etileno	Naftaleno, fenantreno, antraceno, ácido benzóico	SRK	Adachi and Lu, 1983
Difluorometano	Ácido p-clorobenzóico, ácido o-clorobenzóico, ácido m-hidroxibenzóico, ácido salicílico, ácido p-aminobenzóico, antraceno, p-clorofenol, p-aminofenol	PR	Abbott et al., 2002

El ecuación integral (hyper netted chain), MMC Método de Monte Carlo, MR Modelo de redes, MSR modelo de soluciones regulares, PR Peng-Robinson, PT Patel Teja, SRK Soave-Redlich-Kwong, SAFT Teoría Estadística de Fluidos Asociados (SAFT, por sus siglas en inglés).

De la revisión bibliográfica se estableció que la ecuación de Peng – Robinson es la que más se ha utilizado para correlacionar los datos antes mencionados.

Ecuación de Redlich-Kwong (RK)

El desarrollo de las ecuaciones de estado modernas, basadas en la ecuación de van der Waals, comenzó con la ecuación de Redlich-Kwong en 1949,

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)} \quad (4.2)$$

Esta ecuación no está basada realmente en fundamentos teóricos, pero aun así, es una ecuación que ha inspirado a varios investigadores para proponer nuevas ecuaciones de estado que son modificaciones a la ecuación de RK y que permiten calcular de una manera más eficiente el equilibrio líquido-vapor.

La ecuación de RK no es del todo satisfactoria para el cálculo de la concentración de los componentes en la fase líquida, pero aun así, es útil a baja presión y es empleada principalmente donde es necesario realizar un gran número de evaluaciones, como en el caso de cálculos de destilación.

Sin embargo, King y colaboradores (1984) emplearon exitosamente la ecuación de RK para calcular el equilibrio líquido/vapor de sistemas binarios formados por compuestos no-polar/no-polar y no-polar/ligeramente polar, como por ejemplo: etano/iso-octano, etano/tolueno, CO₂/n-octano, CO₂/hexadecano, entre otros. Estos investigadores emplearon las reglas de mezclado reportadas en las ecuaciones 4.17 a 4.19.

Ecuación de Redlich-Kwong-Soave-Mathias (RKSM)

La ecuación de Redlich-Kwong fue modificada por Soave, 1972, lo que permitió aplicar esta ecuación para correlacionar el comportamiento de fases de sistemas multicomponentes que incluyen sustancias no polares y débilmente polares.

Posteriormente, Mathias (1983) propuso una modificación a la ecuación antes mencionada y demostró que esta nueva ecuación puede ser aplicada para correlacionar el comportamiento de fases de mezclas que contienen hidrógeno, metano y CO₂, a temperaturas por arriba de su punto crítico. Esta ecuación es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (4.3)$$

Con la finalidad de reproducir la temperatura y presión críticas de un componente puro las constantes a y b están dadas por

$$a_i = \frac{0.42747 \alpha_i R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (4.4)$$

$$b_i = \frac{0.08664 R T_{ci}}{P_{ci}} \quad (4.5)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

donde R es la constante universal de los gases, T_{ci} y P_{ci} son la temperatura crítica y la presión crítica del componente i , respectivamente. Boston y Mathias (1980) han sugerido que el parámetro α a temperatura supercrítica puede ser evaluado mediante la siguiente expresión:

$$\alpha_i^{0.5} = \exp\left[c_i (1 - T_{R_i}^{d_i})\right] \quad (4.6)$$

donde $T_{R_i} = T/T_{ci}$ es la temperatura reducida del componente i .

Los parámetros c_i y d_i están definidos como:

$$c_i = 1 + \frac{m_i}{2} + 0.3p_i \quad (4.7)$$

$$d_i = \frac{c_i - 1}{c_i} \quad (4.8)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La correlación para m , obtenida por Graboski y Daubert (1978), la cual es similar a la obtenida por Soave, pero ligeramente mejor ya que emplearon una mayor cantidad de datos para correlacionarla, es:

$$m_i = 0.48508 + 1.55191\omega_i - 0.15613\omega_i^2 \quad (4.9)$$

donde w_i es el factor acéntrico del componente i , el cual puede ser calculado a partir de datos de temperatura crítica, presión crítica y una medición de presión de vapor a una temperatura reducida de 0.7. Existen varias fuentes donde se han reportado valores del factor acéntrico para un gran número de fluidos (Smith et al., 2001; Reid et al., 1987).

Ecuación de Peng-Robinson (PR)

Peng y Robinson (1976) emplearon una dependencia diferente con el volumen para obtener mejores predicciones del volumen líquido y propusieron una dependencia de α con la temperatura, esta dependencia permitió obtener mejores predicciones de la presión de vapor de hidrocarburos de 6 a 10 átomos de carbón. La ecuación es:

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (4.10)$$

Para un fluido puro las constantes a y b están relacionadas con las propiedades críticas del mismo de la siguiente forma:

$$a = \frac{0.457235R^2T_c^2}{P_c} \quad (4.11)$$

$$b = \frac{0.077796RT_c}{P_c} \quad (4.12)$$

$$\alpha = [1 + k(1 - \sqrt{Tr})]^2 \quad (4.13)$$

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (4.14)$$

donde Tr está definida como la razón entre la temperatura del sistema (T) y la temperatura crítica del componente i (T_c) y m depende del factor acéntrico (ω).

Ecuación de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV)

Stryjek y Vera (1986) propusieron una nueva ecuación de estado, mantuvieron las ecuaciones originales propuestas por Peng y Robinson, ecuaciones 4.10 a 4.13 y la ecuación para determinar k fue modificada de la siguiente forma:

$$k = k_0 + k_1 \left(1 + \sqrt{T_R}\right) (0.7 - T_R) \quad (4.15)$$

$$k_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (4.16)$$

donde k_1 es un parámetro ajustable característico de cada componente puro.

Stryjek y Vera (1986) reportan el valor de este parámetro para compuestos polares como cetonas y éteres; para compuestos que se asocian como alcoholes y agua; para compuestos inorgánicos como amoníaco y CO₂; y para hidrocarburos

lineales y ramificados. Por lo que esta ecuación puede ser utilizada para el cálculo del equilibrio líquido/vapor de mezclas que contienen componentes no polares, polares, e incluso para compuestos que se asocian.

Extensión a mezclas. Las ecuaciones cúbicas de estado, incluidas las mencionadas anteriormente, pueden describir el comportamiento de las fases líquida y vapor de los fluidos puros. Para la aplicación de estas ecuaciones a mezclas es necesario que los parámetros de la ecuación de estado estén expresados en función de la concentración. Por lo que es necesario el uso de reglas de mezclado empíricas y de una regla combinatorial.

Regla de mezclado de van der Waals de un parámetro. Una de tantas reglas de mezclado de uso muy frecuente es aquella conocida como regla de mezclado de van der Waals de un parámetro o de un fluido. El término un fluido se refiere al hecho de que la mezcla está siendo descrita por la misma función empleada para describir un fluido puro, pero con parámetros dependientes de la concentración (Sandler 1999).

Los parámetros a y b se obtienen como un simple promedio de la fracción molar cuadrática de los valores de los componentes puros mediante:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (4.17)$$

TEXTO CON
FALLA DE ORIGEN

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (4.18)$$

donde a_{ii} y b_i son los parámetros del componente puro i y la regla combinatorial es:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) = a_{ji} \quad (4.19)$$

el parámetro k_{ij} conocido como el parámetro de interacción binaria, ha sido introducido para ajustarlo y obtener una buena concordancia entre resultados experimentales y calculados con la ecuación de estado.

Regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. También es muy frecuente el empleo de la regla de van der Waals de dos parámetros para el cálculo del equilibrio de fases de mezclas multicomponentes.

Para el cálculo del parámetro a se emplea la ecuación 4.17 y el parámetro b está definido por (Gregorowicz and de Loos, 2001):

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (4.20)$$

La regla combinatorial para el cálculo del término a_{ij} esta definida por la ecuación 4.19 y el término b_{ij} se calcula mediante:

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (4.21)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2 Ecuación de estado SAFT

La asociación molecular afecta sustancialmente el comportamiento de fases y las propiedades de transporte de mezclas fluidas. Debido principalmente a la formación de agrupamiento molecular o "clusters". Con el fin de tomar en cuenta el fenómeno de asociación molecular, Chapman y colaboradores propusieron una nueva ecuación de estado la cual considera tres términos: Asociación, cadena y energía de Helmholtz (Chapman et al., 1990) y recibe el nombre de Teoría Estadística de Fluidos Asociados (SAFT, por sus siglas en inglés).

Así como a la ecuación de van der Waals le siguieron un gran número de ecuaciones de estado, la ecuación SAFT propuesta por Chapman y colaboradores ha dado origen a varias ecuaciones. Por ejemplo, se ha desarrollado una ecuación llamada ecuación SAFT cruzada (Kiselev and Fly, 1999) la cual ha sido empleada exitosamente para representar las propiedades termodinámicas de n-alcános puros. Mediante la ecuación SAFT-Suave Pàmies y Vega (2001) han calculado el equilibrio de fases de hidrocarburos puros de alta masa molecular (hasta n-C₄₈H₉₈) y de las mezclas etano/n-decano y etano/n-eicosano. De hecho, ha sido demostrado por varios investigadores (McCabe et al., 1998; Kiselev and Ely, 1999) que la ecuación SAFT representa mejor las propiedades termodinámicas de fluidos y mezclas de alta masa molecular y de polímeros, en comparación con las ecuaciones cúbicas de estado.

Con respecto a los fluidos supercríticos, Zhong y Yang (2002) emplearon la ecuación SAFT para correlacionar la solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos. Passarello y colaboradores (2000) la utilizaron para correlacionar la solubilidad de n-alcános en CO₂ supercrítico.

De acuerdo a la estructura de SAFT, la ecuación de estado de un fluido es una expansión de la perturbación dada en términos de la energía residual molar de Helmholtz (a^r) y está definida como la diferencia entre la energía total molar de Helmholtz (a) y la de un gas ideal a la misma temperatura (T) y densidad molar (ρ), ecuación 4.22.

$$a^r(T, \rho) = a(T, \rho) - a^{\text{gas ideal}}(T, \rho) \quad (4.22)$$

La teoría SAFT asume que existen tres contribuciones al potencial intermolecular total de una molécula dada: La contribución repulsión-dispersión (a^{seg}) típica de segmentos individuales, la contribución debida al hecho de que estos segmentos pueden formar cadenas (a^{chain}), y la contribución debida a la posibilidad de que algunos segmentos se asocian con otras moléculas (a^{assoc}). Por lo que, la energía residual molar de Helmholtz está dada por la suma de estas tres contribuciones de acuerdo a:

$$a^r = a^{\text{seg}} + a^{\text{chain}} + a^{\text{assoc}} \quad (4.23)$$

Contribución de los segmentos. Considerando que una molécula está formada por segmentos esféricos o monómeros que interactúan a través de fuerzas de repulsión isotrópica y de fuerzas de dispersión (atracción), la contribución de los segmentos se refiere a estas interacciones esféricas sin dirección. Los segmentos pueden corresponder a átomos, grupos funcionales, unidades repetidas en un polímero o moléculas completas.

Dado que las moléculas están formadas por m segmentos, la contribución total a^{seg} será la suma individual de todos los monómeros, dada por:

$$\frac{a^{\text{seg}}}{RT} = \sum_{\alpha} x_{\alpha} m_{\alpha} \frac{a^{\text{monomer}}}{RT} \quad (4.24)$$

donde x_{α} es la fracción molar de la especie α , a^{monomer} se refiere a la energía molar de Helmholtz del fluido siempre y cuando no se trate de una cadena continua, evaluado a la densidad molar del monómero.

Contribución de la cadena. Dependiendo de la naturaleza de los componentes de la mezcla se pueden formar diferentes tipos de cadenas. Si dos sitios de asociación diametralmente opuestos se colocan en algunas moléculas, se forman cadenas lineales. La contribución a la energía de Helmholtz es de primer orden y está definida como:

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_{\alpha} x_{\alpha} (1 - m_{\alpha}) \ln y_{\alpha}^{seg}(l) \quad (4.25)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

donde m es el número de segmentos por molécula y y^{seg} es la función de correlación de cavidad, evaluada a una longitud de enlace (l), dada por

$$y^{seg}(l) \equiv \exp\left[\frac{\phi^{seg}(l)}{kT}\right] g^{seg}(l) \quad (4.26)$$

Para algunos potenciales, se pueden llevar a cabo algunas simplificaciones. Así, para un fluido de Lenard-Jones (LJ) de esferas tangentes:

$$y^{LJ}(\sigma) = \exp\left[\frac{\phi^{LJ}(\sigma)}{kT}\right] g^{LJ}(\sigma) = g^{LJ}(\sigma) \quad (4.27)$$

Similarmente, para un fluido de esferas duras tangentes (HS, por sus siglas en inglés):

$$y^{HS}(d) = g^{HS}(d) \quad (4.28)$$

Contribución de asociación. En SAFT una molécula puede tener un número de 1, 2, ..., i , ..., j , ..., M , sitios de asociación. Estos sitios de asociación están caracterizados por un potencial descentralizado localizado cerca del perímetro de la molécula. Diferentes moléculas pueden tener sitios de diferentes tipos localizados en diferentes partes de la molécula. Sin embargo, para que uno de estos sitios se enlace a otro sitio deben tenerse en cuenta las siguientes restricciones: a) Dos moléculas pueden establecer sólo un enlace. b) no puede haber más de dos moléculas en un solo enlace, c) un sitio de una molécula no se puede enlazar mas que a un sitio de otra molécula, d) una molécula no se puede enlazar a otro sitio de la misma molécula y e) no se pueden formar estructuras en forma de anillos, entre los sitios.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, la ecuación para determinar la contribución de asociación es:

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left[\sum_i \left(\ln X_{ij} - \frac{X_{ij}}{2} \right) + \frac{M_{\alpha}}{2} \right] \quad (4.29)$$

donde $X_{\alpha j}$ es la fracción molar de moléculas de α componentes no enlazados al sitio i . La concentración del componente está representada por la letra minúscula x_{α} , mientras que la fracción de moléculas no enlazadas está representada por la letra mayúscula $X_{\alpha j}$. La sumatoria interna es sobre todos los sitios de asociación de una molécula. Los valores de las X 's se obtienen a través de un balance de masa, de acuerdo a:

$$X_{\alpha j} = \left(1 + N_{av} \rho \sum_{\beta} x_{\beta} \sum_j X_{\beta j} \Delta_{ij}\right)^{-1} \quad (4.30)$$

donde la sumatoria interna es sobre todos los sitios en una molécula.

Quando se desarrollan las ecuaciones de trabajo para sistemas macroscópicos, se debe tener en cuenta que la teoría original es de naturaleza estadística, por lo que la nomenclatura involucra cantidades por molécula, mientras que las ecuaciones de aplicación en ingeniería se expresan por mol. Ambas cantidades se relacionan a través del Número de Avogadro, N_{av} . La cantidad Δ_{ij} está relacionada directamente con la fuerza del enlace de asociación i - j y está definida como:

$$\Delta_{ij} = \int g^{seg}(12) f_{ij}(12) d(12) \quad (4.31)$$

donde g^{seg} es la función de correlación del segmento fluido, $f_{ij} = \exp[-\phi_{ij}(12)/kT] - 1$ es la función f de Mayer para la interacción de asociación, ϕ_{ij} es la función de potencial usada para definir la asociación, k es la constante de Boltzmann y la integración $\int d(12)$ denota un promedio no ponderado sobre todas las orientaciones de las moléculas 1 y 2 y una integración sobre todas las separaciones de las moléculas 1 y 2. Con la suposición, para efectos de la integral, de que la función de correlación del segmento es equivalente al hecho de que el segmento es parte de la cadena.

La fuerza del enlace de asociación se puede calcular a partir de:

$$\Delta_{ij} = k_{ij} f_{ij} g^{seg}(d) \quad (4.32)$$

donde k_{ij} es el volumen disponible para formar enlaces y d es la distancia de los enlaces.

En el caso de un fluido de dimerización simple, esto es, una sustancia con un solo sitio de asociación que puede enlazarse para formar dímeros, la contribución de asociación es:

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \ln X - \frac{X}{2} + \frac{1}{2} \quad (4.33)$$

donde

$$X = (1 + N_{av}\rho X\Delta_{ij})^{-1} \quad (4.34)$$

La cual se puede resolver para obtener que,

$$X = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho N_{av}\Delta_{ij}}}{2\rho N_{av}\Delta_{ij}} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4\rho N_{av}\Delta_{ij}}} \quad (4.35)$$

La asociación del tipo *i-i* y la del tipo *j-j* están excluidas en las fórmulas anteriores, por lo que considerando este tipo de asociación se tiene que:

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \ln X_i - \frac{X_i}{2} + \ln X_j - \frac{X_j}{2} + 1 \quad (4.36)$$

donde X_i y X_j se obtienen por solución simultánea de la ecuación 4.28, la que, en este caso, tiene una solución analítica

$$X_i = X_j = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4\rho N_{av}\Delta_{ij}}} \quad (4.37)$$

No todos los casos tienen solución analítica, por lo que las ecuaciones finales de SAFT para derivar propiedades, tales como fugacidad o potencial químico no siempre pueden establecerse en forma explícita.

En resumen, SAFT requiere un mínimo de dos parámetros, la energía característica y el tamaño característico de un segmento monomérico, para describir fluidos simples. Para describir la no esfericidad y no asociación de fluidos se requiere de un tercer parámetro, *m*. Para fluidos que se asocian se necesitan dos parámetros para caracterizar la energía de asociación ϕ_{ij} y el volumen

disponible para enlaces, K_{ij} . Para cada especie se deben definir adicionalmente los sitios de asociación y su correspondiente enlace. Usualmente, los parámetros mencionados anteriormente se ajustan para reproducir propiedades experimentales. Adicionalmente, debido a que está bien definido su significado físico, se pueden estimar a partir de cálculos ab initio.

4.3 Correlación de la solubilidad de n-octadecano en CO₂ supercrítico con ecuaciones de estado

Los datos de solubilidad de n-octadecano/CO₂ se correlacionaron mediante las ecuaciones de PRSV y RKSM, empleando las reglas de mezclado de van der Waals de uno y dos parámetros. Para encontrar las raíces de la ecuación de estado se utilizó el método de Newton-Raphson (Chapra and Canale, 1988).

Para el ajuste del parámetro de interacción de las ecuaciones de estado se utilizó la siguiente función objetivo:

$$F.O. = \sum (y_{exp} - y_{cal})^2 \quad (4.38)$$

donde y_{exp} es la concentración del soluto en la fase vapor, rica en CO₂, obtenida experimentalmente y y_{cal} es el valor calculado con las ecuaciones de estado.

En la Tabla 4.2 se muestra el efecto del parámetro de interacción empleado con la regla de mezclado de van der Waals de un parámetro, para el sistema n-octadecano/CO₂ a 310.15 K, en el intervalo de 10 a 20 MPa. En esta tabla se observa que al emplear un valor del parámetro de interacción de 0.12 la ecuación de estado sobre estima el valor de solubilidad obtenido experimentalmente. A medida que se incrementa el valor del parámetro de interacción los valores de solubilidad disminuyen. La menor desviación estándar (σ), calculada con la ecuación 4.39, que se logró obtener fue de 0.0025.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (y_{exp} - y_{cal})^2}{n-1}} \quad (4.39)$$

donde y_{exp} es la concentración del hidrocarburo en la fase vapor, también llamada solubilidad, y y_{cal} es la concentración calculada con las ecuaciones de estado y n es el número de puntos experimentales, a diferentes presiones.

Tabla 4.2 Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO₂ a 310.15 K, experimentales y calculados con la ecuación de PRSV y la regla de mezclado de van der Waals de un parámetro. El valor inicial fue de 0.9 en fracción molar de CO₂.

P/MPa	y n- octadecano experimental	y n-octadecano calculada		
		K ₁₂ =0.12	K ₁₂ =0.14	K ₁₂ =0.16
10	0.0011	0.0032	0.0018	0.0010
11	0.0016	0.0034	0.0018	0.0010
12	0.0023	0.0035	0.0018	0.0010
13	0.0032	0.0034	0.0018	0.0009
14	0.0039	0.0033	0.0016	0.0008
16	0.0052	0.0030	0.0015	0.0007
18	0.0058	0.0027	0.0013	0.0006
20	0.0068	0.0024	0.0011	0.0005
Desviación estándar		0.0025	0.0033	0.0039

En la Tabla 4.3 se incluyen los valores obtenidos con la ecuación de RKSM para el mismo sistema reportado anteriormente y a las mismas condiciones. También con esta ecuación el parámetro de interacción con un valor de 0.12 sobre estima la solubilidad experimental y una vez más a medida que se incrementa el valor del parámetro disminuye el valor de la solubilidad calculado con la ecuación de estado. La menor desviación estándar fue de 0.0023.

Los valores de solubilidad obtenidos con la ecuación de RKSM, empleando un mismo valor del parámetro de interacción, son de mayor magnitud que los obtenidos con la ecuación de PRSV.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.3 Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO₂ a 310.15 K, experimentales y calculados con la ecuación de **RKSM** y la regla de mezclado de van der Waals de un parámetro. El valor inicial fue de 0.9 en fracción molar de CO₂.

