

00586



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
POSGRADO EN INGENIERÍA

**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES
LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS
BINARIOS Y TERNARIOS:
HIDROCARBURO + DISOLVENTE POLAR**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

PRESENTA

M. en C. ASCENCIÓN ROMERO MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. ARTURO TREJO RODRÍGUEZ

MÉXICO, D.F.

2004





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.

DEDICATORIA

*Este trabajo lo dedico a mi esposa, **Hilaria Hernández Flores**, por su amor, apoyo incondicional y comprensión, y por su paciencia a lo largo del tiempo de desarrollo de esta Tesis (Gracias mi Amor).*

*A mis hijas (**Nancy y Monserrat**) por ser parte de esa fuerza impulsora que representa la familia, para continuar avanzando en la vida.*

*A mis padres (**Ernesto Romero y Lucila Martínez**†), por su ejemplo de lucha; a mis hermanos y sobrinos.*

*A mi suegra (**Rosa Flores**) por su fino trato; y a la familia Hernández Flores.*

A todos mis demás familiares (directos y políticos) por su amistad y cariño.

A mis amigos,.....y mis enemigos

A Dios.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)**, por darme la posibilidad de obtener este Doctorado, llevando a cabo actividades de investigación científica aplicada.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)**, por el apoyo y las facilidades brindadas para el desarrollo de este trabajo, especialmente al Programa de Investigación en Ingeniería Molecular, donde colaboro a partir de 1999.

Un agradecimiento especial va para el **Dr. Arturo Trejo Rodríguez**, Director de este trabajo quien, a lo largo de más de 20 años, ha impulsado de manera decisiva mi formación como investigador dentro de la Termodinámica del Equilibrio entre Fases y Termofísica, en el IMP; pero además, por haberme brindado su amistad. Fraternalmente, Gracias.

Agradezco también los comentarios y consejos de los Doctores: **Enrique Bazúa Rueda** (UNAM) y **Fernando del Río Haza** (Universidad Metropolitana-Iztapalapa) como parte del Comité Tutorial de este trabajo.

Gracias también a los Doctores: Fernando García Sánchez (Presidente), Eduardo Bárzana García (Primer Vocal), Jesús Alberto Tapia Ochoa (Segundo Vocal), Fernando del Río Haza (Tercer Vocal), Reynaldo Sandoval González (Secretario), Luis Alfonso Torres Gómez (Primer Suplente) y Otilio Hernández Garduza (Segundo Suplente), por sus comentarios y sugerencias, como miembros del Jurado, que enriquecieron el contenido de este trabajo.

A los compañeros y colegas del Laboratorio de Termodinámica del Área de Investigación en Termofísica del IMP: Apolinar, Blanca, Jacinto, Joel, María Esther, Rafael, Raúl, Verónica, por su compañerismo, y el apoyo directo o indirecto hacia este trabajo.

A quienes de manera directa o indirecta han intervenido en el desarrollo de este trabajo.

A TODOS,

!!!!GRACIAS!!!!