P/MPa	y n- octadecano experimental	y n-octadecano calculada		
		K12=0.13	K12=0.14	K12=0.16
10	0.0011	0.0035	0.0026	0.0015
11	0.0016	0.0039	0.0029	0.0016
12	0.0023	0.0041	0.0030	0.0016
13	0.0032	0.0041	0.0029	0.0015
14	0.0039	0.0041	0.0029	0.0015
16	0.0052	0.0038	0.0027	0.0013
18	0.0058	0.0035	0.0024	0.0012
20	0.0068	0.0031	0.0022	0.0010
Desviación estándar		0.0023	0.0025	0.0034

De los valores calculados de solubilidad de n-octadecano en CO₂ reportados anteriormente es posible determinar que con el empleo de un parámetro de interacción no es posible correlacionar adecuadamente los valores obtenidos experimentalmente, con ninguna de las dos ecuaciones de estado empleadas, por lo que se procedió a utilizar la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros.

En la Tabla 4.4 se incluyen los datos de solubilidad del sistema n-octadecano/CO₂ experimentales y calculados con la ecuación de PRSV empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. Primero se ajustó el parámetro K_{12} , obteniéndose un valor de 0.12, a continuación se ajustó el parámetro l_{12} . Como se mencionó anteriormente, el parámetro K_{12} está relacionado directamente con la magnitud de la solubilidad, mientras que el parámetro l_{12} está relacionado con la pendiente de la solubilidad como función de la presión, como puede verse en la tabla 4.4.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.4 Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO₂ a 310.15 K, experimentales y calculados con PRSV, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. El parámetro K_{12} se ajustó inicialmente a un valor de 0.12 y posteriormente se ajustó el segundo parámetro.

P/MPa	y n-octadecano experimental	y n-octadecano calculada				
		$l_{12}=0.11$	$l_{12}=0.13$	$l_{12}=0.15$	$l_{12}=0.17$	$l_{12}=0.19$
10	0.0011	0.0030	0.0028	0.0025	0.0022	0.0019
11	0.0016	0.0037	0.0036	0.0033	0.0030	0.0027
12	0.0023	0.0043	0.0041	0.0039	0.0037	0.0033
13	0.0032	0.0047	0.0046	0.0045	0.0040	0.0039
14	0.0039	0.0049	0.0050	0.0049	0.0047	0.0045
16	0.0052	0.0053	0.0055	0.0055	0.0055	0.0056
18	0.0058	0.0055	0.0058	0.0060	0.0061	0.0062
20	0.0068	0.0055	0.0060	0.0063	0.0065	0.0066
Desviación estándar		0.0016	0.0014	0.0012	0.0010	0.0008

En la Tabla 4.5 se incluyen los datos de solubilidad del sistema n-octadecano/CO₂ experimentales y calculados con la ecuación de RKSM empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. Primero se ajustó el parámetro K_{12} , obteniéndose un valor de 0.13, a continuación se ajustó el parámetro l_{12} .

De los resultados mostrados anteriormente es posible establecer claramente que el parámetro de interacción K_{12} está relacionado con la magnitud de la solubilidad del hidrocarburo en el disolvente supercrítico, mientras que el parámetro l_{12} está relacionado con la pendiente de la curva de solubilidad como función de la presión.

De los valores de desviación estándar reportados en las tablas anteriores es posible determinar que el mejor ajuste se obtuvo con la ecuación de RKSM, empleando $K_{12}=0.13$ y $l_{12}=0.19$.

Una vez establecida la contribución de cada uno de los dos parámetros de interacción se procedió a ajustar los valores de solubilidad obtenidos a las otras isothermas, empleando dos parámetros ajustables, en todos los casos.

Tabla 4.5 Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO₂ a 310.15 K, experimentales y calculados con RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. El parámetro K_{12} se ajustó inicialmente a un valor de 0.13 y posteriormente se ajustó el segundo parámetro.

P/MPa	y n-octadecano experimental	y n-octadecano calculada				
		$l_{12}=0.11$	$l_{12}=0.13$	$l_{12}=0.15$	$l_{12}=0.17$	$l_{12}=0.19$
10	0.0011	0.0026	0.0023	0.0020	0.0017	0.0014
11	0.0016	0.0034	0.0031	0.0027	0.0024	0.0021
12	0.0023	0.0040	0.0037	0.0034	0.0031	0.0027
13	0.0032	0.0044	0.0042	0.0039	0.0035	0.0032
14	0.0039	0.0048	0.0046	0.0044	0.0040	0.0037
16	0.0052	0.0052	0.0052	0.0050	0.0048	0.0044
18	0.0058	0.0055	0.0056	0.0055	0.0054	0.0051
20	0.0068	0.0056	0.0058	0.0059	0.0058	0.0060
Desviación estándar		0.0013	0.0011	0.0008	0.0007	0.0006

En las tablas 4.6, 4.7 y 4.8 se incluyen los valores de solubilidad de n-octadecano en CO₂ supercrítico, a (313.15, 333.15 y 353.15) K, respectivamente, tanto experimentales como calculados con las ecuaciones de PRSV y RKSM. También se incluyen los valores correspondientes de los parámetros K_{12} y l_{12} .

De acuerdo a los valores de solubilidad y de desviación estándar incluidos en las tablas mencionadas anteriormente es posible establecer que se obtuvo una buena correlación de los datos experimentales con ambas ecuaciones empleadas.

En la Figura 4.1 se incluye una comparación entre los valores de solubilidad experimentales y calculados con las ecuaciones de estado de PRSV y RKSM.

Tabla 4.6 Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO₂ a 313.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. El valor inicial fue de 0.9 en fracción molar de CO₂.

P/MPa	y n-octadecano experimental	y calculada con PRSV K ₁₂ =0.11, l ₁₂ =0.20	y calculada con RKSM K ₁₂ =0.12, l ₁₂ =0.16
10	0.0016	0.0015	0.0015
11	0.0025	0.0026	0.0026
12	0.0035	0.0035	0.0036
13	0.0045	0.0044	0.0044
14	0.0054	0.0053	0.0052
16	0.0067	0.0068	0.0065
18	0.0076	0.0081	0.0076
20	0.0086	0.0093	0.0084
Desviación estándar		0.0003	0.0002

Tabla 4.7 Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO₂ a 333.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. El valor inicial fue de 0.9 en fracción molar de CO₂.

P/MPa	y n-octadecano experimental	y calculada con PRSV K ₁₂ =0.16, l ₁₂ =0.08	y calculada con RKSM K ₁₂ =0.17, l ₁₂ =0.09
10	0.0002	0.0002	0.0001
11	0.0003	0.0004	0.0002
12	0.0005	0.0009	0.0005
13	0.0007	0.0013	0.0008
14	0.0011	0.0017	0.0012
16	0.0020	0.0022	0.0019
18	0.0025	0.0025	0.0023
20	0.0033	0.0026	0.0026
Desviación estándar		0.0005	0.0003

Tabla 4.8 Datos de solubilidad del sistema n-octadecano + CO₂ a 353.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. El valor inicial fue de 0.9 en fracción molar de CO₂.

P/MPa	y n-octadecano experimental	y calculada con PRSV K ₁₂ =0.19, l ₁₂ =0.02	y calculada con RKSM K ₁₂ =0.19, l ₁₂ =0.04
10	0.0001	0.0002	0.0001
11	0.0001	0.0003	0.0002
12	0.0002	0.0005	0.0003
13	0.0004	0.0007	0.0004
14	0.0006	0.0009	0.0006
16	0.0012	0.0014	0.0011
18	0.0018	0.0017	0.0017
20	0.0022	0.0018	0.0021
Desviación estándar		0.0003	0.0001

Por otro lado, el parámetro l_{12} muestra el comportamiento inverso al observado para el parámetro K_{12} , esto es, la magnitud del parámetro l_{12} decrece al disminuir la solubilidad del hidrocarburo.

La magnitud del parámetro K_{ij} está relacionada con la diferencia entre las moléculas del sistema. Para el caso de mezclas CO₂ + hidrocarburo, el parámetro K_{ij} se incrementa a medida que aumenta el tamaño del hidrocarburo. Por esto, para el sistema CO₂/n-octadecano formado por dos moléculas altamente asimétricas el parámetro K_{ij} toma valores de 0.11 a 0.19. Además, como puede verse en la Figura 4.2, los dos parámetros de ajuste dependen de la temperatura del sistema.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

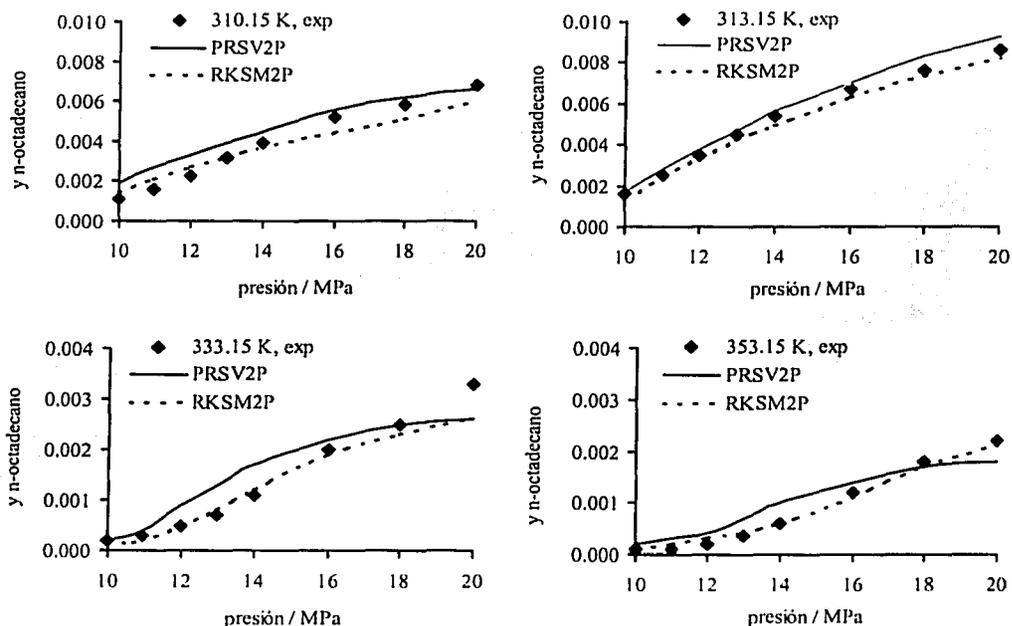


Figura 4.1 Datos de solubilidad del n-octadecano en CO₂ supercrítico, comparación entre valores experimentales y obtenidos con las ecuaciones de estado de PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros.

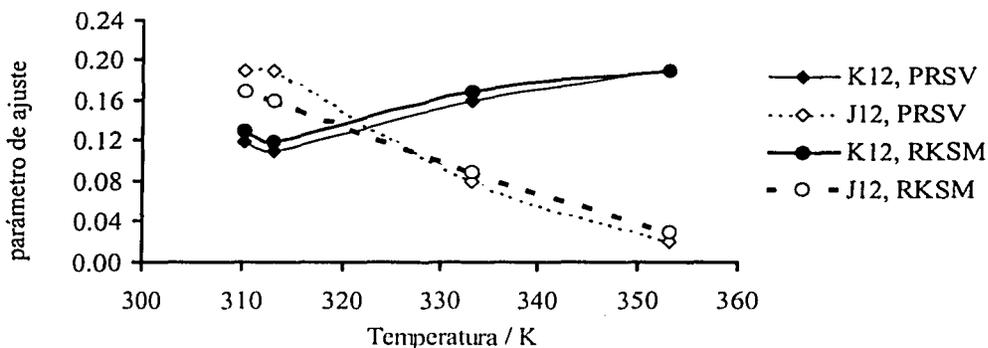


Figura 4.2 Parámetros de interacción K_{12} y I_{12} empleados para la correlación de los datos de solubilidad de n-octadecano en CO₂ supercrítico, empleando las ecuaciones de PRSV y RKSM.

En la Figura 4.2 se incluyen los valores de los parámetros K_{12} y l_{12} de la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. El comportamiento de este parámetro es independiente de la ecuación de estado y es el siguiente: La magnitud del parámetro K_{12} se incrementa a medida que disminuye la solubilidad del hidrocarburo, por lo tanto el parámetro de mayor magnitud se obtuvo a la temperatura de 353.15 K, que es la temperatura a la que se observó la menor solubilidad del hidrocarburo.

4.4 Correlación de la solubilidad de n-eicosano en CO₂ supercrítico con ecuaciones de estado

Los datos de solubilidad de n-eicosano/CO₂ se correlacionaron mediante las ecuaciones de PRSV y RKSM, empleando las reglas de mezclado de van der Waals de uno y dos parámetros. Para el ajuste del parámetro de interacción de las ecuaciones de estado se utilizó la ecuación 4.38.

Al igual que para el sistema anterior, fue necesario emplear la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros, ya que empleando sólo un parámetro no fue posible reproducir la solubilidad del n-eicosano en el CO₂ supercrítico, debido a que la magnitud de los valores de solubilidad calculados con las ecuaciones de estado disminuye al aumentar el valor del parámetro K_{12} , pero no es posible reproducir la pendiente observada al graficar la solubilidad como función de la presión. Esto último si se logró al emplear el segundo parámetro.

Primero se ajustó el valor del parámetro K_{12} , una vez obtenido el valor que correlaciona mejor los valores de solubilidad se ajustó el valor del parámetro l_{12} . Una vez ajustado el segundo parámetro se verificó o se reajustó el parámetro K_{12} .

En las tablas 4.9 a 4.12 se incluyen los valores experimentales y los valores calculados con las ecuaciones de estado de PRSV y RKSM, también se incluyen los valores de los parámetros K_{12} y l_{12} . La desviación estándar promedio de los valores calculados con ambas ecuaciones de estado fue menor al error experimental.

Tabla 4.9 Datos de solubilidad del sistema n-eicosano + CO₂ a 310.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. El valor inicial fue de 0.9 en fracción molar de CO₂.

P/MPa	y n-octadecano experimental	y calculada con PRSV K ₁₂ =0.12, l ₁₂ =0.18	y calculada con RKSM K ₁₂ =0.13, l ₁₂ =0.02
10	0.0004	0.0009	0.0007
12	0.0008	0.0016	0.0013
14	0.0014	0.0022	0.0018
16	0.0021	0.0027	0.0023
18	0.0028	0.0030	0.0026
19.5	0.0033	0.0031	0.0028
Desviación estándar		0.0005	0.0003

Tabla 4.10 Datos de solubilidad del sistema n-eicosano + CO₂ a 313.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. El valor inicial fue de 0.9 en fracción molar de CO₂.

P/MPa	y n-octadecano experimental	y calculada con PRSV K ₁₂ =0.14, l ₁₂ =0.18	y calculada con RKSM K ₁₂ =0.14, l ₁₂ =0.18
10	0.0003	0.0004	0.0003
12	0.0005	0.0009	0.0009
14	0.0009	0.0012	0.0013
16	0.0015	0.0014	0.0016
18	0.0022	0.0016	0.0019
19.5	0.0027	0.0017	0.0021
Desviación estándar		0.0005	0.0003

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.11 Datos de solubilidad del sistema n-eicosano + CO₂ a 333.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. El valor inicial fue de 0.9 en fracción molar de CO₂.

P/MPa	y n-octadecano experimental	y calculada con PRSV K ₁₂ =0.15, l ₁₂ =0.02	y calculada con RKSM K ₁₂ =0.16, l ₁₂ =0.02
10	0.0002	0.0001	0.0001
12	0.0003	0.0006	0.0003
14	0.0005	0.0011	0.0009
16	0.0009	0.0013	0.0013
18	0.0015	0.0014	0.0015
19.5	0.0021	0.0013	0.0016
Desviación estándar		0.0004	0.0003

Tabla 4.12 Datos de solubilidad del sistema n-eicosano + CO₂ a 353.15 K, experimentales y calculados con PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros. El valor inicial fue de 0.9 en fracción molar de CO₂.

P/MPa	y n-octadecano experimental	y calculada con PRSV K ₁₂ =0.17, l ₁₂ =0.03	y calculada con RKSM K ₁₂ =0.18, l ₁₂ =0.02
10	0.0002	0.0001	0.0001
12	0.0002	0.0002	0.0002
14	0.0003	0.0005	0.0005
16	0.0006	0.0009	0.0008
18	0.0010	0.0012	0.0010
19.5	0.0015	0.0014	0.0011
Desviación estándar		0.0002	0.0002

En la Figura 4.3 se incluye una comparación entre los valores experimentales y los valores calculados con las ecuaciones de PRSV y RKSM. En todos los casos fue posible correlacionar los valores de solubilidad experimentales.

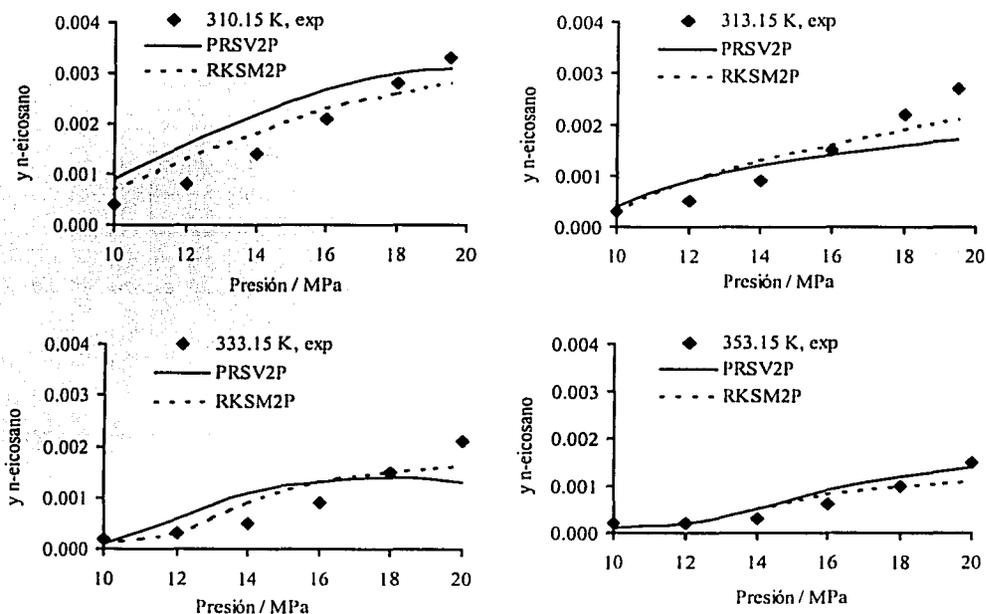


Figura 4.3 Datos de solubilidad del n-eicosano en CO₂ supercrítico, comparación entre valores experimentales y obtenidos con las ecuaciones de estado de PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros.

Del comportamiento de los parámetros de interacción k_{12} y l_{12} observado en la Figura 4.4 se puede establecer que el primer parámetro tiene una relación inversamente proporcional con la solubilidad del hidrocarburo en el disolvente supercrítico, mientras que la relación del segundo parámetro es directamente proporcional con la solubilidad del hidrocarburo.

Ambos parámetros son una medida de la desviación de la regla combinatorial de van der Waals de dos parámetros.



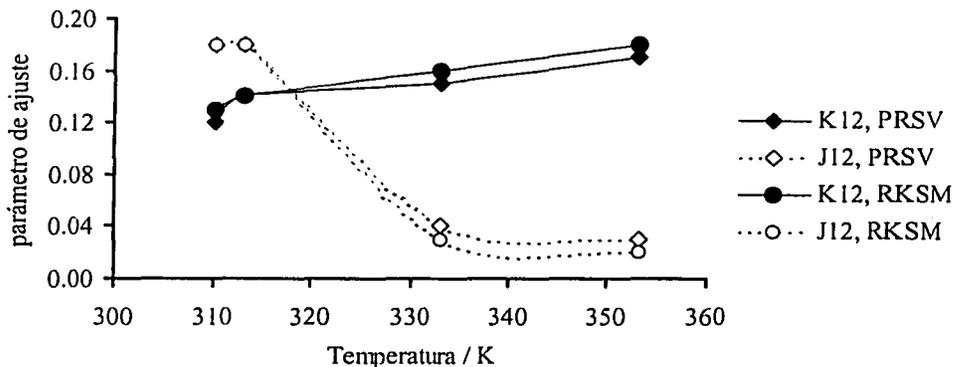


Figura 4.4 Parámetro de interacción utilizado para el ajuste de los datos experimentales de solubilidad de n-eicosano en CO₂ supercrítico.

4.5 Correlación de la solubilidad de n-octadecano en CO₂ con la ecuación de Chrastil

Chrastil (1982) propuso que la solubilidad de un sólido o un líquido en un fluido supercrítico es altamente dependiente de la densidad del fluido, también llamado disolvente. Chrastil propuso una ecuación que emplea la densidad del disolvente supercrítico para correlacionar la solubilidad del soluto en el disolvente, esta ecuación ha sido ampliamente utilizada para correlacionar satisfactoriamente un gran número de sistemas (Lee et al., 2000; Sauceau et al., 2000; Medina and Bueno 2001; Fat'hi et al., 1998; etc.). La ecuación de Chrastil es la siguiente:

$$y = d_{(p,T)}^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \tag{4.40}$$

o bien:

$$\ln y = k \ln d_{(p,T)} + \frac{a}{T} + b \tag{4.41}$$

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

donde y es la concentración del soluto en el disolvente supercrítico, d es la densidad del disolvente, la cual es obviamente función de la presión y temperatura, T es la temperatura y k , a , b son parámetros ajustables.

La correlación de los datos experimentales obtenidos en este trabajo con la ecuación de Chrastil se incluyen en la Tabla 4.13 y en la Figura 4.5. Los valores de los parámetros a , b y k utilizados en la correlación se reportan en la Tabla 4.14 y gráficamente en la Figura 4.6.

Tabla 4.13 Solubilidad de n-octadecano en CO₂ supercrítico, valores experimentales y calculados con la ecuación de Chrastil.

P/MPa	310.15 K		313.15 K		333.15 K		353.15 K	
	exp	cal	exp	cal	exp	cal	exp	cal
10	0.0011	0.0013	0.0016	0.0017	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001
11	0.0016	0.0019	0.0025	0.0026	0.0003	0.0002	0.0001	0.0002
12	0.0023	0.0025	0.0035	0.0035	0.0005	0.0005	0.0002	0.0003
13	0.0034	0.0031	0.0045	0.0044	0.0007	0.0008	0.0004	0.0004
14	0.0039	0.0037	0.0054	0.0053	0.0011	0.0011	0.0006	0.0006
16	0.0052	0.0049	0.0067	0.0067	0.0020	0.0019	0.0012	0.0011
18	0.0058	0.0060	0.0076	0.0077	0.0025	0.0026	0.0018	0.0017
20	0.0068	0.0069	0.0086	0.0085	0.0033	0.0032	0.0022	0.0023

^{exp}son los valores de solubilidad experimentales obtenidos en este trabajo, ^{cal}son los valores de solubilidad calculados con la ecuación de Chrastil.

Tabla 4.14 Parámetros de ajuste de la ecuación de Chrastil para CO₂ + n-octadecano, como función de la temperatura.

T/K	a	b	k	Desviación estándar
310	-6950	-24.8	7.3	0.0002
313	-6880	-8.12	4.8	0.0001
333	-6710	-5.92	4.1	0.0001
353	-6630	0.24	3.0	0.0001

La desviación estándar se calculó con la ecuación 4.39

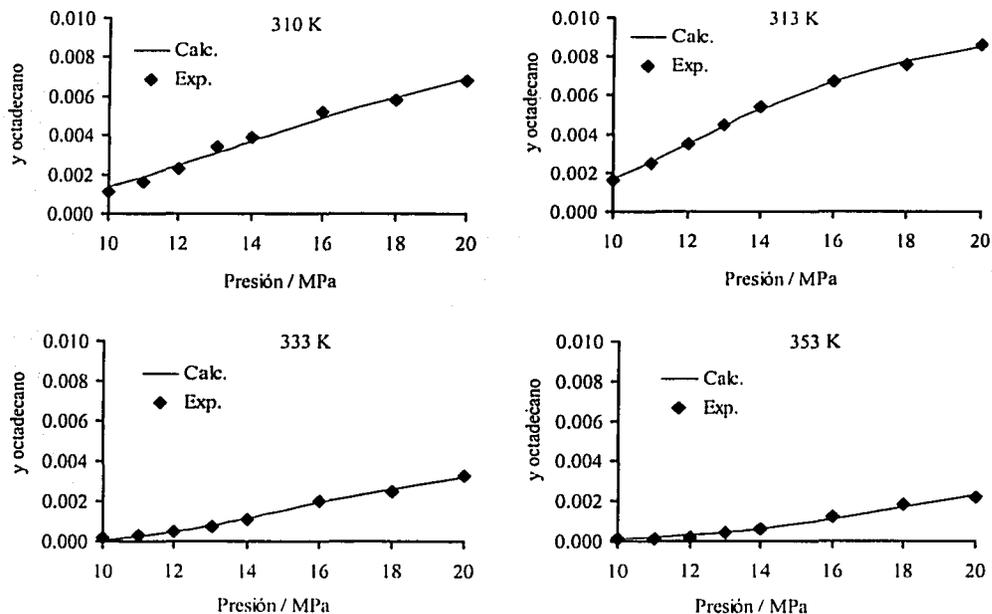


Figura 4.5 Correlación de los datos de solubilidad de n-octadecano en CO₂ a 310.15 y 313.15 K, mediante la ecuación de Chrastil.

Los valores de solubilidad de n-octadecano en CO₂ supercrítico reportados en la tabla 4.13 se lograron correlacionar mediante la ecuación de Chrastil con una exactitud de ± 0.0002 en fracción molar. La máxima diferencia entre el valor experimental y calculado fue igual al error experimental.

Como puede verse en la Tabla 4.13 y en la Figura 4.6 el parámetro de mayor magnitud absoluta es el parámetro α , aunque k es el que está multiplicado por la densidad del disolvente, ecuación 4.41. Al analizar la funcionalidad y contribución de cada uno de los parámetros de la ecuación de Chrastil para la correlación de la solubilidad del hidrocarburo en el disolvente se puede establecer que el parámetro α está directamente relacionado con la magnitud de la pendiente de la curva de

solubilidad como función de la temperatura, mientras que los parámetros b y k ayudan a establecer la funcionalidad de la ordenada al origen.

En la Tabla 4.13 se reporta también la desviación estándar promedio entre los valores experimentales y calculados de solubilidad, de n-octadecano en CO₂ supercrítico, con la ecuación de Chrastil. Los valores de la desviación estándar para las cuatro isotermas son menores al error experimental, por lo que se puede concluir que se logró correlacionar adecuadamente los datos experimentales de solubilidad del n-octadecano en CO₂ supercrítico.

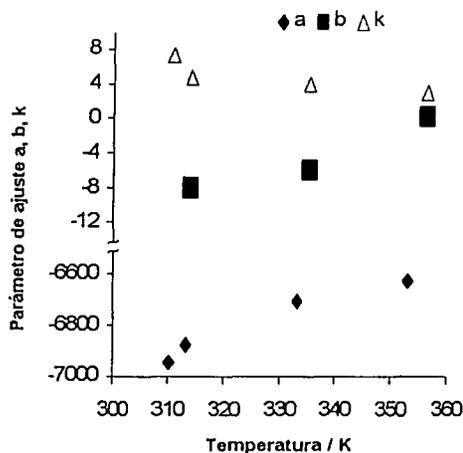


Figura 4.6 Parámetros de ajuste de la ecuación de Chrastil para CO₂ + n-octadecano, como función de la temperatura.

4.6 Correlación de la solubilidad de n-eicosano en CO₂ con la ecuación de Chrastil

La solubilidad de n-eicosano en CO₂ supercrítico se correlacionó con la ecuación de Chrastil, los valores experimentales y obtenidos de la correlación se incluyen en la Tabla 4.15 y en la Figura 4.7. Los valores de los parámetros a , b , y k

utilizados para la correlación se reportan en la Tabla 4.16 y gráficamente en la Figura 4.8.

Tabla 4.15 Solubilidad de n-eicosano en CO₂ supercrítico, valores experimentales y calculados con la ecuación de Chrastil.

P/MPa	310.15 K		313.15 K		333.15 K		353.15 K	
	exp	cal	exp	cal	exp	cal	exp	cal
10	0.0004	0.0003	0.0003	0.0001	0.0002	0.0000	0.0002	0.0000
12	0.0008	0.0008	0.0005	0.0004	0.0003	0.0001	0.0002	0.0001
14	0.0014	0.0014	0.0009	0.0010	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003
16	0.0021	0.0021	0.0015	0.0016	0.0009	0.0010	0.0006	0.0006
18	0.0028	0.0028	0.0022	0.0022	0.0015	0.0015	0.0010	0.0010
19.5	0.0033	0.0033	0.0027	0.0027	0.0021	0.0020	0.0015	0.0015

^{exp}son los valores de solubilidad experimentales obtenidos en este trabajo, ^{cal}son los valores de solubilidad calculados con la ecuación de Chrastil.

Los valores de solubilidad de n-eicosano en CO₂ supercrítico reportados en la tabla 4.15 se lograron correlacionar mediante la ecuación de Chrastil con una exactitud de ± 0.0001 en fracción molar. La máxima diferencia entre el valor experimental y calculado fue menor al error experimental.

También en este sistema se observa que el parámetro a es el de mayor magnitud absoluta. Al comparar los parámetros empleados para correlacionar los datos de solubilidad del sistema CO₂ + n-octadecano y CO₂ + n-eicosano se puede establecer que los parámetros b y k tienen valores muy similares, mientras que el parámetro a es de mayor magnitud en el sistema que contiene el hidrocarburo de mayor cadena molecular.

De los resultados reportados en la Tabla 4.15 se observa que para las cuatro isotermas estudiadas fue posible correlacionar los datos de solubilidad del n-eicosano en CO₂ supercrítico con una diferencia promedio, entre los valores experimentales y calculados, menor al error experimental de ± 0.0002 en fracción molar.

Tabla 4.16 Parámetros de ajuste de la ecuación de Chrastil para CO₂ + n-eicosano, como función de la temperatura.

T/K	a	b	k	Desviación estándar
310	-7210	-44.9	10.3	0.0001
313	-7200	-44	10.1	0.0001
333	-7180	-15.6	5.7	0.0001
353	-7160	-1.3	3.4	0.0001

La desviación estándar se calculó con la ecuación 4.39

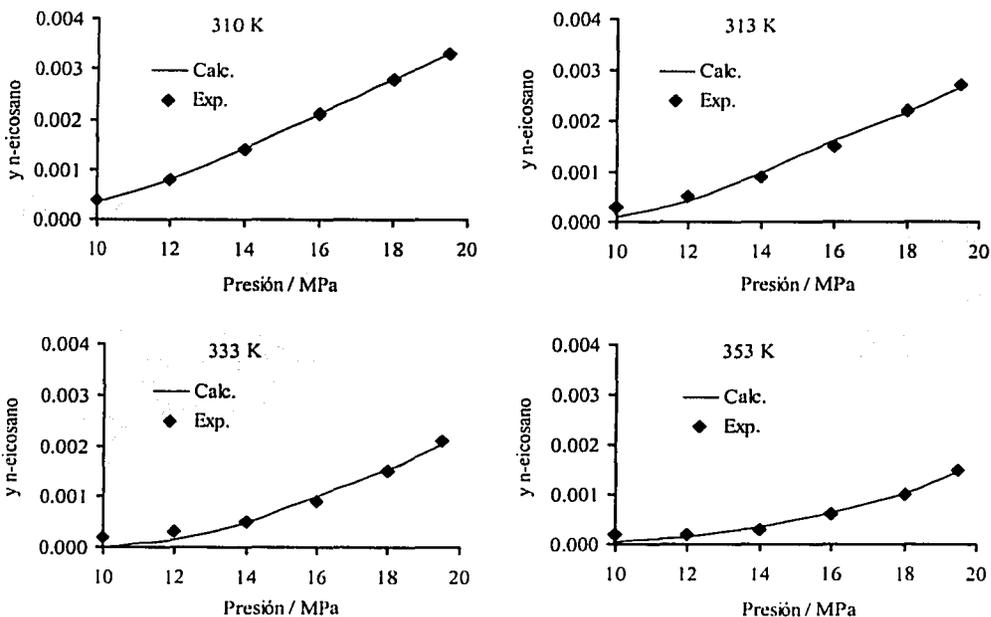


Figura 4.7 Correlación de los datos de solubilidad de n-eicosano en CO₂ mediante la ecuación de Chrastil.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

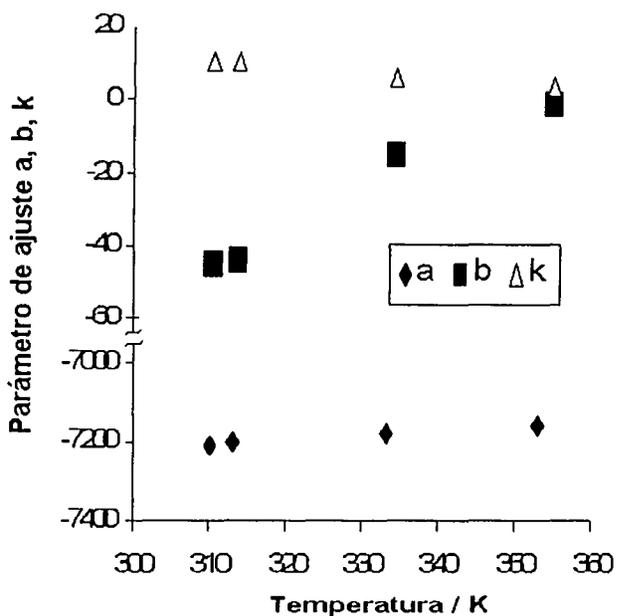


Figura 4.8 Parámetros de ajuste de la ecuación de Chrastil para n-eicosano + CO₂, como función de la temperatura.

4.7 Correlación de la concentración de n-octadecano, metanol y CO₂ en la fase vapor con ecuaciones de estado

Se correlacionaron los datos de solubilidad de n-octadecano en CO₂ supercrítico, en presencia de metanol a dos concentraciones diferentes, 4.82 y 7.46 % molar, respectivamente, mediante las ecuaciones de estado de PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de un fluido. Para encontrar las raíces de la ecuación de estado se utilizó el método de Newton-Raphson (Chapra and Canale, 1988).

4.82 % en fracción molar de metanol

En la Tabla 4.17 se reportan los valores experimentales y los valores calculados con la ecuación de estado PRSV, a 310.15 K, para la fase vapor del sistema n-octadecano/4.82 % molar de metanol/CO₂. En la Figura 4.9 se muestra la fracción molar del n-octadecano, metanol y CO₂ en la fase vapor, los símbolos corresponden a los resultados experimentales y las líneas corresponden a los valores calculados con la ecuación de estado de PRSV.

Para el ajuste de los parámetros de interacción se empleó la función objetivo mostrada en la ecuación 4.38. El porcentaje de error relativo se calculó con:

$$\left(\frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}} \right) 100.$$

Los valores del parámetro de interacción, k_{ij} , empleados para correlacionar los valores de concentración de la fase vapor son los siguientes: k_{12} de 0.01, este parámetro toma en cuenta las interacciones entre el hidrocarburo y el codisolvente; k_{13} de 0.10, este parámetro toma en cuenta las interacciones entre el hidrocarburo y el disolvente; k_{23} de 0.19, este parámetro toma en cuenta las interacciones entre el codisolvente y el disolvente.

Tabla 4.17 Fracción molar (y) de n-octadecano (n-C₁₈), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de PRSV, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 4.82 % en fracción molar.

P/MPa	y nC ₁₈		y MeOH		y CO ₂	
	exp	cal	exp	cal	exp	cal
10	0.0012	0.0066	0.0052	0.0072	0.9936	0.9862
12	0.0042	0.0075	0.0061	0.0074	0.9897	0.9850
14	0.0080	0.0075	0.0066	0.0075	0.9854	0.9849
16	0.0120	0.0071	0.0073	0.0076	0.9807	0.9853
18	0.0165	0.0066	0.0078	0.0076	0.9757	0.9858

De una comparación entre los valores experimentales y calculados con la ecuación de PRSV se puede apreciar lo siguiente: La concentración del hidrocarburo en la fase vapor presenta una gran diferencia entre los valores experimentales y calculados, estos valores tienen un porcentaje de error relativo de 127.1. La correlación de la concentración del metanol en la fase vapor presenta una menor diferencia entre los valores experimentales y calculados, estos valores tienen un porcentaje de error relativo de 16.0. La diferencia entre los valores experimentales y calculados del CO₂ es del mismo orden que la diferencia entre los valores experimentales y calculados del hidrocarburo, pero debido a que la concentración del CO₂ en la fase vapor es de mayor magnitud que los otros dos componentes, el porcentaje de error relativo es 0.6, el cual es menor que el porcentaje de error obtenido para los otros dos componentes.

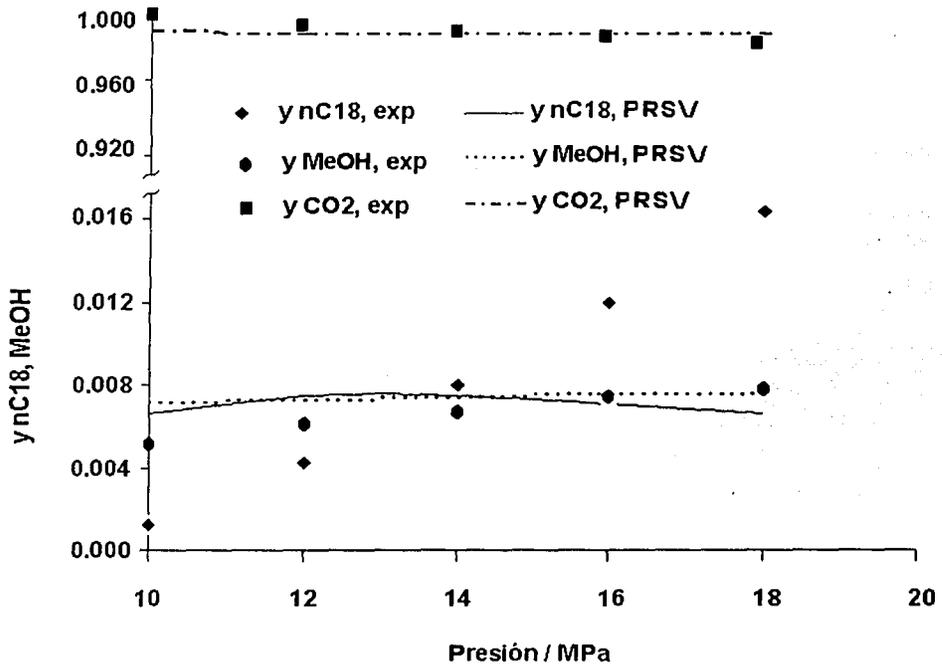


Figura 4.9 Fracción molar de n-octadecano (n-C18), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales y calculados con la ecuación de PRSV, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 4.82 % en fracción molar

En la Figura 4.9 es posible observar que la concentración del codisolvente y del disolvente, mediante la ecuación de PRSV, se puede correlacionar mejor que la concentración del hidrocarburo, estos valores corresponden a la fase vapor.

En la Tabla 4.18 se reportan los valores experimentales y los valores calculados con la ecuación de estado RKSM, a 310.15 K, para la fase vapor del sistema n-octadecano/4.82 % molar de metanol/CO₂. En la Figura 4.10 se muestra la fracción molar del n-octadecano, metanol y CO₂ en la fase vapor, los símbolos corresponden a los resultados experimentales y las líneas corresponden a los valores calculados con la ecuación de estado de RKSM.

Tabla 4.18 Fracción molar (y) de n-octadecano (n-C₁₈), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de RKSM, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 4.82 % en fracción molar.

P/MPa	y nC ₁₈		y MeOH		y CO ₂	
	exp	cal	exp	cal	exp	cal
10	0.0012	0.0071	0.0052	0.0066	0.9936	0.9862
12	0.0042	0.0088	0.0061	0.0070	0.9897	0.9842
14	0.0080	0.0092	0.0066	0.0071	0.9854	0.9837
16	0.0120	0.0089	0.0073	0.0072	0.9807	0.9839
18	0.0165	0.0084	0.0078	0.0072	0.9757	0.9844

Los valores del parámetro de interacción, k_{ij} , empleados para correlacionar los valores de concentración de la fase vapor son los siguientes: k_{12} de 0.01, k_{13} de 0.11, y k_{23} de 0.21. El primer parámetro tiene el mismo valor que el empleado en la ecuación de PRSV, mientras que los otros dos parámetros son de una magnitud mayor.

Al comparar los valores experimentales y los calculados con la ecuación de RKSM en la Figura 4.10, se observa una vez más que la mejor correlación de la concentración en la fase vapor se obtuvo para el metanol y el CO₂, mientras que para el hidrocarburo se obtuvieron grandes diferencias. El porcentaje de error relativo entre los valores experimentales y calculados del nC₁₈, metanol y CO₂ es de 138.2, 11.7 y 0.5, respectivamente.

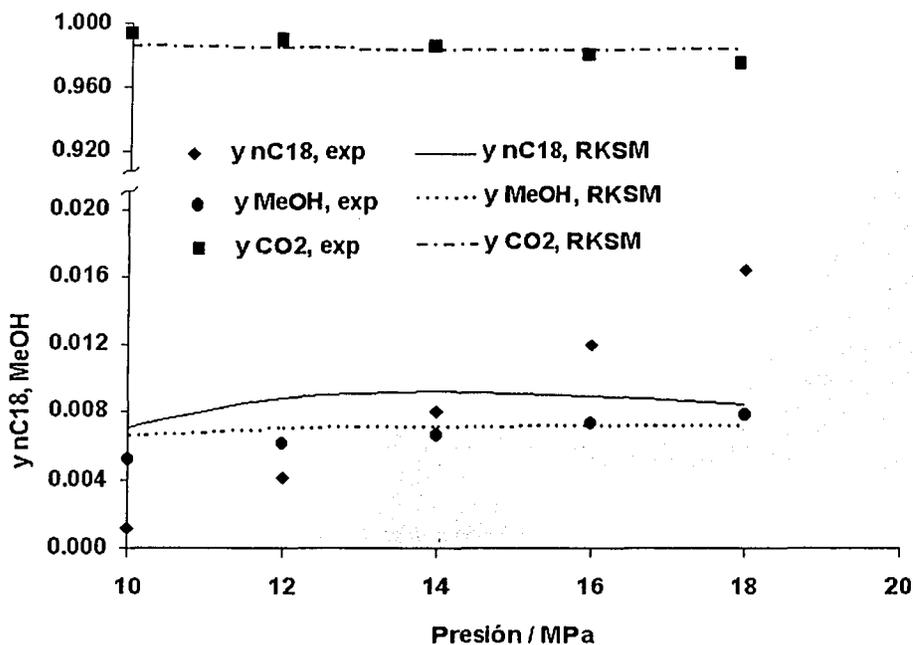


Figura 4.10 Fracción molar de n-octadecano (n-C18), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales y calculados con la ecuación de RKSM, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 4.82 % en fracción molar

De los resultados anteriores es posible establecer que mediante el empleo de ambas ecuaciones, PRSV y RKSM, se logró reproducir de manera aceptable la concentración del metanol en la fase vapor, ya que la diferencia promedio entre los valores experimentales y calculados fue de 0.0009 y 0.0007 en fracción molar, respectivamente. El comportamiento de la concentración del CO₂ en la fase vapor como función de la presión se logró reproducir de manera cualitativa con ambas ecuaciones, como puede observarse en las Figuras 4.9 y 4.10. Mientras que la concentración del hidrocarburo no se logró correlacionar con las ecuaciones de estado ya que presenta una diferencia promedio entre los valores experimentales y calculados con PRSV y RKSM de 0.0048 y 0.0046 en fracción molar, respectivamente.