ÍNDICE GENERAL

| | Página |
|--|--------|
| Índice General | 1 |
| Índice de Tablas | 5 |
| Índice de Figuras | 9 |
| Resumen | 13 |
| Introducción | 19 |
| Capítulo 1. Generalidades sobre el equilibrio termodinámico entre fases | 31 |
| 1.1. Naturaleza del equilibrio termodinámico | 31 |
| 1.1.1 Clasificación de los Estados de equilibrio | 32 |
| 1.2. La Regla de las Fases de Gibbs | 33 |
| 1.2.1. Sistema binario con tres fases en equilibrio | 34 |
| 1.2.2. Sistema ternario con tres fases en equilibrio | 35 |
| 1.2.3. Sistema cuaternario con dos y tres fases en equilibrio | 36 |
| 1.3. Diagramas de Fases según la clasificación de van Konynenburg | 37 |
| 1.4. Cálculo del equilibrio entre fases fluidas | 40 |
| 1.4.1. Criterio del equilibrio | 42 |
| 1.4.2. Fugacidad | 43 |
| 1.4.2. 1 Coeficiente de fugacidad, actividad y coeficiente de actividad | 44 |
| 1.4.3. Coeficiente de reparto entre fases | 46 |
| 1.4.4 Tipos de cálculo | 47 |
| Referencias | 50 |
| Capítulo 2. Experimentos bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido-vapor de sistemas multicomponentes | 53 |
| 2.1 Antecedentes experimentales | 54 |
| 2.2 El dispositivo experimental | 56 |
| 2.3 Método experimental | 60 |
| 2.4 Descripción de las técnicas analíticas | 63 |
| 2.4.1 Calibraciones cromatográficas | 66 |
| 2.4.1.1 Calibración cromatográfica del sistema binario agua + propileno | 67 |
| 2.4.1.1.1 Resultados de la calibración cromatográfica del sistema binario: agua + propileno | 70 |
| 2.4.1.2 Calibración cromatográfica para establecer los límites de detección de las alcanolaminas | 74 |
| 2.4.1.2.1 Calibración cromatográfica en el intervalo de concentración de la solución acuosa de alcanolaminas bajo estudio | 75 |
| 2.5 Los dispositivos para medir temperatura y presión | 77 |
| Referencias | 77 |
| Capítulo 3. Resultados Experimentales bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido-vapor de sistemas multicomponentes | 81 |
| 3.1 Resultados experimentales del sistema binario agua + propileno | 82 |

ÍNDICE GENERAL (Continuación)

| | Página |
|--|------------|
| 3.2 Resultados experimentales del sistema cuaternario: agua + [Metildietanolamina (MDEA) + Dietanolamina (DEA) 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1] + propileno | 94 |
| 3.3 Discusión de los resultados experimentales | 107 |
| Referencias | 109 |
| CAPÍTULO 4. Cálculo y correlación de la presión parcial del CO₂ y/o H₂S en soluciones líquidas empleando el modelo de Kent-Eisenberg modificado | 111 |
| 4.1. Presión parcial del CO ₂ en soluciones acuosas de mezclas de dos alcanolaminas: Primaria o Secundaria + Terciaria | 112 |
| 4.1.1. Relaciones del equilibrio químico y físico | 115 |
| 4.1.2. Cálculo de la presión parcial del CO ₂ | 121 |
| 4.1.3. Correlación de datos de presión parcial del CO ₂ en soluciones acuosas de DEA + MDEA | 122 |
| 4.1.4. Resultados del cálculo y correlación de la solubilidad del CO ₂ en soluciones acuosas de mezclas de alcanolaminas | 124 |
| 4.2. Solubilidad de CO ₂ y H ₂ S en mezclas de disolvente físico + disolvente químico | 135 |
| 4.2.1 Relaciones del equilibrio físico-químico | 138 |
| 4.2.2 Método de cálculo/correlación | 140 |
| 4.2.3 Resultados de la correlación de la solubilidad del CO ₂ y H ₂ S en mezclas de disolvente físico+ químico | 141 |
| 4.2.3.1 K como función de la temperatura | 143 |
| 4.2.3.2. K como función de la (T) y la concentración de alcanolamina (m) | 145 |
| Referencias | 149 |
| Capítulo 5. Propiedades termofísicas: correlación, estimación y/o predicción | 153 |
| 5.1. Volumen molar de exceso de sistemas multicomponentes | 153 |
| 5.2. Tensión Superficial de Sustancias Puras. Correlación, estimación y/o predicción | 179 |
| 5.2.1. Tensión Superficial de Series Homólogas de Hidrocarburos | 180 |
| 5.2.1.1 Modelo desarrollado para la correlación de datos de tensión superficial de sustancias puras de series homólogas de hidrocarburos | 181 |
| 5.2.1.2. Esquema de Correlación de la tensión superficial de sustancias puras de series homólogas de hidrocarburos | 183 |
| 5.2.1.3. Resultados de la Correlación de datos experimentales de tensión superficial de sustancias puras de series homólogas de hidrocarburos | 184 |
| 5.2.2. Tensión Superficial de Isómeros de las Series Homólogas de Hidrocarburos | 191 |
| 5.2.2.1 Metodología propuesta para la estimación de la tensión superficial de isómeros de hidrocarburos | 192 |
| Referencias | 200 |