7.46 % en fracción molar de metanol

La funcionalidad de la concentración de n-octadecano, metanol y CO₂ en la fase vapor, como función de la presión, a 310.15 K, con una concentración total de 7.46 % en fracción molar de metanol se correlacionó con las ecuaciones de estado de PRSV y RKSM.

Para la correlación de los valores experimentales mediante la ecuación de PRSV se utilizaron los siguientes valores del parámetro de interacción: k_{12} de 0.01, k_{13} de 0.10, y k_{23} de 0.18. Los parámetros k_{12} y k_{13} empleados para correlacionar los valores de concentración obtenidos al emplear 4.82 % en fracción molar de metanol y 7.46 % en fracción molar de metanol con la ecuación de PRSV son idénticos, mientras que el valor del parámetro k_{23} es de mayor magnitud para el caso en el que se observó una menor concentración del hidrocarburo en la fase vapor.

En la Tabla 4.19 se incluyen los valores experimentales y calculados de la concentración de n-octadecano, metanol y CO₂, en la fase vapor, a 310.15 K, en el intervalo de 10 a 18 MPa. Mediante la ecuación de PRSV se correlacionó la concentración de n-octadecano, metanol y CO₂, con un porcentaje de error relativo de 115.7, 9.0 y 0.6, respectivamente.

Tabla 4.19 Fracción molar (y) de n-octadecano (n-C₁₈), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de PRSV, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 7.46 % en fracción molar.

P/MPa	y nC ₁₈		y MeOH		y CO ₂	
	exp	cal	exp	cal	exp	cal
10	0.0013	0.0067	0.0066	0.0073	0.9921	0.9860
12	0.0051	0.0076	0.0071	0.0076	0.9878	0.9849
14	0.0093	0.0076	0.0077	0.0077	0.9830	0.9848
16	0.0135	0.0071	0.0082	0.0077	0.9783	0.9851
18	0.0183	0.0066	0.0095	0.0078	0.9722	0.9856

El comportamiento experimental y calculado de la concentración del hidrocarburo, codisolvente y disolvente en la fase vapor es muy semejante al reportado en la Figura 4.9, por lo que no se incluye la gráfica correspondiente. La diferencia promedio entre los valores experimentales y calculados de la concentración de n-octadecano, metanol y CO₂ es de 0.0055, 0.0007 y 0.0062 en fracción molar, respectivamente. Por lo que se puede establecer que se logró reproducir la funcionalidad de la concentración del metanol con la presión, en la fase vapor. La funcionalidad de la concentración del CO₂ se reprodujo de manera cualitativa, mientras que la del hidrocarburo no fue posible reproducirla.

Los valores experimentales y calculados con la ecuación de RKSM de la concentración de n-octadecano, metanol y CO₂, en la fase vapor, a 310.15 K, se incluyen en la Tabla 4.20. Para la correlación de los valores experimentales mediante la ecuación de RKSM se utilizaron los siguientes valores del parámetro de interacción: k_{12} de 0.01, k_{13} de 0.11, y k_{23} de 0.19. Los parámetros k_{12} y k_{13} empleados para correlacionar los valores de concentración obtenidos al emplear 4.82 % en fracción molar de metanol y 7.46 % en fracción molar de metanol con la ecuación de RKSM son idénticos, mientras que el valor del parámetro k_{23} es de mayor magnitud para el caso en el que se observó una menor concentración del hidrocarburo en la fase vapor.

La correlación de la concentración de n-octadecano, metanol y CO₂, en la fase vapor, mediante la ecuación de RKSM se logró con un porcentaje de error relativo de 124.6, 8.2 y 0.6, respectivamente.

El comportamiento experimental y calculado de la concentración del hidrocarburo, codisolvente y disolvente en la fase vapor es muy semejante al reportado en la Figura 4.10, por lo que no se incluye la gráfica correspondiente. La diferencia promedio entre los valores experimentales y calculados de la concentración de n-octadecano, metanol y CO₂ es de 0.0048, 0.0007 y 0.0055 en fracción molar, respectivamente.

De manera general se puede concluir que: Con ambas ecuaciones de estado, se logró correlacionar la concentración de metanol en la fase vapor, con una diferencia promedio cercana al error experimental. Se logró correlacionar de manera cualitativa la concentración de CO₂, mientras que no fue posible correlacionar la funcionalidad de la concentración del hidrocarburo.

Tabla 4.20 Fracción molar (y) de *n*-octadecano (*n*-C₁₈), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de **RKSM**, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 7.46 % en fracción molar.

P/MPa	y nC ₁₈		y MeOH		y CO ₂	
	exp	cal	exp	cal	exp	cal
10	0.0013	0.0073	0.0066	0.0069	0.9921	0.9859
12	0.0051	0.0089	0.0071	0.0073	0.9878	0.9839
14	0.0093	0.0093	0.0077	0.0074	0.9830	0.9833
16	0.0135	0.0090	0.0082	0.0075	0.9783	0.9835
18	0.0183	0.0085	0.0095	0.0075	0.9722	0.9840

4.8 Correlación de la concentración de *n*-eicosano, metanol y CO₂ en la fase vapor con ecuaciones de estado

Se correlacionaron los datos de solubilidad de *n*-eicosano en CO₂ supercrítico, en presencia de metanol a dos concentraciones diferentes, 5.23 y 7.43 % molar, mediante las ecuaciones de estado de PRSV y RKSM, empleando la regla de mezclado de van der Waals de un fluido, para encontrar las raíces de la ecuación de estado se utilizó el método de Newton-Raphson (Chapra and Canale, 1988).

5.23 % en fracción molar de metanol

En la Tabla 4.21 se reportan los valores experimentales y los valores calculados con la ecuación de estado de PRSV, en la Figura 4.11 se incluye una comparación entre los valores experimentales y calculados del sistema *n*-eicosano CO₂ en presencia de 5.23 % en fracción molar de metanol a 310.15 K.

Para el ajuste de los parámetros de interacción se empleó la función objetivo mostrada en la ecuación 4.38. El porcentaje de error relativo se calculó con:

$$\left(\frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}} \right) 100.$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.21 Fracción molar (y) de n-eicosano (n-C₂₀), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de PRSV, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 5.23 % en fracción molar.

P/MPa	y nC ₂₀		y MeOH		y CO ₂	
	Exp	cal	exp	cal	exp	cal
10	0.0011	0.0028	0.0022	0.0036	0.9967	0.9937
12	0.0022	0.0033	0.0028	0.0035	0.9950	0.9932
14	0.0033	0.0033	0.0032	0.0035	0.9935	0.9932
16	0.0044	0.0031	0.0036	0.0034	0.9920	0.9935
18	0.0055	0.0029	0.0038	0.0033	0.9907	0.9938

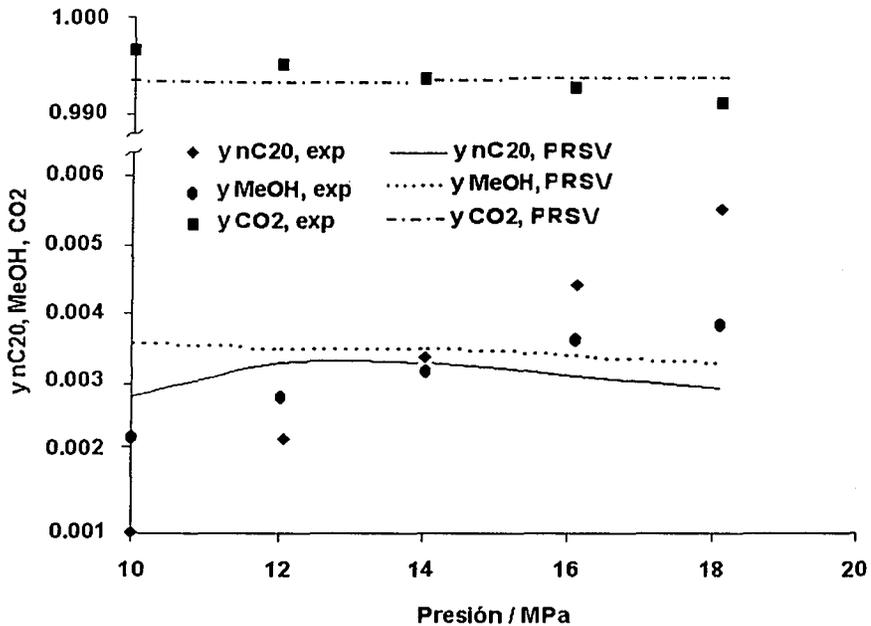


Figura 4.11 Fracción molar de n-eicosano (n-C₂₀), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales y calculados con la ecuación de PRSV, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 5.23 % en fracción molar

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los valores del parámetro de interacción, k_{ij} , empleados para correlacionar los valores de concentración de la fase vapor son los siguientes: k_{12} de 0.01, k_{13} de 0.10 y k_{23} de 0.41.

Al comparar los valores experimentales contra los datos obtenidos con la ecuación de PRSV se observa que la concentración del n-eicosano en la fase vapor tienen un porcentaje de error relativo promedio de 56.3, la concentración del metanol tiene un porcentaje de error relativo promedio de 23.3 y la concentración del CO₂ tiene un porcentaje de error relativo promedio de 0.2.

En la Tabla 4.22 se reportan los valores experimentales y los valores calculados con la ecuación de estado de RKSM, a 310.15 K, para la fase vapor del sistema n-eicosano / CO₂ en presencia de 5.23 % en fracción molar de metanol. En la Figura 4.12 se muestra la fracción molar del n-eicosano, metanol y CO₂ en la fase vapor, los símbolos corresponden a los resultados experimentales y las líneas corresponden a los valores calculados con la ecuación de estado de RKSM.

Tabla 4.22 Fracción molar (y) de n-eicosano (n-C₂₀), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de RKSM, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 5.23 % en fracción molar.

P/MPa	y nC ₂₀		y MeOH		y CO ₂	
	Exp	cal	exp	cal	exp	cal
10	0.0011	0.0030	0.0022	0.0034	0.9967	0.9936
12	0.0022	0.0038	0.0028	0.0035	0.9950	0.9927
14	0.0033	0.0040	0.0032	0.0035	0.9935	0.9925
16	0.0044	0.0039	0.0036	0.0034	0.9920	0.9927
18	0.0055	0.0037	0.0038	0.0033	0.9907	0.9930

Los valores del parámetro de interacción, k_{ij} , empleados para correlacionar los valores de concentración de la fase vapor son los siguientes: k_{12} de 0.01, k_{13} de 0.11, y k_{23} de 0.41. El primero y tercer parámetros tienen el mismo valor que el empleado en la ecuación de PRSV, mientras que el otro parámetro es de una magnitud mayor.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La correlación de la concentración de n-eicosano, metanol y CO₂, en la fase vapor, mediante la ecuación de RKSM se logró con un porcentaje de error relativo de 62.2, 21.5 y 0.2, respectivamente.

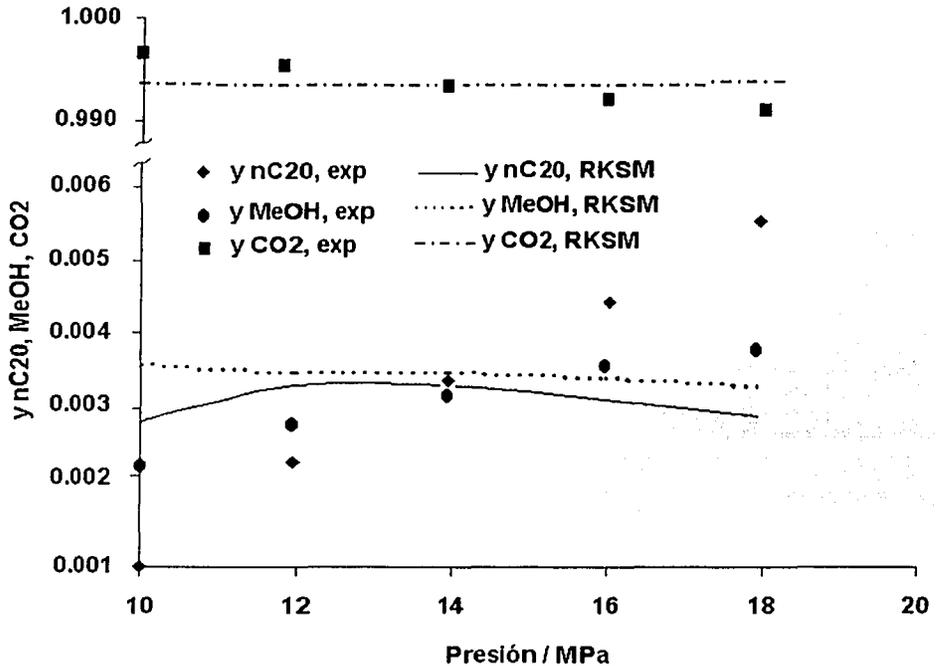


Figura 4.12 Fracción molar de n-eicosano (n-C20), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales y calculados con la ecuación de RKSM, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 5.23 % en fracción molar

7.43 % en fracción molar de metanol

En la Tabla 4.23 se reportan los valores experimentales y calculados con la ecuación de estado de PRSV del sistema n-eicosano CO₂ en presencia de 7.43 % en fracción molar de metanol a 310.15 K.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para la correlación de los valores experimentales mediante la ecuación de PRSV se utilizaron los siguientes valores del parámetro de interacción: k_{12} de 0.01, k_{13} de 0.10, y k_{23} de 0.35. Los parámetros k_{12} y k_{13} empleados para correlacionar los valores de concentración obtenidos al emplear 5.23 % en fracción molar de metanol y 7.43 % en fracción molar de metanol con la ecuación de PRSV son idénticos, mientras que el valor del parámetro k_{23} es de mayor magnitud para el caso en el que se observó una menor concentración del hidrocarburo en la fase vapor.

Tabla 4.23 Fracción molar (y) de n-eicosano (n-C₂₀), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de PRSV, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 7.43 % en fracción molar.

P/MPa	y nC ₂₀		y MeOH		y CO ₂	
	Exp	cal	exp	cal	exp	cal
10	0.0018	0.0029	0.0032	0.0044	0.9950	0.9927
12	0.0033	0.0035	0.0038	0.0044	0.9929	0.9921
14	0.0044	0.0035	0.0043	0.0044	0.9913	0.9921
16	0.0057	0.0033	0.0048	0.0044	0.9895	0.9923
18	0.0070	0.0030	0.0054	0.0043	0.9876	0.9926

Mediante la ecuación de PRSV se correlacionó la concentración de n-eicosano, metanol y CO₂, con un porcentaje de error relativo de 37.4, 16.9 y 0.2, respectivamente.

El comportamiento experimental y calculado de la concentración del hidrocarburo, codisolvente y disolvente en la fase vapor es muy semejante al reportado en la Figura 4.11, por lo que no se incluye la gráfica correspondiente. La diferencia promedio entre los valores experimentales y calculados de la concentración de n-octadecano, metanol y CO₂ es de 0.0017, 0.0007 y 0.0023 en fracción molar, respectivamente.

Los valores experimentales y calculados con la ecuación de RKSM de la concentración de n-eicosano, metanol y CO₂, en la fase vapor, a 310.15 K, se incluyen en la Tabla 4.24. Para la correlación de los valores experimentales mediante la ecuación de RKSM se utilizaron los siguientes valores del parámetro

de interacción: k_{12} de 0.01, k_{13} de 0.11, y k_{23} de 0.35. Los parámetros k_{12} y k_{13} empleados para correlacionar los valores de concentración obtenidos al emplear 5.23 % en fracción molar de metanol y 7.43 % en fracción molar de metanol con la ecuación de RKSM son idénticos, mientras que el valor del parámetro k_{23} es de mayor magnitud para el caso en el que se observó una menor concentración del hidrocarburo en la fase vapor.

Tabla 4.24 Fracción molar (y) de n-eicosano (n-C₂₀), metanol (MeOH) y bióxido de carbono (CO₂) en la fase vapor, valores experimentales (exp) y calculados (cal) con la ecuación de RKSM, a 310.15 K. La concentración total de metanol es de 7.43 % en fracción molar.

P/MPa	y nC ₂₀		y MeOH		y CO ₂	
	Exp	cal	exp	cal	exp	cal
10	0.0018	0.0031	0.0032	0.0042	0.9950	0.9927
12	0.0033	0.0040	0.0038	0.0043	0.9929	0.9916
14	0.0044	0.0043	0.0043	0.0044	0.9913	0.9914
16	0.0057	0.0042	0.0048	0.0043	0.9895	0.9915
18	0.0070	0.0039	0.0054	0.0043	0.9876	0.9918

La correlación de la concentración de n-eicosano, metanol y CO₂, en la fase vapor, mediante la ecuación de RKSM se logró con un porcentaje de error relativo de 33.3, 15.5 y 0.2, respectivamente.

El comportamiento experimental y calculado de la concentración del hidrocarburo, codisolvente y disolvente en la fase vapor es muy semejante al reportado en la Figura 4.12, por lo que no se incluye la gráfica correspondiente. La diferencia promedio entre los valores experimentales y calculados de la concentración de n-eicosano, metanol y CO₂ es de 0.0013, 0.0006 y 0.0020 en fracción molar, respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Logros y Aportaciones

En este proyecto de investigación **se logró construir un aparato y desarrollar una metodología** para el estudio de la solubilidad de hidrocarburos en disolventes supercríticos, esto es, para la determinación de la concentración del soluto en el disolvente supercrítico en la fase vapor, en un amplio intervalo de presión y temperatura, lo que representa un logro importante para la investigación en México. Este aparato está diseñado de tal manera que puede ser modificado fácilmente con el fin de realizar otros estudios relacionados con disolventes supercríticos. Lo que permite generar tecnología propia y evita el uso de tecnología extranjera, la cual es evidentemente más costosa y en algunos casos menos flexible ya que es desarrollada para casos específicos.

Se logró diseñar y construir celdas de alta presión con un sistema de sellado que permite el empleo de teflón, estas celdas soportan una presión interna de 20 MPa.

Se logró estudiar un amplio intervalo de presión y temperatura donde es posible que interactuen entre sí moléculas de mezclas altamente asimétricas como lo es el caso de un disolvente como el CO_2 y moléculas de cadena larga como los hidrocarburos estudiados en este trabajo.

Se logró determinar experimentalmente la solubilidad de hidrocarburos de alta masa molecular en CO_2 supercrítico en un amplio intervalo de presión y temperatura. La calidad del equipo experimental y de la metodología para la obtención de la solubilidad de hidrocarburos en disolventes supercríticos así como la calidad de los resultados obtenidos en este proyecto está respaldada por la publicación de éstos en congresos nacionales e internacionales de reconocido prestigio, así como por su publicación en revistas de circulación internacional con arbitraje.

Se logró incrementar la solubilidad de los hidrocarburos en CO_2 supercrítico mediante el empleo de un codisolvente. También fue posible establecer cualitativamente que las interacciones moleculares disolvente/hidrocarburo son directamente proporcionales a la concentración del codisolvente.

Se logró correlacionar la solubilidad de los hidrocarburos estudiados en el disolvente supercrítico mediante el empleo de dos ecuaciones de estado y mediante una ecuación empírica.

Se logró explicar cualitativamente el comportamiento de la solubilidad del hidrocarburo en CO₂ y el efecto del codisolvente a través de las interacciones moleculares presentes en las mezclas.

Se está contribuyendo al incremento de la propiedad intelectual de México, ya que se está tramitando la patente del equipo y metodología experimental desarrollados en este proyecto de investigación.

Se está contribuyendo con una serie de resultados originales de solubilidad de hidrocarburos en disolventes supercríticos en un amplio intervalo de presión y temperatura. Con estos resultados obtenidos en este proyecto se está contribuyendo al entendimiento del comportamiento de mezclas del tipo hidrocarburo/disolvente supercrítico.

Como resultado directo de las actividades realizadas durante este proyecto de investigación **se ha dado origen a una nueva línea de investigación en México.** Esta línea de investigación permitirá llevar a cabo estudios enfocados a resolver problemas de México, concretamente de la industria petrolera nacional. De hecho, con el equipo y la metodología desarrollados en este trabajo se está llevando a cabo un proyecto enfocado a la separación de hidrocarburos del residuo de los fondos de tanques de almacenamiento de crudo del Sistema Nacional de Refinerías de PEMEX-Refinación y de la Terminal Marítima Dos Bocas de Villahermosa, Tabasco. Al momento de la impresión de esta tesis se ha logrado establecer las condiciones de presión, temperatura, flujo del disolvente y tipo del disolvente necesarios para la recuperación de hidrocarburos de una muestra de residuos de un tanque de almacenamiento de crudo de la refinería de Salina Cruz, Oaxaca.

Con el trabajo desarrollado en este proyecto de investigación **se está aportando información básica**, la cual permitirá el escalamiento de este proceso, primero a nivel planta piloto y posteriormente a escala industrial. Por lo que la información aquí obtenida **es parte primordial para el desarrollo de tecnología propia.**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Debido a la experiencia obtenida en este proyecto de investigación **ha sido posible colaborar con otros grupos de investigadores** para llevar a cabo estudios relacionados con disolventes supercríticos. Un proyecto, del Área de Catalizadores del Programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo, está relacionado con la obtención de un catalizador. El secado del catalizador se llevó a cabo con un disolvente supercrítico con lo que fue posible obtener una mayor área superficial del catalizador que el área obtenida por los métodos tradicionales. El otro proyecto del Laboratorio de Ingeniería Térmica e Hidráulica Aplicada de la ESIME del Instituto Politécnico Nacional, está relacionado con la regeneración de un aceite automotor usado, mediante el empleo de disolventes supercríticos, el aceite regenerado se obtuvo con bajo contenido de metales presentes en la muestra original. Los resultados de los sistemas representativos de aceites lubricantes han sido presentados en diferentes foros tanto nacionales como internacionales (Eustaquio-Rincón et al., 2002; Eustaquio-Rincón and Trejo 2002; Eustaquio-Rincón et al., 2003; Paz-Menéndez et al., 2003).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Conclusiones y Recomendaciones

Los objetivos principales de este trabajo de investigación se han cumplido de manera satisfactoria, ya que se logró obtener información experimental de la solubilidad de hidrocarburos de alta masa molecular en CO_2 supercrítico y se logró correlacionar los resultados experimentales mediante el empleo de dos ecuaciones de estado y de una ecuación empírica.

Para realizar el estudio experimental de este proyecto se diseñó y construyó un aparato y se desarrolló una metodología que permiten realizar estudios de extracción supercrítica a presión y temperatura máximas de 20 MPa y 423 K. Este aparato tiene la ventaja de ser altamente versátil, ya que es relativamente fácil adaptarlo a otro tipo de estudios, además se puede reproducir a bajo costo, comparado con equipo comercial disponible.

La solubilidad del n-octadecano o n-eicosano en CO_2 supercrítico se incrementa con el aumento de presión y disminuye con el aumento de temperatura. Excepto en el intervalo de 310 a 313 K, para n-octadecano + CO_2 , donde se observó un incremento de la solubilidad con el aumento de temperatura. La precisión de los datos experimentales en promedio es de ± 0.0002 en fracción molar.

La solubilidad de n-octadecano y n-eicosano en CO_2 supercrítico, es mayor a condiciones de temperatura cerca del punto crítico del CO_2 . Esta solubilidad está relacionada principalmente con la densidad del disolvente, y por lo tanto, es esta región donde existe una mayor interacción molecular disolvente/soluto.

La solubilidad de n-octadecano en CO_2 supercrítico es mayor a 20 MPa y 313.15 K. Mientras que la solubilidad de n-eicosano en CO_2 supercrítico es mayor a 20 MPa y 310.15 K.

El metanol es un codisolvente que mejora la solubilidad de los hidrocarburos estudiados en CO_2 . El efecto del codisolvente sobre la solubilidad de los hidrocarburos es mucho mayor al efecto obtenido a través de cambios de presión o temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con el fin de correlacionar los datos de solubilidad de hidrocarburos de alta masa molecular con CO₂ supercrítico se hizo uso de dos ecuaciones de estado, Peng-Robinson-Stryjek-Vera y Redlich-Kwong-Soave-Mathias, así como de la regla de mezclado de van der Waals de dos parámetros y de una regla combinatorial que utiliza un parámetro de interacción. Con ambas ecuaciones fue posible correlacionar los datos experimentales de manera aceptable. La menor diferencia entre los resultados experimentales y calculados se obtuvo con la segunda ecuación.

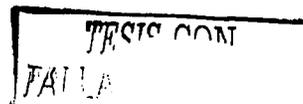
También se empleó una ecuación que involucra datos de la densidad del CO₂ y tres parámetros ajustables para correlacionar los datos de solubilidad experimentales. Las diferencias entre los valores experimentales y calculados están dentro del error experimental de ± 0.0002 en fracción molar.

Mediante el desarrollo de este proyecto de investigación se está contribuyendo a generar información básica sobre la solubilidad de mezclas hidrocarburo/disolvente supercrítico, lo que permitirá tener bases sólidas para el desarrollo de tecnología propia, lo cual es muy importante porque se disminuye la dependencia de México de la tecnología extranjera.

Como un resultado adicional de este proyecto de investigación se han generado varias propuestas de aplicación de disolventes supercríticos tanto para la recuperación de hidrocarburos valiosos presentes en diferentes corrientes de una refinería como para la regeneración de recortes, suelos y lodos contaminados con hidrocarburos. Una de estas propuestas ha sido aprobada por el Comité de Innovación, Investigación y Soluciones del Instituto Mexicano del Petróleo y actualmente se estudia la extracción de hidrocarburos pesados de residuos de tanques de almacenamiento de crudo.

Asimismo, con el equipo y metodología desarrollados en este proyecto se han llevado a cabo estudios sobre el secado de materiales catalíticos. El área superficial de los catalizadores obtenidos mediante extracción supercrítica fue mucho mayor al área obtenida por técnicas tradicionales.

Adicionalmente, se lleva a cabo un estudio de regeneración de aceite automotriz usado mediante el empleo de un disolvente supercrítico. Al aceite regenerado se le eliminó la mayor parte de los metales, producto del desgaste del motor y de ciertos aditivos que se incorporan al aceite base.



Basándose en los resultados obtenidos en este proyecto de investigación se recomienda el empleo de la técnica de extracción supercrítica para la separación de hidrocarburos de alta masa molecular.

Debido a que el comportamiento de la solubilidad de hidrocarburos de alta masa molecular en disolventes supercríticos no presenta una regularidad, se recomienda el estudio experimental de este tipo de sistemas. La predicción de esta solubilidad, ya sea con ecuaciones de estado o con otro tipo de ecuaciones debe ser analizada meticulosamente, debido al comportamiento irregular antes mencionado.

Con el fin de establecer las condiciones óptimas para la separación de hidrocarburos de alta masa molecular se recomienda tomar en cuenta lo siguiente: presión, temperatura, tipo de disolvente y codisolvente.

BIBLIOGRAFÍA

- Abbott, A.P., Corr, S., Durling, N.E., and Hope, E.G. 2002. Solubility of substituted aromatic hydrocarbons in supercritical difluoromethane. *J. Chem. Eng. Data*, 47:900-905.
- Adachi, Y. And Lu, B.C.Y. 1983. Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. *Fluid Phase Equilibria*, 14: 147-156.
- Adams, J.E. and Siavosh-Haghighi, A. 2002. Rotational Relaxation in Supercritical CO₂. *J. Phys. Chem. B*. 106: 7973-7980.
- Angus, S., Armstrong, B., and M. de Reuck, K. 1976. Carbon dioxide international thermodynamic tables of the fluid state. Volume 3. Pergamon Press, New York, U.S.A.
- Anitescu, G., and Tavlarides, L.L. 1997a. Solubilities of solids in supercritical fluids II. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) + CO₂ + Cosolvent. *J. Supercritical Fluids*, 11: 37-51.
- Anitescu, G., and Tavlarides, L.L. 1997b. Solubilities of solids in supercritical fluids – I. New quasistatic experimental method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) + pure fluids. *J. Supercritical Fluids*, 10:175-189.
- Araujo, M.E., Machado, N.T., and Meireles, M.A.A. 2001. Modeling the phase equilibrium of soybean oil deodorizer distillates + supercritical carbon dioxide using the Peng-Robinson EOS. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40: 1239-1243.
- Balbuena, P., Campanella, E., Gribaudo, L. 1991. Supercritical phase behaviour: Description of the solubility of binary solid mixtures in a supercritical solvent with lattice gas model. *Fluid Phase Equilibria*, 62: 225-238.
- Bartle, K.D., Clifford, A.A., Jafar, S.A., and Shilstone, G.F. 1991. Solubilities of solids and liquids of low volatility in supercritical carbon dioxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20: 713-756.
- Behrens, P.J. and Sndler, S.I. 1983. Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide – 1-butene system at 37.7 and 45.0 °C. *J. Chem. Eng. Data* 28: 52-56.
- Benner Jr., B.A. 1998. Sumarizing the effectiveness of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from natural matrix environmental samples. *Anal. Chem.* 70: 4594-4601.

- Benvenuti, F. and Gironi, F. 2001. High-Pressure Equilibrium Data in Systems Containing Supercritical Carbon Dioxide, Limonene, and Citral. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 795-799.
- Berna, A., Cháfer, A., and Montón, J.B. 2000. Solubilities of essential oil components of orange in supercritical carbon dioxide. *J. Chemical and Engineering Data*, 45: 724-727
- Birk, J.P. 2003. General chemistry. , http://www.public.asu.edu/~jpbirk/CHM-113_BLB/Chpt11/sld013.htm
- Boston, J.F. and Mathias, P.M. 1980. Phase equilibria in a third-generation process simulator. Presented at 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries, Berlin (West).
- Brewer, W.E., Galipo, R.C., Sellers, K.W., Morgan, S.L. 2001. Analysis of cocaine, benzoylecgonine, codeine, and morphine in hair by supercritical fluid extraction with carbon dioxide modified with methanol. *Anal. Chem.* 73: 2371-2376.
- Brignole, E.A. 1986. Supercritical fluid extraction. *Fluid Phase Equilibria*, 29, 133-144.
- Brown, K. 2002. ROSE Residuum oil supercritical extraction. <http://www.mwkl.co.uk/pdf/ROSE.pdf>.
- Bruno, T.J. and Ely, J.F. 1991. Supercritical fluid technology: Reviews in modern theory and applications. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Bulgarevich, D.S., Sako, T., Sugeta, T., Otake, K., Takebayashi, Y., Kamizawa, C., Horikawa, Y., Kato, M. 2002. The role of general and hydrogen-bonding interactions in the solvation process of organic compounds by supercritical CO₂/n-alcohol mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41:
- Byun, H.S., Kim, K., and McHugh, M.A. 2000. Phase behavior and modeling of supercritical carbon dioxide-organic acid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39: 4580-4587.
- Cocero, M.J. and Ferrero, S. 2002. Crystallization of β -carotene by a GAS process in batch. Effect of operating conditions. *J. Supercritical Fluids.* 22: 237-245
- Corazza, M.L., Filho, L.C., Antunes, O.A.C., and Dariva, C. 2003. High pressure phase equilibria of the related substances in the limonene oxidation in supercritical CO₂. *J. Chem. Eng. Data*, ASAP Article.

- Cygnarowicz, M.L., Maxwell, R.J., and Seider, W.D. 1990. Equilibrium solubilities of β -carotene in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 59: 57-71.
- Chapman, W.C., Gubbins, K.E., Jackson, G., Radosz, M. 1990. New reference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29: 1709-1721.
- Chapra, S.C. and Canale, R.P. 1988. Métodos numéricos para ingenieros con aplicaciones en computadoras personales. McGraw-Hill, Inc., U.S.A.
- Charoensombut-Amon, T., Martin, R.J., and Kobayashi, R. 1986. Application of a generalized multiproperty apparatus to measure phase equilibrium and vapor phase densities of supercritical carbon dioxide in n-hexadecane systems up to 26 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 31: 89-104.
- Chen, H.I., Chang, H.Y., Huang, E.T.S., Huang, T.C. 2000. A new phase behavior apparatus for supercritical fluid extraction study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39: 4849-4852.
- Chiu K.L., Cheng, Y.C., Chen, J.H., Chang, C.J., and Yang, P.W. 2002. Supercritical fluids extraction of Ginkgo ginkgolides and flavonoids. *J. Supercritical Fluids*, 24: 77-87.
- Chordia, L. and Martinez, J.L. 2002. What's So Hot About Supercritical Fluids? <http://www.thartech.com/news/pressrelease/pdffiles/whatsohotsft.pdf>
- Chou, G.F., Forbert, R.R., and Prausnitz, J.M. 1990. High-pressure vapor-liquid equilibria for CO₂/n-decane, CO₂/tetralin, and CO₂/n-decane/tetralin at 71.1 and 104.4 °C. *J. Chem. Eng. Data.* 35: 26-29.
- Chrastil J. 1982. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *Phys. Chem.* 86: 3016-3021.
- Chylinski, K. and Gregorowicz, J. 1998. Solubilities of 1-propanol and 1,2-propanediol in supercritical carbon dioxide. New analytical procedure and measurements. *Fluid Phase Equilibria*, 143: 163-172.
- Debenedetti, P.G., Tom, J.W., Yeo, S.D., and Lim, G.B. 1993. Applications of supercritical fluids for the production of sustained delivery devices. *J. Controlled Release*, 24: 27-44.
- Deiters U.K. and Schneider, G.M. 1986. High pressure phase equilibria: Experimental methods. *Fluid Phase Equilibria*, 29: 145-160.

- Dimitrijevic, N.M., Takahashi, K., Bartels, D.M., Jonah, C.D. 2001. Pulse radiolysis studies of solvated electrons in supercritical ethane with methanol as cosolvent. *J. Phys. Chem A*. 105: 7236-7240.
- Dobbs, J.M., Wong, J.M., and Johnston, K.P. 1986. Nonpolar co-solvents for solubility enhancement in supercritical fluid carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 31: 303-308.
- Eckert, C.A., Ziger, D.H., Johnston, K.P., and Kim, S. 1997. *J. Phys. Chem.* 90:2738-
- Eisenbach, W., Gottsch, P.J., Niemann, K. and Zosel, K. 1983. Extraction with supercritical gases: The first twenty years. *Fluid Phase Equilibria*. 10: 315-318.
- Enick, R., Holder, G.D., Morsi, B.I. 1985. Critical and three phase behavior in the carbon dioxide/tridecane system. *Fluid Phase Equilibria*. 22: 209-224.
- Eustaquio-Rincón, R., Rebolledo Libreros, M.E. y Trejo, A. 2001. Aparato y metodología para la determinación de la capacidad de extracción con disolventes a condiciones supercríticas. No de Exp. ante Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial 5865, Solicitud de registro PA/a/2001.
- Eustaquio-Rincón, R., Rebolledo Libreros, M.E. y Trejo, A. 2001b. Aparato y metodología para la determinación de la capacidad de extracción con disolventes a condiciones supercríticas. No de Exp. ante Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial 5865, Solicitud de registro PA/a/2001.
- Eustaquio-Rincón, R. And Trejo, A. 2001a. Solubility of n-octadecane in supercritical carbon dioxide at 310, 313, 333 and 353 K, in the range 10 – 20 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 185: 231-239.
- Eustaquio-Rincón, R. and Trejo, A. 2001a. Solubility of n-octadecane in supercritical carbon dioxide at 310, 313, 333 and 353 K, in the range 10 – 20 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 185: 231-239.
- Eustaquio-Rincón, R. and Trejo, A. 2002. High-pressure experimental studies and correlation of extraction of solids with a supercritical solvent. 5th International Symposium of the ESQIE. Instituto Politécnico Nacional – ESQIE. México D.F. sin número de página, memorias en C.D.
- Eustaquio-Rincón, R. and Trejo, A. 2003. Solubility of n-eicosane in supercritical carbon dioxide up to 20 MPa, in the range 310 – 353 K. *J. Supercritical Fluids*. Enviado para su publicación.

- Eustaquio-Rincón, R. and Trejo, A. 2003a. Solubility of n-eicosane in supercritical carbon dioxide up to 20 MPa, in the range 310 – 353 K. *J. Supercritical Fluids*. Enviado para su publicación.
- Eustaquio-Rincón, R. And Trejo, A. 2003b. Solubility of n-eicosane in supercritical CO₂. Experimental data and correlation with two EOS and empirical equation. Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties. Boulder, CO, USA. Sin número de página, memorias en C.D.
- Eustaquio-Rincón, R. Paz Menéndez, A.F. y Trejo, A. 2002 Solubilidad de n-octacosano en etano supercrítico, a (308 y 323) K. XVII Congreso Nacional de Termodinámica. Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco. Pag: 392-401.
- Eustaquio-Rincón, R. y Trejo, A. 2000. An apparatus for the investigation of the solubility of n-octadecane in supercritical carbon dioxide at 310, 313, 333, and 353 K, in the range 10-20 MPa. Fourteenth Symposium on Thermophysical Properties. Boulder, CO USA. Sin número de página, memorias en C.D.
- Eustaquio-Rincón, R. y Trejo, A. 2001b. Solubilidad de hidrocarburos pesados en CO₂ supercrítico. XVI Congreso Nacional de Termodinámica. Universidad de Colima. Pag. 309-318.
- Eustaquio-Rincón, R., Rebolledo Libreros, M.E. y Trejo, A. 1999a. Diseño, construcción y prueba de un equipo para estudios de extracción supercrítica. XIV Coloquio Nacional de Termodinámica, Universidad Autónoma de Puebla. Pag. 250 – 257.
- Eustaquio-Rincón, R., Paz Menéndez, A.F. and Trejo, A. 2003. Solubility of low volatile hydrocarbons in supercritical ethane. Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties. Boulder, CO, USA. Sin número de página, memorias en C.D.
- Fat'hi, M.R., Yamini, Y., Shargi, H., and Shamsipur, M. 1998. Solubilities of some 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone derivatives in supercritical carbon dioxide. *J. Chem Eng. Data*. 43: 400-402.
- Fenghour, A., Wakeham, W.A., and Vesovic, V. 1998. The viscosity of carbon dioxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 27: 31-44.
- Figuier, P., Hom, J.F., Laugier, S., Renon, H., Richon, D., and Szwark, H. 1980. Vapor-liquid equilibria up to 40,000 kPa and 400 °C: a new static method. *AIChE J.*, 26:872-875.
- Fontalba, F., Richon, D. and Renon, H., 1982. New apparatus to measure vapor-liquid equilibrium and volumetric properties up to 45 MPa and 160 °C by the

- static method using a variable volume cell without sampling. *C.R. Acad. Sci. Ser. II*, 295: 153-156.
- Fornari, R.E., Alessi, P., Kikic, Y. 1990. High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987). *Fluid Phase Equilibria*, 57: 1-33.
- Foster, N.R., Singh, H., Yun, S.L.J., Tomasko, D.L., and Macnaughton, S.J. 1993. Polar and Nonpolar Cosolvent Effects on the Solubility of Cholesterol in Supercritical Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32: 2849-
- Friedrich, J.P., List, G.R., and Heakin, A.J. 1982. *J. American Chem. Soc.* 59, 288-292.
- Fulton, J.L., Yee, G.G., Smith, R.D. 1991. *J. Am. Chem. Soc.* 113: 8327-.
- Gallagher, P.M., Coffey, M.P., Krukonis, S. V.J., and Klasutis N. 1989. Gas antisolvent recrystallization: new process to recrystallize compounds insoluble in supercritical fluids. *ACS Symp. Ser.* 406: 334-354.
- Garber, J.D. and Ziegler, W.T. 1979. Gas-liquid equilibrium for the helium-ethylene and helium-propylene systems below 260 K and 120 atm. *J. Chem. Eng. Data* 24: 330-338.
- Gasem, K.A.M., Dickson, K.B., Dulcamara, P.B., Nagarajan, N., Robinson Jr., R.L. 1989. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for CO₂ + hydrocarbon systems. 5. CO₂ + n-tetradecane. *J. Chem. Eng. Data*, 34: 191-195.
- Goodwin, R.D., Roder, H.H., Straty, G.C. 1976. Thermophysical properties of ethane from 90 to 600 K at pressures to 700 bar. U.S. *Department of Commerce / National Bureau of Standards*. Boulder Colorado, U.S.A.
- Gopalakrishnan, N. and Narayanan, C.S. 1991. Supercritical carbon dioxide extraction of cardamom. *J. Agric. Food Chem.* 39: 1976-1978.
- Graboski, M.S. and Daubert, T.E. 1978. A modified soave equation of state for phase equilibrium calculations. 2. Systems containing CO₂, H₂S, N₂, and CO. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 17: 448-454.
- Gregorowicz, J., and de Loos T.W. 2001. Prediction of liquid-liquid-vapor equilibria in asymmetric hydrocarbon mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40: 444-451.

- Guan, B., Han, B., Yan, H. 1998. Effect of acetic acid + acetonitrile and ethanol + acetonitrile mixed cosolvents on the solubility of stearic acid in supercritical CO₂. *Fluid Phase Equilibria*, 149:277-286.
- Guiliano, M., Boukir, A., Doumenq, P., Mille, G. 2000. Supercritical fluid extraction of Bal 150 crude oil asphaltenes. *Energy fuels* 14: 89-94.
- Hansen, B.N., Harvey, A.H., Coelho, J.A.P., Palavra, M.F., and Bruno, T.J. 2001. Solubility of capsaicin and β -carotene in supercritical carbon dioxide and in halocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 1054-1058.
- Hill, T.L. 1960. An introduction to statistical thermodynamics. Reading, Mass: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Holroyd, R.A., Nishikawa, M., Itoh, K. 1999. Thermodynamics of electron attachment to pyrimidine and styrene in supercritical ethane. *J. Phys. Chem. B*, 103: 9205-9210.
- Holroyd, R.A., Nishikawa, M., Itoh, K. 2000. Solvent clustering around pyrazine ions in the high-compressibility region of supercritical ethane. *J. Phys. Chem. B*, 106: 11585-11590.
- Holroyd, R.A., Wishart, J.F., Nishikawa, M., and Itoh, K. 2003. Reactions of charged species in supercritical xenon as studied by pulse radiolysis. *J. Phys. Chem. B*, ASAP Article.
- Hottovy, J.D., Kohn, J.P., and Lucks, K.D. 1981. Partial miscibility behavior of the methane-ethane-n-octane system. *J. Chem. Eng. Data*, 26: 135-137.
- Huang, C.C., Tang, M., Tao, W.H., and Chen, Y.P. 2001. Calculation of the solid solubilities in supercritical carbon dioxide using a modified mixing model. *Fluid Phase Equilibria*. 179: 67-84.
- Huang, S.S.S., Leu, A.D., Ng, H.J., and Robinson, D.B. 1985. The phase behaviour of two mixtures of methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and water. *Fluid Phase Equilibria*, 19.
- Inomata, H., Arai, K. And Saito, S., 1986. Measurement of vapor-liquid equilibria at elevated temperatures and pressures using a flow type apparatus. *Fluid Phase Equilibria*, 29: 225-232.
- Inomata, H., Arai, K. And Saito, S., 1987. Vapor-liquid equilibria for CO₂/hydrocarbon mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 36: 107-119.