ÍNDICE GENERAL (Continuación)

| | Página |
|--|--------|
| Contribuciones originales de este trabajo | 203 |
| Divulgación de los resultados obtenidos | 205 |
| Trabajo a futuro | 206 |
| Conclusiones Generales de este Trabajo | 209 |
| Apéndice A. Cálculo del error asociado a la preparación de las muestras por pesada. | 211 |
| Apéndice B. Términos y cantidades relacionadas con el empleo de una función lineal para la calibración de una respuesta de un instrumento analítico. | 213 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | Página |
|--|--------|
| Tabla I.1. Composición típica del gas licuado en la Refinería de Salamanca, Gto. (PEMEX, 1996b). | 23 |
| Tabla 2.1. Concentración de los componentes de las diferentes mezclas consideradas para generar la curva de calibración del sistema binario agua + propileno. | 70 |
| Tabla 2.2. Resultados cromatográficos obtenidos para la mezcla de calibración con 0.077 g de agua y 0.764 g de propileno. | 71 |
| Tabla 2.3. Comparación de %A experimentales y calculadas con la ecuación de ajuste para el sistema agua + propileno. | 73 |
| Tabla 2.4. Resultados de la calibración cromatográfica del sistema ternario agua + MDEA + DEA, en la región de baja concentración de alcanolaminas. | 75 |
| Tabla 2.5. Muestra de las cantidades empleadas para preparar una mezcla utilizada para la calibración cromatográfica, del sistema ternario agua + MDEA + DEA, con relación masa MDEA/DEA= 2.6 | 76 |
| Tabla 2. 6. Ecuaciones de las curvas de calibración cromatográfica para el sistema ternario agua + MDEA + DEA. | 76 |
| Tabla 3.1. Resultados del análisis cromatográfico de una muestra de la fase vapor, del equilibrio entre fases líquido-vapor del sistema binario agua + propileno a T=310.94 K. | 83 |
| Tabla 3.2. Datos experimentales de concentración de propileno y agua para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 310.94 K, de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y de la fase vapor y líquida rica en el propileno bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor. | 84 |
| Tabla 3.3. Datos experimentales de concentración de propileno y agua, para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 344.26 K, de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y de la fase vapor y líquida rica en el propileno bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor. | 87 |
| Tabla 3.4. Datos experimentales de concentración de propileno y agua, para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 318.15 K, de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y de la fase vapor y líquida rica en el propileno bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor. | 89 |
| Tabla 3.5. Valores de temperatura y presión a lo largo de la curva de equilibrio de tres fases líquido-líquido-vapor del sistema binario agua + propileno, reportados por Li y McKetta (1963), y obtenidos en este trabajo. | 90 |
| Tabla 3.6. Resultados experimentales de la concentración de (agua+MDEA+DEA) y propileno en las fases ricas en el hidrocarburo, bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, y de la concentración de propileno y agua en la fase líquida rica en solución acuosa de alcanolaminas del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1] + propileno, a la temperatura de 313.15 K. | 97 |

ÍNDICE DE TABLAS (Continuación)