- Itoh, K., Holroyd, R.A., and Nichikawa, M. 2001. Ion mobilities in supercritical ethane, xenon, and carbon dioxide. *J. Phys. Chem. A*, 105: 703-709.
- Iwai, Y.I., Uchida, H., Arai, Y., Mori, Y. 1998. Monte Carlo simulation of solubilities of naphthalene, phenanthrene, and anthracene in supercritical fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 144: 233-244.
- Jennings, D.W. and Schucker, R.C. 1996. Comparison of high pressure vapor-liquid equilibria of mixtures of CO₂ or propane with nonane and C₉ alkylbenzenes. *J. Chemical Engineering Data*. 41: 831-838.
- Jockers, R. and Schneider, G.M., 1978. Fluid mixtures at high pressures-fluid phase equilibria in the systems fluorobenzene-water. 1,4-difluorobenzene-water and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene -decahydronaphthalene(trans) -water up to 360 Mpa. *Ver. Bunsenges. Ohys. Chem.*, 82: 576-582.
- Johnston, K.P. and Eckert, C.A., 1981. An analytical Carnahan-Starling-van der Waals model for solubility of hydrocarbon solids in supercritical fluids, *AIChE J.*, 27: 773-779.
- Johnston, K.P., Ziger, D.H., Eckert, C.A. 1982. Solubilities of hydrocarbon solids in supercritical fluids. The augmented van der Waals treatment. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 21: 191-197.
- Kaira, H.K., Kubota, H., Robinson, D.B., and Ng, H-J. 1978. Equilibrium phase properties of the carbon dioxide-n-heptane system. *J. Chem. Eng. Data* 23: 317-321.
- Kajimoto, O. 1999. Solvation in supercritical fluids: Its effects on energy transfer and chemical reactions. *Chem. Rev.* 99: 355-3898.
- Kalaga, A. and Trebble, M. 1999. Density changes in supercritical solvent + hydrocarbon solute binary mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 44:1063-1066.
- Kalra, H., Chung, S.Y., and Chen, C.J. 1987. Phase equilibrium data for supercritical extraction of lemon flavors and palm oils with carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 36: 263-278.
- Karami, A.R., Yamini, Y., Ghiasvand, A.R., Sharghi, H., and Shamsipur, M. 2001. Solubilities of some 9-anthrone derivatives in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 1371-1374.
- Kauffman, J.F. 2001. Quadrupolar solvent effects on solvation and reactivity of solutes dissolved in supercritical CO₂. *J. Phys. Chem. A*, 105: 3433-3442.

- Khajepour, M. and Kauffman, J.F. 2000. Emission peak shifts of a dipolar solute dissolved in nondipolar solvents: A quantitative measure of quadrupole-dipole interactions in supercritical CO₂. *J. Phys. Chem. A*, 104: 9512-9517.
- Kim, C.H., Vimalchand, P., and Donohue, M.D. 1986. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide with benzene, toluene and p-xylene. *Fluid Phase Equilibria* 31: 299-311.
- King, M.B., Kassim, K. and Bott, T.R., 1983. Mass transfer into near critical extractants. *Fluid Phase Equilibria*, 10: 249-260.
- King, M.B., Kassim, K., Bott, T.R., Sheldom, J.R., and Mahmud, R.S. 1984. Prediction of mutual solubilities of heavy components with super-critical and slightly sub-critical solvents: The role of equations of state and one applications of a simple expanded lattice model at subcritical temperatures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88:812-820.
- Kiselev, S.B. and Ely, J.F. 1999. Crossover SAFT equation of state: Application for normal alkanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38: 4993-5004.
- Krüber, H. and Teipel, U. 2002. Materials processing with supercritical antisolvent precipitation: process parameters and morphology of tartaric acid. *J. Supercritical Fluids*, 22: 229-235.
- Kubic, W.L. Jr. And Stein, F.P. 1980/1981 An experimental and correlative study of the vapor-liquid equilibria of the tetrafluoromethane-chlorotrifluoromethane system. *Fluid Phase Equilibria* 5: 289-304.
- Kurnik, R.T., and Reid, R.C. 1982. Solubility of solid mixtures in supercritical fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 8, 93-105.
- Kurnik, R.T., Holla, S.J. and Reid, R.C., 1981. Solubility of solids in supercritical carbon dioxide an ethylene. *J. Chem. Eng. Data*, 26:47-51.
- Lee, L.-S., Fu, J.-H. and Hsu, H.-L. 2000. Solubility of solid 1,4-dimethoxybenzene in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 45: 358-361.
- Lee, R.J., and Chao, K.C. 1988. Extraction of 1-methylnaphthalene and m-cresol with supercritical CO₂ and ethane. *Fluid Phase Equilibria*, 43, 329-340.
- Lee, R.J.T. 1988. Supercritical extraction and local composition equation of state. Ph. D. Dissertation, Purdue University, pp. 42.

- Legret, D., Richon, D., Renon, H. 1981. Vapor liquid equilibria up to 100 MPa: A new apparatus. *AIChE Journal*, 27: 203-207.
- Lemert, R.M. and Johnston, K.P. 1989. Solid liquid gas equilibria in multicomponent supercritical fluid systems. *Fluid Phase Equilibria*, 45: 265-286.
- Leyers, W.E., Novak, R.A., and Linning, D.A. 1991. The economics of supercritical coffee decaffeination. Proceedings 2nd International Symposium on Supercritical Fluids. Boston, Massachusetts 261-263.
- Lhotak, V. and Wichterle, I. 1981. Vapour-liquid equilibria in the ethane-n-butane system at high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 6: 229-235.
- Logan, R.H. 2003. How does structure and polarity affect boiling points?. <http://members.aol.com/profchm/bpvspolr.html>.
- Maeda, S., Mishima, K., Matsuyama, K., Baba, M., Hirabaru, T., Ishikawa, H., Hayashi, K-i. 2001. Solubilities of azobenzene, *p*-hydroxyazobenzene, and *p*-dimethylaminoazobenzene in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 647-650.
- Mathias, P.M. 1983. A versatile phase equilibrium equation of state. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 22: 385-391.
- McCabe, C., Galindo, A., Gil-Villegas, A., and Jackson, J. 1998. *Int. J. Thermophys.* 19: 1511.
- McHugh, M.A. and Krukonis, V.J. 1986. Supercritical fluid extraction principles and practice. Butterworth Publishers. Stoneham, MA, USA.
- McHugh, M.A., Seckner, A.J., Yogan, T.J. 1984. High-pressure phase behavior of binary mixtures of octacosane and carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 23: 493-499.
- Medina, I., Bueno, J.L. 2001. Solubilities of zopiclone and nimodipine in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 1211-1214.
- Miller, D.J., Hawthorne, S.B., and Clifford, A.A. 1997. Solubility of chlorinated hydrocarbons in supercritical carbon dioxide from 313 to 413 K and at pressures from 150 to 450 bar. *J. Supercritical Fluids.* 10: 57-63.
- Miller, D.J., Hawthorne, S.B., Clifford, A.A., and Zhu, S. 1996. Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in supercritical carbon dioxide from 313 K to 523 K and pressures from 100 bar to 450 bar. *J. Chem. Eng. Data*, 41: 779-786.

- Mohamed R.S., Saldaña M.D.A., Mazzafera P., Zetzi C. and Brunner, G. 2002. Extraction of Caffeine, Theobromine, and Cocoa Butter from Brazilian Cocoa Beans Using Supercritical CO₂ and Ethane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41: 6751-6758.
- Mohamed, R.S and Holder, G.D. 1987. High pressure phase behaviour in systems containing CO₂ and heavier compounds with similar vapor pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 32: 295-317.
- Mondragón, M. 1985. Estudio del equilibrio líquido-vapor de los sistemas binarios: CO₂ + cis-decalina, CO₂+1-metilnaftaleno y CO₂ + tetralina como función de la temperatura. Tesis de maestría. UNAM, México.
- Moradnia, I. And Teja, A.S. 1986. Solubilities of solid n-octacosane, n-triacontane and n-dotriacontane in supercritical ethane. *Fluid Phase Equilibria*, 28: 199-209.
- Morris, W.O. and Donohue, M.D. 1985. Vapor-liquid equilibria in mixtures containing carbon dioxide, toluene and 1-methylnaphthalene. *J. Chem. Eng. Data* 30: 259-263.
- Mountain, R.D. 1999. Voids and clusters in expanded water. *J. Chemical Physics*. 22: 2109-2115.
- Nagarajan, N. and Robinson, Jr., R.L. 1986. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for CO₂ + hydrocarbon systems. 2. CO₂ + n-decane. *Chem. Eng. Data*, 31: 168-171.
- Nagarajan, N. and Robinson, Jr., R.L. 1987. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for CO₂ + hydrocarbon systems. 3. CO₂ + cyclohexane. 4. CO₂ + benzene. *Chem. Eng. Data*, 32: 369-371.
- Nasir, P., Martin, R.J., and Kobayashi, R. 1980/1981. A novel apparatus for the measurement of the phase and volumetric behavior at high temperatures and pressures and its application to study VLE in the hydrogen-tetralin system. *Fluid Phase Equilibria* 5: 279-288.
- Natex Process Technology. 2002. <http://www.austria.org.tw/English/Natex.htm>.
- Pàmies, J.C. and Vega, L.F. 2001. Vapor-liquid equilibria and critical behavior of heavy n-alkanes using transferable parameters from the Soft-SAFT equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40: 2532-2543.

- Paraskevopoulou A., Panayiotou K., Kiosseoglou V. 1997 Functional properties of egg yolk concentrate with a reduced cholesterol content prepared by treatment with supercritical CO₂. *Food Hydrocolloids*, 11: 385-391.
- Park, J., Robinson Jr., R.L., and Gasem, K.A.M. 1996. Solubilities of hydrogen in aromatic hydrocarbons from 323 to 433 K and pressures to 21.7 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 41: 70-73.
- Park, S.J., Kim, C.J., Rhee, B.S. 2000. Fractionation of aromatic heavy oil by dynamic supercritical fluid extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39: 4897-4900.
- Parrish, W.R. and Sittou, D.M. 1982. Vapor-liquid equilibrium data for the propane/-, n-butane/-, isobutane/-, and propylene/isopropyl fluoride systems at 30 and 50 °C. *J. Chem. Eng. Data* 27: 303-306.
- Passarello, J.P., Benzaghrou, S., and Tobaly, P. 2000. Modeling mutual solubility of n-alkanes and CO₂ using SAFT equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39: 2578-2585.
- Paz-Menéndez, A.F., Eustaquio-Rincón, R. y Trejo, A. 2003 Solubilidad de escualano en etano supercrítico, a (308, 323 y 348) K. XVIII Congreso Nacional de Termodinámica. Instituto Tecnológico de Celaya. Pag: 470-478.
- Peng, D.Y., and Robinson, D.B. 1976. A new two constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 15: 59-64.
- Peters, C.J., de Roo, J.L., and Lichtenthaler, R.N. 1987. Measurements and calculations of phase equilibria of binary mixtures of ethane+eicosane. Part 1: vapour + liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, 34: 287-308.
- Pfund, D.M., Fulton, J.L., and Smith, R.D. 1993. Aggregation of methanol in supercritical fluids. *Supercritical fluid Engineering Science Fundamentals and Applications*; Kiran, E., Brennecke, J.F., Eds. American Chemical Society: Washington, D.C.514: 158-.
- Plöker, U., Knapp, H., and Prausnitz, J.M. 1978. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 17: 324-.
- Pozo de Fernández, M.E., Noles, J., Zolleweg, J.A. and Streett, W.B. 1987. Fluid phase equilibria for the binary system dimethyl ether/1-butene. *Fluid Phase Equilibria* 36: 91-97.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., and Gómez de Acevedo, E. 1999, *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. Prentice Hall Inc. New Jersey. Pag. 680.

- Reamer, H.H. and Sage, B.H. 1963. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the n-decane-CO₂ system. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 8: 508-513.
- Rebolledo-Libreros, M.E. 1990. Estudio de la solubilidad de dióxido de carbono y ácido sulfhídrico en mezclas de sulfolano con alcanolaminas. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, México D.F., México.
- Reed, T.M. and Gubbings, K.E. 1973. Applied Statistical Mechanics. New York : McGraw-Hill Book Company.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. 1987. The properties of gases and liquids. Fourth edition. McGraw-Hill Book Company, New York. pp. 682.
- Ren, Q., Su, B., Huang, M., and Wu, P. 2000. Solubility of Troeger's Base in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 45: 464-466.
- Reverchon, E. 1997. Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Essential Oils and Related Products. *J. Supercritical Fluids*, 10: 1-37.
- Reverchon, E., De Marco, I., and Porta, G.D. 2002. Tailoring of nano- and micro-particles of some superconductor precursors by supercritical antisolvent precipitation. *J. Supercritical Fluids*, 23: 81-87.
- Richon, D. and Renon, H. 1983. New methods of experimental determinations of volumetric properties and vapor-liquid equilibria at high pressures. *Fluid Phase Equilibria* 14:235-243.
- Ruckenstein, E. and Shulgin, I. 2001. Cubic equation of state and local composition mixing rules: correlation and predictions. Application to the solubility of solids in supercritical solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40: 2544-2549.
- Rudzinski, W. and Aminabhavi, T.J. 2000. A review on extraction and identification of crude oil and related products using supercritical fluid technology. *Energy fuels* 14: 464-475.
- Sandler, S.I. 1994. Models for thermodynamic and phase equilibria calculations. Marcel Dekker, Inc. New York. pp. 429, 432-434, 439.
- Sandler, S.I. 1999. Chemical and Engineering Thermodynamics. Third edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, U.S.A.
- Sauceau, M., Fages, J., Letourneau, J-J., Richon, D. 2000. A novel apparatus for accurate measurements of solid solubilities in supercritical phases. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39: 4609-4614.

- Schneider, G.M., Stahl, E., and Wilke, G. 1980. Extraction with supercritical gases. Verlag Chemie. Weinheim Deerfield Beach, Florida. West Germany. pp. 3, 52.
- Shaeffer, S.T., Zalkow, L.H. and Teja, A.S., 1988. Solubility of monocrotaline in supercritical carbon dioxide and carbon dioxide-ethanol mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 43: 45-56.
- Sherman, G., Shenoy, S., Weiss, R.A., and Erkey, C. 2000. A static method coupled with gravimetric analysis for the determination of solubilities of solids in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39: 846-848.
- Simnick, J.J., Lawson, C.C., Lin, H.M., and Chao, K.C. 1977. Vapor-liquid equilibrium of hydrogen-tetralin system at elevated temperature and pressures. *AIChE J.* 23: 469-476.
- Singh, H., Yun, S.L.J., Macnaughton, S.J., Tomasko, D.L., and Foster, N.R. 1993. Solubility of Cholesterol in Supercritical Ethane and Binary Gas Mixtures Containing Ethane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32: 2841-.
- SKW Biosystems. 2002. Business unit flavors & fruit systems. http://www.flavors-fruit-systems.com/skw_flavors/img/business/platform.pdf.
- Smith, G.R. and Wormald, C.J. 1990. Solubilities of naphthalene in (CO₂ + C₂ H₆) and (CO₂ + C₃ H₈) up to 333 k and 17.7 MPa. *Fluid Phase Equilibria*. 57: 205-202.
- Smith, J.M., Van Ness, H.C., and Abbott, M.M. 2001. Introduction to chemical engineering thermodynamics. Sixth edition. Mc Graw Hill, Boston, U.S.A.
- Soave, G. 1972. *Chem. Eng. Data Sci.* 27: 1197-.
- Sovová, H. 2001. Solubility of ferulic acid in supercritical carbon dioxide with ethanol as cosolvent. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 1255-1257.
- Stahl, E., Schilz, W., Schutz, E. and Willing, E., 1978. A quick method for the microanalytical evaluation of the dissolving power of supercritical gases, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17: 731-738.
- Stassi, A., Bettini, R., Gazzaniga, A., Giordano, F., Schiraldi, A. 2000. Assessment of solubility of ketoprofen and vanillic acid in supercritical CO₂ under dynamic conditions. *J. Chem. Eng. Data*, 45:161-165.

- Stryjek, R. and Vera, J.H. 1986. PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64: 323-332.
- Subramaniam, B., Rajewski, R.A., and Snavely, K. 1997. Pharmaceutical processing with supercritical carbon dioxide. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 86: 885-890.
- Sun, R., Sivik, B., Larsson, K. 1995. The fractional extraction of lipids and cholesterol from dried egg yolk using supercritical carbon dioxide. *Fat. Sci. Technol., Leinfelden-Echterdingen*, 97: 214-219.
- Takahashi, K., Sawamura, S., Dimitrijevic, N.M., Bartels, D.M., Johah, C.D. 2002. Transient negative species in supercritical carbon dioxide: electronic spectra and reactions of CO₂ anion clusters. *J. Phys. Chem. A*, 106: 108-114.
- Tanaka, H. and Nakanishi, K. 1994. Solubility in supercritical fluid mixtures with co-solvents: an integral equation approach. *Fluid Phase Equilibria*, 102: 107-120.
- Thies, M.C. and Paulaitis, M.E., 1986. Vapor-liquid equilibrium for 1-naphthol/methanol and naphthalene/methanol mixtures at elevated temperatures and pressures. *J. Chem. Eng. Data*, 31: 23-25.
- Triolo, F., Triolo, A., Triolo, R., Londono, J.D., and Wignall, G.D. 2000. Critical Micelle Density for the Self-Assembly of Block Copolymer Surfactants in Supercritical Carbon Dioxide. *Langmuir*, 16; 416-421.
- van Konynenburg, P.H. and Scott, R.L. 1980. Critical phenomena and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Philos. Trans. R. Soc.*, 298: 495-540.
- Van Leer, R.A. and Paulaitis, M.E., 1980. Solubilities of phenol and chlorinated phenols in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 25: 257-259.
- Vitzthum, O. and Hubert, P. 1978. U.S. Patent 4, 123, 559.
- Wagner, Z. and Wichterle, Y. 1987. High-pressure vapour-liquid equilibrium in systems containing carbon dioxide, 1-hexene, and n-hexane. *Fluid Phase Equilibria*, 33: 109-123.
- Walas, S.M. 1985. Phase equilibria in chemical engineering. Butterworth Publishers, Stoneham, MA, U.S.A.
- Yamini, Y., and Bahramifar, N. 2000. Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 45: 53-56.

- Yamini, Y., Hassan, J., and Haghgo, S. 2001. Solubilities of some nitrogen-containing drugs in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 451-455.
- Young, T.J., Mawson, S., and Johnston, K.P. 2000. Rapid expansion from supercritical to aqueous solution to produce submicron suspensions of water-insoluble drugs. *Biotechnology Progress*, 16: 402-407.
- Young-Hae, C., Young-Won, C., Jinwoong, K., Seong-Ho, J., and Ki-Pung, Y. 2002. Strategies for supercritical fluid extraction of hyoscyamine and scopolamine salts using basified modifiers. <http://www.sogang.ac.kr/~kpyoo/BK21/download/jcarev.PDF>.
- Zhong, C. and Yang, H. 2002. Representation of the solubility of solids in supercritical fluids using the SAFT equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41: 4899-4905.
- Zhong, M., Han, B., Ke, J., Yan, H., and Peng, D.-Y. 1998. A model for correlating the solubility of solids in supercritical CO₂. *Fluid Phase Equilibria*, 146: 93-102.
- Zosel, K. 1976. Process for the separation of mixtures of substances, U.S. Patent 3, 969, 196 (July 13, 1976).
- Zosel, K. 1981. U.S. Patent 4, 260, 639.
- Zosel, K., 1978. Separation with supercritical gases: Practical applications. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17: 702-709.

Apéndice A

Análisis de errores

En cualquier determinación experimental de cualquier propiedad es esencial llevar a cabo un análisis de errores con el fin de establecer el error o incertidumbre de las mediciones experimentales.

Los tipos de errores que se pueden presentar son del tipo aleatorio y sistemático.

El error aleatorio se define como la alteración que responde a distribuciones de probabilidad, se pueden analizar mediante métodos estadísticos. Posibles causas de este tipo de error son: Acumulación de incertidumbres incontroladas, variabilidad de las condiciones ambientales, variaciones aleatorias intrínsecas a nivel microscópico,

El error sistemático se debe a equivocaciones debidas a métodos o instrumentos de medida inadecuados o mal calibrados. Posibles causas de este tipo de error son: Cero de la escala incorrecto, calibración defectuosa de los instrumentos, utilización de fórmulas aproximadas, utilización de datos incorrectos.

El error experimental en la determinación de la fracción molar del soluto en la fase vapor (y), debido a los errores parciales de las otras variables (masa, w ; presión, P ; volumen, V ; factor de compresibilidad, Z ; temperatura, T y segundo coeficiente virial, B_{12}) de las cuales depende, está determinado por la ecuación A.1 (IUPAC, 1981).

$$\Delta y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)^2 \Delta w^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)^2 \Delta p^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial B_1}\right)^2 \Delta B_1^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)^2 \Delta v^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \Delta a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial PM}\right)^2 \Delta PM^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial R}\right)^2 \Delta R^2} \quad (A.1)$$

donde ΔT , ΔV , ΔP y ΔW se refiere a la precisión de los instrumentos de medición y ΔB , ΔR y ΔM son errores reportados, los cuales se muestran en la tabla A.1.

Tabla A.1.- Errores de las variables que participan en el cálculo de Δy

$\Delta T = 0.25 \text{ K}$	$\Delta B = 0.0025 \text{ l/mol}$
$\Delta V = 0.010 \text{ l}$	$\Delta R = 0.001$
$\Delta P = 8 \text{ kPa}$	$\Delta M = 0.001 \text{ kPa l/K mol}$
$\Delta W = 0.002 \text{ g}$	

Por lo tanto el valor de la solubilidad del soluto estará determinado por $y = y \pm \Delta y$

Obteniendo cada derivada parcial se tiene:

$$\frac{\partial y}{\partial T} = \frac{M P R V W}{(B P W + M P V + R T W)^2} \quad (A.2)$$

$$\frac{\partial y}{\partial V} = \frac{-M P W (B P + R T)}{(B P W + M P V + R T W)^2} \quad (A.3)$$

$$\frac{\partial y}{\partial P} = \frac{-M R T V W}{(B P W + M P V + R T W)^2} \quad (A.4)$$

$$\frac{\partial y}{\partial W} = \frac{M P V (B P + R T)}{(B P W + M P V + R T W)^2} \quad (A.5)$$

$$\frac{\partial y}{\partial B} = \frac{M P^2 V W}{(B P W + M P V + R T W)^2} \quad (A.6)$$

$$\frac{\partial y}{\partial R} = \frac{M P T V W}{(B P W + M P V + R T W)^2} \quad (A.7)$$

$$\frac{\partial y}{\partial M} = \frac{-P V W (B P + R T)}{(B P W + M P V + R T W)^2} \tag{A.8}$$

Sustituyendo las ecuaciones A.2 a A.8 en la ecuación A.1 y haciendo uso de los errores reportados en la tabla A.1 se determinó que el error promedio de los puntos experimentales obtenidos en este estudio es de 0.0005 en fracción molar del soluto extraído. En la tabla A.2 se muestra el efecto de algunas de las variables empleadas para calcular la fracción molar del soluto, por ejemplo, una variación en la segunda cifra decimal de la masa obtenida en la balanza analítica afecta en la quinta cifra decimal de la fracción molar del soluto y un error de un grado en la lectura de la temperatura afecta en la quinta cifra decimal.

Tabla A.2.- Efecto del cambio de una variable sobre el cálculo de la fracción molar de soluto.

	W/g	y ₂	T/K	y ₂	P/kPa	y ₂	V/l	y ₂
Vi	0.352	0.00322	293.15	0.00323	80	0.0031	15.000	0.00322
Vf	0.353	0.00323	294.15	0.00322	88	0.0029	14.800	0.00323

Vi es el valor inicial y Vf es el valor final. W es la masa del soluto extraído, y₂ es la fracción molar del soluto en la fase vapor, T es la temperatura, P es la presión y V es el volumen del disolvente supercrítico.

La cantidad de soluto extraído está directamente relacionada con el volumen de disolvente empleado, por lo que debe tenerse especial cuidado cuando se llevan a cabo corridas experimentales a baja presión, ya que la cantidad de soluto extraído es pequeña, por lo que es conveniente utilizar una cantidad de disolvente adecuada con el fin de disminuir el error en la determinación de la solubilidad del soluto en el disolvente supercrítico.

Apéndice B

Aplicaciones de los fluidos supercríticos

Los países industrializados producen anualmente millones de toneladas de contaminantes y gastan billones de dólares para su tratamiento y disposición final. Por lo que es necesario realizar estudios que permitan ayudar a disminuir o eliminar el problema de la contaminación ocasionada por los disolventes empleados en los procesos industriales. La agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) creó recientemente un programa llamado "Química Verde" cuyo fin principal es el de incentivar proyectos de investigación y desarrollo enfocados a crear nuevas tecnologías que ayuden a la industria a contar con procesos o productos benignos al ambiente.

El problema de la contaminación en el mundo es de tal magnitud que se está atacando por varios frentes. Estados Unidos ha iniciado varias acciones con el fin de enfrentar esta problemática. Por ejemplo, el Acta de prevención de la contaminación de 1990 establece claramente que se deben disminuir toda clase de fuentes de contaminación, incluyendo los disolventes utilizados en todo tipo de procesos industriales. Posteriormente, en 1995 este país estableció el Premio Presidencial para estimular a los investigadores o a las instituciones que contribuyan al desarrollo de disolventes o tecnologías de bajo impacto ambiental. De hecho, es tal la aplicación de los disolventes supercríticos (**DSC**) que en el 2001 uno de los trabajos premiados está relacionado con la preparación de un catalizador mediante una técnica que emplea un DSC.

De manera particular se puede mencionar que el CO_2 supercrítico es selectivo para la separación de ciertos compuestos deseados sin dejar residuos tóxicos en el extracto, adicionalmente tiene la ventaja de evitar la degradación térmica de los productos del proceso. Es importante mencionar que las propiedades características de un fluido supercrítico (**FSC**) permiten una mejor penetración en la matriz o soluto y una extracción más rápida y eficiente que los disolventes convencionales. Por lo que los fluidos supercríticos y específicamente el CO_2 supercrítico están reemplazando rápidamente a los disolventes convencionales empleados en los procesos industriales, por ejemplo en los procesos de purificación o recristalización.

Realmente la aplicación de los fluidos supercríticos es muy amplia. Por ejemplo pueden utilizarse para extraer productos naturales, alimentos, saborizantes, productos farmacéuticos, polímeros, etc. Es posible remover disolventes residuales, por ejemplo para limpiar productos electrónicos. Debido a la gran variedad de aplicaciones que se han encontrado para los fluidos supercríticos, se ha incluido un capítulo para mencionar algunos ejemplos prácticos de la aplicación de los fluidos a condiciones supercríticas que ya se están llevando a cabo en varias partes del mundo.

Al final de la sección se incluye la propuesta de tres tecnologías de extracción supercrítica (**TESC**) para la regeneración de matrices contaminadas con hidrocarburos, que actualmente son un problema con el que se está enfrentando la industria petrolera nacional. Esta propuesta de aplicación es el resultado de la experiencia adquirida durante el desarrollo de este proyecto doctoral.

B.1 Aplicaciones Generales

Existe actualmente un gran número de aplicaciones de los FSC y de acuerdo a las bondades de estos fluidos es indudable que continuarán incrementándose el número de estas aplicaciones (Bruno and Ely., 1991). A continuación se describen brevemente varias aplicaciones de los DSC.

Extracción. Fue el primer uso comercial de los DSC, por ejemplo, la descafeinización del café y el té se lleva a cabo vía extracción fluida supercrítica (**EFS**); también se aplica para la extracción de lúpulos (glándulas de los conos fructíferos) los cuales son usados para la fabricación de cerveza. Así también, muchos de los condimentos y saborizantes empleados en la industria alimenticia son extraídos con fluidos supercríticos. Actualmente se sigue investigando la aplicación de los disolventes supercríticos en la industria alimenticia (Mohamed et al., 2002).

Fraccionamiento. Las mezclas líquidas pueden ser fraccionadas mediante una extracción a contracorriente, lo cual se puede lograr al mantener un gradiente de temperatura en una columna, condición necesaria para que haya un reflujo. Esta técnica es ampliamente aplicada para concentrar productos naturales tales como aceites esenciales y lípidos.

Limpieza de partes. Se estima que una planta que fabrica microcircuitos produce en promedio 16 millones de litros diarios de agua residual, y utiliza miles de galones de productos químicos peligrosos, tales como: ácido sulfhídrico y clorhídrico ([www.sdcarthtimes.com/e\(0301/e\(0301\)s18.html](http://www.sdcarthtimes.com/e(0301/e(0301)s18.html)). Por lo que es de vital importancia proponer nuevas tecnologías que permitan disminuir la contaminación ocasionada por los procesos industriales que están siendo utilizados actualmente.

Los FSC, especialmente el CO₂ en presencia de un codisolvente, pueden ser utilizados para eliminar los residuos de disolventes o como desengrasantes de microcircuitos, chips, partes electrónicas, piezas maquinadas, etc. Las ventajas de utilizar el CO₂ son: 1) Es un buen agente limpiador, tan bueno como los clorofluorocarbonos, con la ventaja adicional de que no daña la capa de ozono. 2) consumo moderado de energía, 3) no provoca problemas de oxidación, 4) no requiere del uso de agua para retirar los disolventes residuales y 5) no se requiere del uso de alcohol isopropílico para secar los microcircuitos.

Por lo que el uso de un DSC para la limpieza de este tipo de material permitiría ahorrar anualmente millones de litros de agua, aún y cuando sólo se utilizara en una planta, lo que significa un importante avance tanto tecnológico como ambiental.

Es tal el potencial de aplicación de los FSC que se están aplicando para el proceso de lavado en seco. El lavado en seco tradicional utiliza percloroetileno, un líquido orgánico no volátil, no inflamable y tóxico. El lavado supercrítico emplea CO₂ en presencia de un acrilato fluorinado y poliestireno. El primero se disuelve fácilmente en CO₂ y el segundo se une fácilmente a aceites y grasas.

El lavado supercrítico tiene además la ventaja de que se realiza a menor temperatura que el secado en seco convencional, lo que permite un ahorro de energía además de poder aplicarse a otro tipo de materiales, por ejemplo piel o gamuza. De hecho ya existe disponible comercialmente una máquina de lavado supercrítico que permite limpiar de 25 a 35 kg. de ropa a una presión de 900 psig (www.sciencenews.org/sn_arc97/8_16_97/bob1.htm).

Impregnación y teñido. En el proceso de impregnación, en la industria textil, una sustancia es disuelta en un fluido supercrítico, esta mezcla se pone en contacto con el sustrato y por medio de presión y temperatura es posible controlar la intensidad y el color del teñido. Las ventajas de realizar el teñido con CO₂

supercrítico son: 1) no se produce agua residual contaminada, 2) no se requieren los dispersantes utilizados comúnmente para disolver el tinte en el agua, 3) la penetración del tinte en el sustrato es rápida, por lo que el proceso de teñido con CO₂ supercrítico se realiza en menor tiempo que el teñido normal.

Recuperación de contaminantes. El agua subcrítica, agua líquida a presión, en el intervalo de 100 a 374 °C, es menos polar que el agua a condiciones ambientales y puede disolver compuestos orgánicos, especialmente si son polarizables o ligeramente polares. La recuperación de bifenilos policlorados (PCB's, por sus siglas en inglés) y de hidrocarburos polinucleares (PAH's, por sus siglas en inglés), hidrocarburos cancerígenos, se puede llevar a cabo con agua subcrítica, debido principalmente a la disminución de la constante dieléctrica del agua con el incremento de temperatura.

Secado supercrítico. Otra aplicación sui generis de los DSC es el secado de diferentes materiales. Durante el secado de polvos cerámicos con un DSC es posible controlar la homogeneidad y el tamaño de poro de las partículas, estos parámetros están muy relacionados con las propiedades mecánicas y eléctricas de dichas partículas. En la Figura B.1 se muestra un gel antes y después del secado con un DSC.

El problema principal es la presencia de agua en el catalizador o en el aerogel, ya que cuando el agua entra en el poro, a escala nanométrica, la tensión superficial del agua ejerce fuerzas capilares de gran magnitud sobre la estructura del sólido ocasionando la ruptura del mismo, dando como resultado una pérdida del área superficial del catalizador. El secado supercrítico es una opción para evitar la presencia de agua en el catalizador, lo que evita el daño a la estructura del catalizador, permite conservar la morfología y controlar el tamaño del catalizador (<http://cande.lbl.gov/ECS/aerogels/saschem.htm>) .



Figura B.1 Vista de un aerogel antes y después del proceso de secado con un disolvente supercrítico. (http://www.separex.com/process_dev2.htm)

De hecho, es tal el potencial de aplicación de los DSC que se han utilizado incluso para el secado de madera, como puede verse en la Figura B.2 y para el secado de huesos Figura B.3 (<http://ch-www.st-andrews.ac.uk/wood/SCD.html>).



Figura B.2 Secado de la madera con un disolvente supercrítico (lado izquierdo). Secado de la madera con aire caliente (lado derecho).



Figura B.3 Vértebra humana después de ser conservada por medio de secado con un disolvente supercrítico.

B.2 Industria alimenticia

La EFS es una operación unitaria que puede ser empleada en una gran variedad de aplicaciones dentro de la industria alimenticia, con un gran beneficio para la humanidad. Como ya se mencionó anteriormente, una de las razones es que permite el uso de un disolvente no tóxico y ambientalmente seguro, como lo es el CO_2 . Esta TESC está siendo aplicada ampliamente en la industria alimenticia para la extracción o el fraccionamiento de grasas y reducción del colesterol en los alimentos (Singh et al., 1993; Foster et al., 1993) producción de huevo en polvo con bajo contenido de colesterol y grasas (Paraskevopoulou et al., 1997; Sun et

al., 1995), fraccionamiento del aceite de la naranja (Berna et al., 2000; Reverchon, 1997), extracción de aceites y esencias (Kalra, 1987), extracción de la cafeína del té o café, entre otras muchas aplicaciones.

Se ha mencionado anteriormente que mediante la variación de la presión y/o temperatura de un FSC es posible obtener una gran selectividad. A manera de ejemplo se muestran en la Figura B.4 tres productos diferentes obtenidos de la cáscara de la naranja a diferentes condiciones de presión y temperatura (<http://www.foodscience.afisc.csiro.au/tis/supercrit.html>). La primer muestra (izquierda) es un saborizante extraído de la cáscara de la naranja, la segunda muestra (centro) es un aceite de la cáscara de la naranja y la tercer muestra (derecha) extracto de terpeno/limoneno.



Figura B.4 Muestras de productos extraídos de la cáscara de la naranja con un disolvente supercrítico.

B.3 Industria Farmacéutica

Una gran cantidad de productos naturales se utiliza ampliamente en la industria farmacéutica como ingredientes activos de medicamentos. Los métodos tradicionales para la obtención de tales productos como la extracción con disolventes líquidos o la destilación son caros, consumen una gran cantidad de tiempo o pueden provocar la degradación térmica de los productos.

Recientemente se ha demostrado que la EFS es una opción para la extracción de tales productos. Las ventajas de la EFS son: Menor cantidad de disolvente, selectividad controlada, extracto libre de disolvente, menor o nula degradación térmica y química, etc.

Por ejemplo, Young-Hae y colaboradores (2002) extrajeron hiosciamina y escopolamina, dos alcaloides de alto valor comercial, con CO₂ supercrítico en presencia de metanol. En el intervalo de 10.2 a 34 MPa y de 313 a 333 K. Primero realizaron la extracción de estos alcaloides a la manera tradicional, esto es, con solventes orgánicos (cloroformo, metanol e hidróxido de amonio). Posteriormente llevaron a cabo la extracción con CO₂ supercrítico + metanol. Al comparar los resultados obtenidos observaron que la adición de 10 % de metanol con CO₂ supercrítico incrementó la solubilidad de los alcaloides de 25 a 180 veces en el intervalo de presión y temperatura estudiado.

De la misma forma se han reportado un gran número de trabajos donde ha sido demostrada la ventaja de utilizar DSC para la extracción de productos farmacéuticos de alto valor comercial.

B.4 Formación de micropartículas

La fabricación de nanopartículas, microesferas y microcápsulas de tamaño controlado ha encontrado un amplio campo de aplicación, por ejemplo para la microencapsulación de drogas de liberación controlada, para la fijación de moléculas sobre diferentes tipos de soportes, etc. Se ha encontrado una variante de los FSC para la fabricación de nanopartículas mediante la disminución espontánea de la presión, utilizando un disolvente inofensivo al ambiente.

La técnica con mayor aplicación se le conoce como Expansión Rápida de Soluciones Supercríticas (RESS, por sus siglas en inglés). También se ha desarrollado una técnica conocida como precipitación con un antidisolvente comprimido (PCA, por sus siglas en inglés) y la cristalización con un gas antidisolvente (GAS, por sus siglas en inglés).

La técnica RESS requiere que se solubilice el soluto en un DSC a condiciones de temperatura y presión por arriba del punto crítico del disolvente, a continuación se expande esta mezcla a través de una boquilla ocasionando una nucleación instantánea.

La forma que toma el soluto depende, entre otros parámetros, de la diferencia de presión inicial y final y del diámetro y forma de la boquilla que se utiliza para la expansión.

En la Figura B.5 se muestra un ejemplo de una boquilla utilizada en un proceso RESS.



Figura B.5 Boquilla empleada para expandir una mezcla de soluto + DSC, proceso RESS.

Durante el proceso de expansión el disolvente regresa a la fase gas y por lo tanto el soluto se obtiene "seco", esto es, libre de disolvente.

La técnica RESS permite producir productos farmacéuticos como el lovastatin encapsulado en polímeros (Debenedetti et al., 1993; Young et al., 2000). También ha sido utilizada para producir ciclosporina en suspensión acuosa. La técnica RESS no es aplicable a sustancias polares, entre otras, por lo que se han desarrollado otras técnicas.

La técnica PCA es útil cuando el soluto no es miscible en un disolvente supercrítico. Primero se disuelve el soluto en un disolvente orgánico, posteriormente esta mezcla se introduce en un disolvente supercrítico, en forma pulverizada, el disolvente orgánico se disuelve rápidamente en el disolvente supercrítico ocasionando la precipitación del soluto. En la Figura B.6 se muestra como al inyectar la mezcla soluto + disolvente orgánico en un disolvente supercrítico ocurre una separación del soluto.

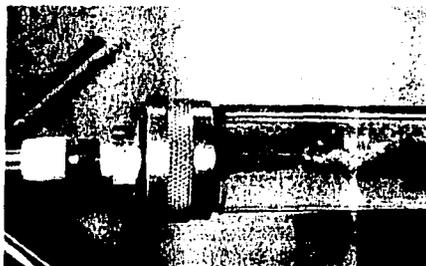


Figura B.6 Boquilla empleada para expandir una mezcla de soluto + DSC, proceso PCA.

Esta técnica ha sido utilizada para producir partículas finas de ácido tartárico, dependiendo de las condiciones de la velocidad de la solución y de la presión obtuvieron partículas en forma de plato y en forma de aguja, cuyo tamaño varió entre 28 y 73 μm (Kröber and Teipel, 2002).

La técnica GAS es complementaria a la técnica PCA (Gallagher et al., 1989), en este proceso se logra la cristalización del soluto. Primero se disuelve el soluto en un disolvente orgánico y a continuación se introduce lentamente el disolvente supercrítico.

Esta técnica ha sido utilizada para la formación de proteínas en polvo e insulina; para la formación de cristales de β -caroteno (Cocero y Ferrero, 2002). En la Figura B.7 se muestra como al inyectar el disolvente supercrítico a la mezcla disolvente orgánico + soluto este último se precipita al fondo del recipiente.

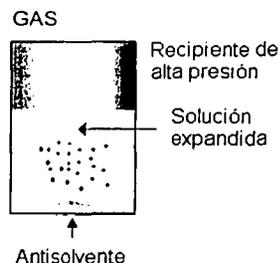


Figura B.7 Separación del soluto mediante la técnica GAS.

Las técnicas RESS, PCA y GAS son utilizadas en la industria farmacéutica para la formación de partículas (Subramaniam et al., 1997).

B.5 Propuestas de aplicación de disolventes supercríticos en la industria petrolera nacional

Actualmente el planeta está siendo contaminado de manera indiscriminada, por ejemplo, durante la extracción del petróleo no se considera la afectación al ambiente, por lo que esta industria ha contribuido a la degradación del aire, agua y suelo.

Durante la extracción, transporte y refinación del petróleo se generan residuos contaminantes. Del total de las emisiones y descargas generadas por Petróleos

Mexicanos (PEMEX) durante el 2000, el 16 % se pueden clasificar como residuos peligrosos. De estos residuos peligrosos el 85 % se puede clasificar en tres categorías: 73 % corresponde a recortes y lodos de perforación; 5 % corresponde a lodos aceitosos de refinerías y 6 % a clorohidrocarburos pesados.

Cada vez son más los países que muestran una conciencia evolutiva ante la contaminación y ello se aprecia en las normatividades que a nivel internacional se implementan para regularla o acabar con ella. De esta manera se puede hablar en primera instancia de normas para regular las afectaciones del aire, puesto que es la contaminación más evidente. En segundo término está la contaminación del agua y en tercero la contaminación del suelo y subsuelo.

Con la experiencia adquirida durante el desarrollo de este proyecto doctoral y con el conocimiento de los problemas de contaminación ocasionados durante la extracción, transporte y refinación del petróleo se proponen tres posibles aplicaciones de disolventes supercríticos para la recuperación de hidrocarburos presentes como contaminantes.

B.5.1 Recortes y Lodos de Perforación

Durante la perforación de un pozo petrolero se utilizan fluidos de perforación también conocidos como lodos de perforación para facilitar el corte del suelo y para extraer el material residual conocido como recortes de perforación. Para los primeros metros se utiliza agua como fluido de perforación pero a mayor profundidad el agua ya no es suficiente para la lubricación del pozo por lo que es necesario utilizar fluidos base hidrocarburos.

En la actualidad el mayor desafío que se presenta en la formulación de los fluidos de perforación es satisfacer las crecientemente exigentes condiciones de altas temperaturas y presiones que se encuentran en algunos pozos profundos, y pozos horizontales y de alcance extendido y evitar, a la vez, dañar el medio ambiente, en la Figura B.8 se muestra de manera esquemática el uso de un lodo de perforación. Los componentes de los fluidos de perforación deben seleccionarse de manera que cualquier descarga de lodo o de recortes tenga el mínimo impacto sobre el medio ambiente. El cuidado de la salud del personal que

trabaja en los equipos de perforación también influye de manera importante en la utilización de estos fluidos.