| | Página |
|---|--------|
| Tabla 3.7. Resultados experimentales de la concentración de agua+MDEA+DEA y propileno en las fases ricas en el hidrocarburo bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, y de la concentración de propileno en la fase líquida rica en solución acuosa de alcanolaminas del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1]] + propileno, a la temperatura de 323.15 K. | 100 |
| Tabla 3.8. Resultados experimentales de la concentración de agua+MDEA+DEA y propileno en las fases ricas en el hidrocarburo bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, y de la concentración de propileno en la fase líquida rica en solución acuosa de alcanolaminas del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1]] + propileno, a la temperatura de 333.15 K. | 104 |
| Tabla 4.1. Valores de coeficientes para las constantes de equilibrio (ecuaciones 3.1.4 a 3.1.6) y constante de la ley de Henry empleados en los diferentes cálculos que se incluyen en este trabajo | 119 |
| Tabla 4.2. Valores de parámetros a_i y b_i de las constantes aparentes de equilibrio, empleados para calcular la solubilidad del CO ₂ en soluciones acuosas de mezclas de MEA (m ₁) + MDEA (m ₂). | 122 |
| Tabla 4.3. Intervalos de las diferentes cantidades de los puntos experimentales considerados para la correlación de datos de solubilidad del CO ₂ en soluciones acuosas de DEA + MDEA. | 126 |
| Tabla 4.4. Valores de parámetros a_i y b_i , optimizados en este trabajo, para correlacionar la solubilidad del CO ₂ en soluciones acuosas de mezclas de DEA (m ₁) + MDEA (m ₂) | 126 |
| Tabla 4.5. Comparación de datos experimentales de la presión parcial del CO ₂ en soluciones acuosas de DEA + MDEA con resultados de la correlación | 129 |
| Tabla 4.6. Resumen de los sistemas considerados para la implementación del modelo de Kent-Eisenberg para representar la presión parcial del gas ácido en el sistema bajo estudio | 137 |
| Tabla 4.7. Valores de los coeficientes de la ecuación 3.2.13 que permiten calcular Hk en el intervalo de temperatura (298-373) K | 142 |
| Tabla 4.8. Comparación de valores calculados (Ec. 3.2.13 y coeficientes de la Tabla 3.7) y los derivados experimentalmente Hk (kPa/(mol de gas ácido/mol de disolvente físico por kg de mezcla disolvente) | 142 |
| Tabla 4.9. Valores de los coeficientes de la ecuación 3.2.14 para las K como función de la temperatura en el intervalo (303-373) K | 143 |
| Tabla 4.10. Comparación de valores experimentales y calculados de α /(mol de gas ácido/mol de alcanolamina) | 144 |
| Tabla 4.11. Valores de A _i and B _i (Ec. 3.2.16) para las K como función de la temperatura y la concentración de alcanolamina | 146 |
| Tabla 4.12. Comparación de valores experimentales y calculados de α /(mol de gas ácido/ mol de alcanolamina) | 147 |

ÍNDICE DE TABLAS (Continuación)

| | Página |
|---|--------|
| Tabla 5.1. Valores experimentales de volumen molar de exceso del sistema binario butanonitrilo (x_1) + n-heptano (x_2) (Amezola-Guzmán, 1998) empleados para obtener los parámetros de la ecuación de Redlich-Kister, a las temperaturas anotadas | 158 |
| Tabla 5.2. Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister obtenidos de la correlación de datos experimentales de volumen de exceso del sistema butanonitrilo + n-heptano. Se considera una funcionalidad cuadrática con la temperatura para los parámetros A_k | 159 |
| Tabla 5.3. Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister obtenidos de la correlación de datos experimentales de volumen de exceso del sistema butanonitrilo + n-heptano. Se considera una funcionalidad lineal con la temperatura para los parámetros A_k | 160 |
| Tabla 5.4. Comparación de los parámetros de la ecuación original de Redlich-Kister con la ecuación de Redlich-Kister con 6 parámetros y con 9 parámetros que incorporan la funcionalidad con temperatura del sistema: x_1 Butanonitrilo + $(1-x_1)$ Heptano | 161 |
| Tabla 5.5. Valores experimentales de densidad y volumen molar de exceso del sistema ternario AMP (x_1) + MDEA (x_2) + agua (x_3), a diferentes concentraciones y temperaturas, empleados para obtener los parámetros ajustables de la ecuación polinomial de Redlich-Kister | 164 |
| Tabla 5.6. Parámetros ajustados de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema AMP(x_1) + DEA (x_2) + H ₂ O (x_3) | 172 |
| Tabla 5.7. Comparación de valores de densidad experimentales y derivados empleando el esquema de correlación descrito en párrafos anteriores, para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H ₂ O | 175 |
| Tabla 5.8. Resultados de la correlación de valores experimentales de tensión superficial de los n-alcanos C5-C8 (Grigoryev et al, 1992) empleando la ecuación 5.2.3 | 184 |
| Tabla 5.9. Comparación de valores de los parámetros de la ecuación empleada por Grigoryev et al (1992) para los n-alcanos individuales y aquellos derivados de la ecuación 5.2.3 | 185 |
| Tabla 5.10. Valores de los parámetros ajustables de la ecuación 4.2.4 y desviación estándar de la correlación de valores experimentales de tensión superficial de los n-alcanos C ₅ - C ₈ reportados por Grigoryev et al. (1992) | 185 |
| Tabla 5.11. Resultados de la correlación de datos experimentales de tensión superficial de diferentes series homólogas de hidrocarburos empleando la ecuación 5.2.3 | 188 |
| Tabla 5.12. Resultados de la correlación de datos experimentales de tensión superficial de diferentes series homólogas de hidrocarburos empleando la ecuación 5.2.4 | 188 |