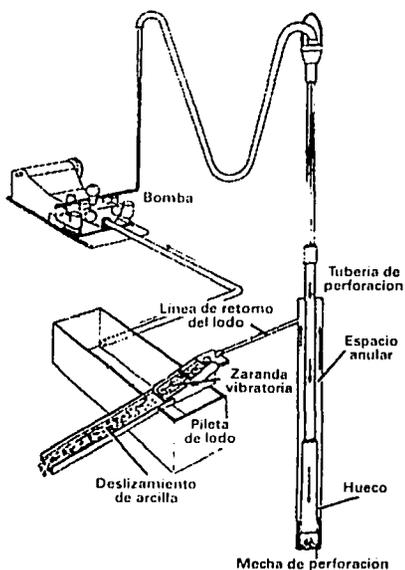


Figura B.8 Diagrama esquemático del uso de lodos de perforación durante la perforación de un pozo petrolero.

Si bien los fluidos son esenciales para perforar con éxito un pozo de petróleo, también pueden convertirse en uno de los aspectos más problemáticos de una operación de perforación. Se debe disponer de los recortes que se sacan del pozo, así como de cualquier fluido de perforación que permanece unido a ellos. Y aunque el daño ambiental en el sitio del pozo es relativamente pequeño, puesto que se confina sólo a la vecindad de la operación de perforación, el impacto ambiental cerca del equipo de perforación puede ser importante. El grado de impacto que los fluidos de perforación tienen en el ambiente depende de la clase de lodo utilizado y las condiciones ambientales predominantes.

Con el fin de tener una idea más clara del problema mencionado anteriormente se proporcionan las siguientes cifras: PEMEX Exploración y Producción (PEP) generó 135,867 toneladas de recortes y lodos de perforación durante el 2000. Cerca de la mitad se originó en la unidad Reynosa de perforación y mantenimiento

de pozos, 14% en el sector Frontera, de la región Sur, y 13% en la unidad Noreste de la división marina. Durante 1999 PEP generó 126,327 toneladas de recortes y lodos de perforación (PEMEX, 1999), cerca de la mitad se originó en la Unidad Operativa Reynosa de la Unidad de Perforación y Mantenimiento a Pozos y 25 % en las unidades operativas marinas.

De acuerdo a la experiencia adquirida durante el desarrollo de este proyecto se propone que los lodos contaminados pueden ser tratados a gran escala mediante una unidad de extracción supercrítica. Un esquema general de una unidad de este tipo se muestra en la Figura B.9. Es importante mencionar que la construcción de la unidad es factible, ya que existen en el mercado proveedores para los reactores de alta presión y gran volumen y para los compresores mecánicos. Sería necesario desarrollar un proyecto de transferencia de tecnología para llevar a cabo la construcción de la unidad propuesta. La prueba de principio ya ha sido confirmada con el desarrollo de este proyecto doctoral puesto que ya se ha demostrado que es posible extraer hidrocarburos mediante el uso de un disolvente supercrítico.

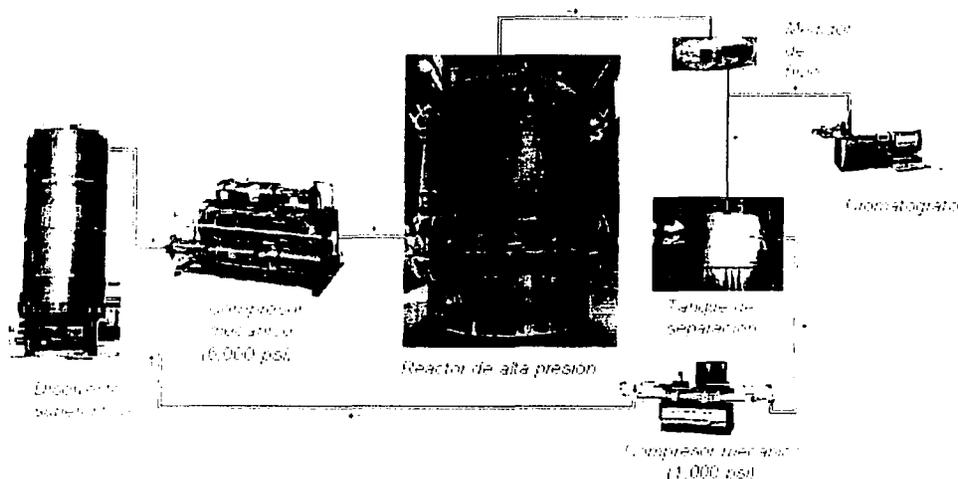


Figura B.9 Unidad de recuperación de hidrocarburos contaminantes de matrices líquidas o sólidas.

B.5.2 Lodos aceitosos de refinerías

Durante el 2000 las refinerías de Cadereyta y Salina Cruz generaron 9,030 y 1,000 toneladas, respectivamente, de lodos aceitosos, principalmente durante las actividades de retiro de sedimentos (PEMEX 2000). Durante 1999 las refinerías del país generaron 23,401 toneladas de lodos aceitosos (PEMEX, 1999) por el retiro de sedimentos de tanques. El Complejo Petroquímico Pajaritos generó el 66 % de los residuos peligrosos de PEMEX Petroquímica (PPQ). Los lodos aceitosos generados por la industria de la refinación son depositados en tambores, patios y fosas rústicas, previo a su tratamiento y disposición final en sitios autorizados. Dos de los lugares más contaminados por hidrocarburos en México son la Refinería Lázaro Cárdenas y el pantano de Santa Alejandrina, ambos ubicados en el sureste de México (Veracruz y Tabasco).

Este tipo de lodos está compuesto principalmente de hidrocarburos, partículas de sílice, metales y material inorgánico que viene en el crudo que llega a la refinería y se sedimenta en los tanques de almacenamiento. Estos hidrocarburos pueden ser retirados del material inorgánico por medio de un DSC, debido a que los hidrocarburos son solubles en disolventes supercríticos como ya se demostró en este proyecto. La unidad de tratamiento puede ser similar a la mostrada en la Figura B.9.

El estudio de extracción de hidrocarburos de alta masa molecular de una mezcla real con un disolvente supercrítico se inició con una muestra de los sedimentos del tanque TV-512 de Crudo Maya de la Refinería de Salina Cruz Oaxaca (Figura B.10), actividades correspondientes al proyecto D.00158 "Evaluación y selección de disolventes supercríticos para la recuperación de hidrocarburos presentes en lodos aceitosos de refinerías", del Programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo.

Una muestra del sedimento de Crudo Maya se impregnó en empaque de acero inoxidable, como se muestra en la Figura B.11. Debido a la alta viscosidad de la muestra, fue necesario introducir el vaso de precipitado, que contenía la muestra, en un baño de ultrasonido durante dos horas, con el fin de lograr que el sedimento se impregnara adecuadamente en el empaque.



Figura B.10. Lodo o Sedimentos del tanque TV-512 de Crudo Maya de la Refinería de Salina Cruz, Oaxaca.

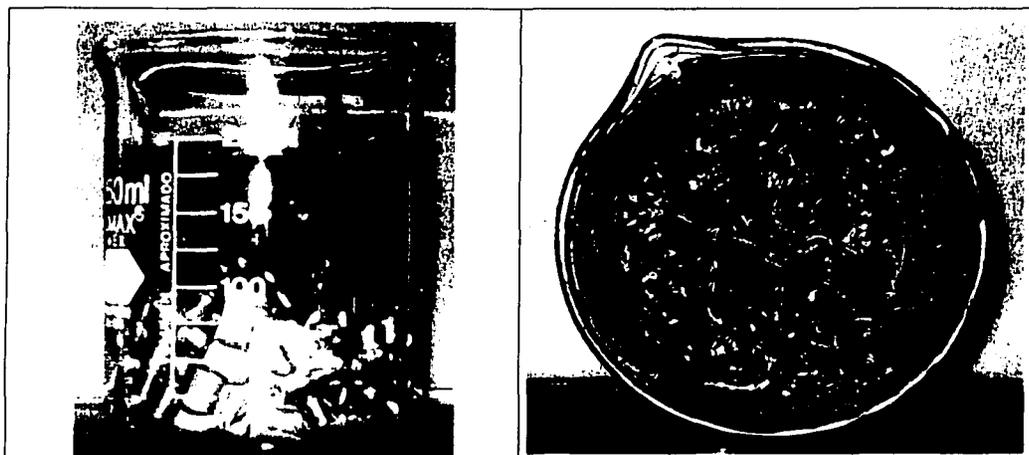


Figura B.11. Muestra de sedimentos de Crudo Maya impregnada en empaque de acero inoxidable.

La muestra impregnada en el empaque se introdujo en la sección de equilibrio del aparato de extracción supercrítica, mostrado a detalle en varias figuras del Capítulo 2 de esta tesis. La extracción de los hidrocarburos de alta masa molecular presentes en la muestra de sedimentos se realizó con etano supercrítico. En la Figura B.12 se muestra una celda donde se recolectaron los hidrocarburos extraídos de los sedimentos.

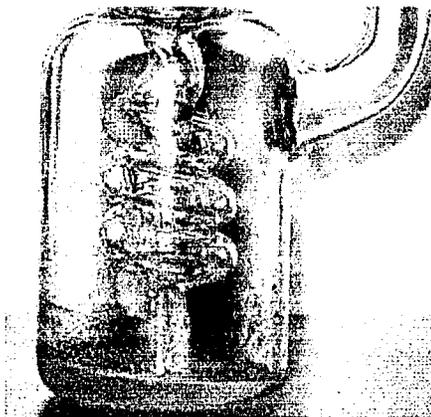


Figura B.12. Hidrocarburos extraídos de los sedimentos de Crudo Maya mediante el empleo de etano supercrítico.

Los hidrocarburos extraídos tienen un color amarillo claro y son ligeramente viscosos. Las propiedades fisicoquímicas de estos hidrocarburos serán determinadas posteriormente.

De momento sólo se ha llevado a cabo un análisis cualitativo, en un microscopio electrónico, de la muestra de sedimentos y del residuo del sedimento después de haberle extraído los hidrocarburos con etano supercrítico.

La micrografía de la muestra de sedimentos del tanque de almacenamiento de crudo se incluye en la Figura B.13. En esta micrografía es posible observar una gran cantidad de partículas sólidas (partículas brillantes), las cuales son metales, arena, etc. De un análisis elemental se determinó que estas partículas están compuestas principalmente de sodio, magnesio, aluminio, silicio, cromo, azufre, cloro y potasio. La zona oscura de la Figura B.13 corresponde a hidrocarburos.

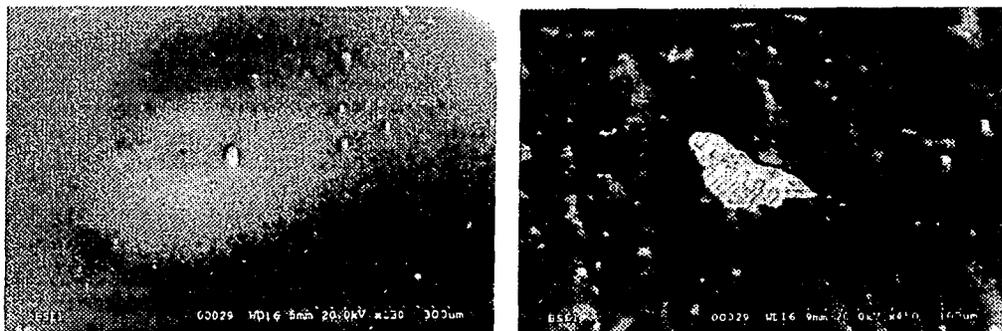


Figura B.13. Micrografía del sedimento de Crudo Maya, la imagen de la izquierda tiene una ampliación de 130x, la de la derecha de 450x.

En la Figura B.14 se muestra una micrografía del material residual al cual le fueron extraídos los hidrocarburos. En esta figura se observa que en estos residuos se mantuvieron las partículas presentes en los sedimentos del Crudo Maya. La concentración de hidrocarburo presente en la muestra original fue de 18,000 cuentas, mientras que en el residuo mostrado en la Figura B.14 fue de 2,600 cuentas. Por lo que es posible establecer que a la muestra original del sedimento de Crudo Maya se le separó una gran cantidad del hidrocarburo presente en la misma. El hecho de que todavía este presente hidrocarburo en la muestra tratada con un disolvente supercrítico indica que es necesario continuar el estudio variando condiciones de presión, temperatura y/o tipo de disolvente.

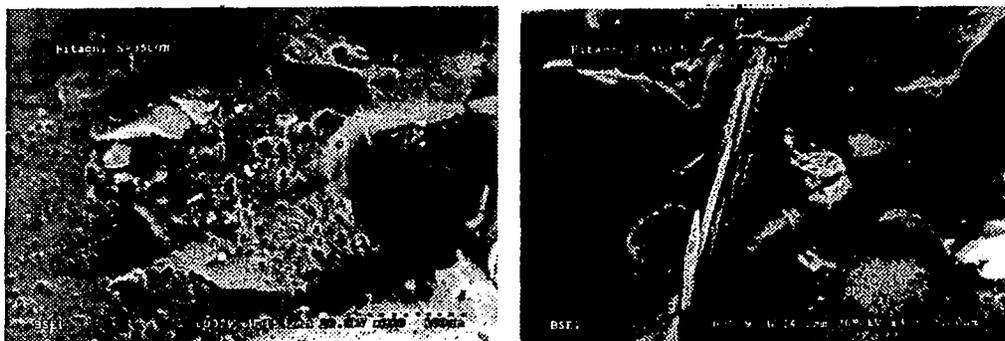


Figura B.14. Micrografía del residuo obtenido al extraerle los hidrocarburos al sedimento de Crudo Maya con etano supercrítico.

B.5.3 Derrame de hidrocarburos

Durante el 2000 PEMEX derramó 43,949 barriles de crudo en tierra y 535 barriles en el mar (PEMEX, 2000). Los tres principales derrames sucedieron en instalaciones de PEP. El primero en importancia por el volumen involucrado (975 barriles), se debió al deslave del terreno por el que corría el oleoducto entre las instalaciones deshidratadoras de Ágata y El Plan, en el estado de Tabasco. Los otros dos derrames (566 y 503 barriles) ocurrieron a raíz de la corrosión de los oleoductos batería Cactus II-batería Cactus III (Chiapas) y San Andrés I-San Andrés II (Veracruz).

Durante 1999 PEMEX derramó 23,937 barriles de crudo en tierra y 591 barriles en el mar (PEMEX, 1999). Los seis principales derrames ocurrieron en instalaciones de PEP. El segundo en importancia, por el volumen derramado (1,000 barriles), ocurrió por un acto de vandalismo, el resto se debió a problemas de corrosión en los ductos.

En este caso también es posible recuperar los hidrocarburos derramados en el suelo mediante algún DSC utilizando una unidad de recuperación similar a la mostrada en la Figura B.9.

En los tres casos mencionados anteriormente se trata de separar hidrocarburos de tres matrices diferentes. El tipo de hidrocarburos en cada caso es diferente por lo que es necesario determinar las condiciones óptimas de temperatura y presión para realizar cada una de las separaciones antes mencionadas. Incluso deben evaluarse otros disolventes como etano o butano con el fin de seleccionar el disolvente que permita recuperar de la manera más eficiente y económica los hidrocarburos presentes en dichas matrices.

B.5.4 Recuperación de diesel

PEMEX produce en promedio 280 mil barriles diarios de diesel lo que representa un ingreso de 174 mm de pesos (ver Tabla B.1). Por otra parte, produce en promedio 423 mil barriles diarios de combustóleo pero la demanda de este energético se verá disminuida drásticamente en los próximos años debido

principalmente a que Comisión Federal de Electricidad (CFE) dejará de consumir este combustible el cual será sustituido por gas natural para alimentar las plantas de cogeneración de electricidad.

Por lo tanto se propone la separación de hidrocarburos del combustóleo para incorporarlos a la producción de diesel. Esta separación de hidrocarburos se puede llevar a cabo mediante un DSC ya que a una cierta presión y temperatura es posible extraer preferencialmente los hidrocarburos ligeros del combustóleo.

Considerando una recuperación del 5% del volumen de combustóleo significa que la producción de diesel se incrementaría en 3 mil m³ diarios lo que representaría un ingreso adicional de 9 millones de pesos diarios para PEMEX.

Tabla B.1 Producción diaria promedio de combustibles por parte de PEMEX.

Producto	Miles de barriles diarios promedio (2000)	Miles de m ³ diarios promedio (2000)	\$ promedio / m ³ Octubre de 2001	Ingresos diarios mm Octubre de 2001
gasolinas	466	74	5,329.50	394
turbosina	55	9	1,741.41	16
diesel	280	45	3,875.36	174
Combustóleo	423	67	1,074.53	72
asfaltos	31	5		
lubricantes	6	1		

Fuente: Memorias de labores de PEMEX 2000 y 2001 y Página web: <http://www.conae.gob.mx/precios/precombustibles.html>

B.5.5 Incremento en la producción de gasolina

Durante la refinación del petróleo PEMEX-Refinación produce 466 mil barriles diarios de gasolina (Tabla B.1), pero aún esta producción es insuficiente para satisfacer la demanda nacional. Por lo que con el fin de contribuir a incrementar la producción de gasolina al incluir un proceso que haría más eficiente el procesamiento del crudo se propone la recuperación de hidrocarburos del residuo de la torre de destilación al vacío, para incrementar la alimentación al proceso de craking catalítico e incrementar la producción de gasolina.

La conversión a gasolina del hidrocarburo alimentado a una planta FCC es del 80 %, aproximadamente. Considerando que se logran recuperar 100 barriles diarios de hidrocarburos del residuo de la torre de destilación al vacío y que de estos se obtuvieran 50 barriles de gasolina (cálculo conservador), esto significaría un ingreso adicional a PEMEX de 16 millones de pesos diarios, tomando en cuenta un precio promedio de la gasolina de \$ 5,329.50 por m³, el cual se presentó en octubre de 2001.

De los dos ejemplos mencionados anteriormente se puede concluir que los disolventes supercríticos tienen un gran potencial de aplicación en la industria petrolera nacional tanto de alto impacto ambiental como de alto impacto económico. Por lo que es necesario continuar con proyectos de investigación enfocados a resolver los problemas antes mencionados, entre otros. Con el desarrollo de este proyecto doctoral se han creado las bases para realizar estudios de ESC por lo que no será difícil continuar con este tipo de estudios. Lo anterior permitirá el desarrollo de tecnología propia y ayudará a disminuir la dependencia tecnológica de México con el extranjero.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice C

Divulgación de resultados

Los resultados obtenidos en este proyecto de investigación han sido presentados en diferentes foros, tales como: revistas con arbitraje y congresos nacionales e internacionales. A continuación se mencionan los títulos de los trabajos y los foros donde han sido presentados dichos resultados.

Publicación en revistas con arbitraje

Solubility of n-octadecane in supercritical carbon dioxide at 310, 313, 333, and 353 K, in the range 10 - 20 MPa. Rafael Eustaquio-Rincón and Arturo Trejo. Fluid Phase Equilibria 185 (2001)231-239.

Extraction of n-eicosane with supercritical carbon dioxide, in the range 310 - 353 K, and 10 - 20 MPa. Rafael Eustaquio-Rincón and Arturo Trejo. (2003) J. Supercritical Fluids. Enviado para publicación.

Cosolvent for enhanced solubilities of heavy hydrocarbons in supercritical carbon dioxide. Rafael Eustaquio-Rincón, and Arturo Trejo. (2003) J. Supercritical Fluids. Enviado para publicación.

Patente

Aparato y metodología para la determinación de la capacidad de extracción con disolventes a condiciones supercríticas. Rafael Eustaquio Rincón, María Esther Rebolledo Libreros y Arturo Trejo. junio 11, 2001. No de Exp. ante Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, Solicitud de registro, 005865, folio PA/a/2001

Presentación en congresos internacionales

Fourteenth Symposium on Thermophysical Properties

An apparatus for the investigation of the solubility of n-octadecane in supercritical carbon dioxide at 310, 313, 333, and 353 K, in the range 10-20 Mpa.

Rafael Eustaquio-Rincón, Arturo Trejo

Boulder, CO USA

25 – 30 de junio del 2000

International Congress on the Process Industries

Supercritical extraction an option for processing heavy crudes. solubility of heavy hydrocarbons in supercritical CO₂.

Rafael Eustaquio Rincón, Arturo Trejo

México, D.F.

18 al 20 de marzo de 2002

5th International Symposium of the ESIQIE

High-pressure experimental studies and correlation of extraction of solids with a supercritical solvent.

Rafael Eustaquio Rincón, Arturo Trejo

Instituto Politécnico Nacional - ESIQIE

29 al 31 de mayo de 2002.

Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties

Solubility of n-eicosane in supercritical CO₂. Experimental data and correlation with two EOS and empirical equation.

Rafael Eustaquio Rincón, Arturo Trejo

Boulder, CO, USA

June 22 - 27, 2003

Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties

Cosolvent Effect on the Solubility of Heavy Hydrocarbons in Supercritical CO₂.

Rafael Eustaquio Rincón, Arturo Trejo

Boulder, CO, USA

June 22 - 27, 2003

Presentación en congresos nacionales

XIV Coloquio Nacional de Termodinámica

Diseño, construcción y prueba de un equipo para estudios de extracción supercrítica. Rafael Eustaquio Rincón, María Esther Rebolledo y Arturo Trejo

Universidad Autónoma de Puebla

6 – 10 de septiembre de 1999

XVI Congreso Nacional de Termodinámica

Solubilidad de hidrocarburos pesados en CO₂ supercrítico.

Universidad de Colima

3 al 7 de septiembre de 2001.

XVII Congreso Nacional de Termodinámica

Solubilidad de n-octacosano en etano supercrítico, a (308 y 323) K

Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco

9 al 13 de septiembre de 2002