ÍNDICE DE TABLAS (Continuación)

| | Página |
|--|--------|
| Tabla 5.13. Comparación de valores experimentales de tensión superficial para el n-butano (Calado et al., 1978) y aquellos predichos con las ecuaciones 5.2.3 y 5.2.4 | 189 |
| Tabla 5.14. Valores de volumen molar, parámetro de solubilidad total y factor de "isomerismo" para los diferentes isómeros incluidos en el estudio llevado a cabo en este trabajo. | 194 |
| Tabla 5.15 Comparación de valores experimentales (Jasper, 1972) y calculados, con la metodología propuesta en este trabajo, de tensión superficial de isómeros del n-hexano | 196 |
| Tabla 5.16. Resultados globales de la predicción de valores de tensión superficial de isómeros de diferentes hidrocarburos considerados en este trabajo | 198 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Página |
|---|--------|
| Figura 1.1. Diagrama esquemático de una planta de endulzamiento de hidrocarburos. (PEMEX, 1996). | 21 |
| Figura 1.1. Clasificación de los estados de equilibrio. a) Estable, b) Metaestable, c) Inestable, y d) Neutral | 33 |
| Figura 1.2. Sistema termodinámico a T y p dadas con tres fases en equilibrio | 35 |
| Figura 1.3. Diagramas de fases mostrados por diversos sistemas binarios, según la clasificación de van Konynenburg en coordenadas p-T | 38 |
| Figura 2.1. Diagrama esquemático del dispositivo experimental desarrollado en este proyecto para el estudio de los equilibrios entre fases líquido-vapor y líquido-líquido-vapor. | 57 |
| Figura 2.2. Diagrama esquemático de la celda de equilibrio, y celda portamuestras empleadas en este trabajo. | 59 |
| Figura 2.3. Diagrama esquemático del arreglo cromatográfico empleado para obtener los resultados experimentales de este trabajo. | 65 |
| Figura 2.4. Celda en acero inoxidable utilizada en la preparación de muestras de calibración | 69 |
| Figura 2.5 Sistema de expansión utilizado durante la calibración cromatográfica | 69 |
| Figura 2.6. Curva de calibración de la fracción molar de propileno en función del %A del propileno para el sistema agua + propileno. | 73 |
| Figura 3.1. Comparación de resultados experimentales reportados por Li and McKetta(1963) y obtenidos en este trabajo, para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 310.94 K. | 86 |
| Figura 3.2. Comparación de resultados experimentales reportados por Li y McKetta(1963) y los obtenidos en este trabajo para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 344.26 K. | 87 |
| Figura 3.3. Gráfico de diferencias de la concentración del propileno en las fases ricas en el hidrocarburo como función de la presión, entre valores reportados por Li y McKetta (1963) y los obtenidos en este trabajo, para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 344.26 K. | 88 |
| Figura 3.4. Resultados experimentales obtenidos en este trabajo, del equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido-vapor para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 318.15 K. | 89 |
| Figura 3.5. Resultados experimentales, de este trabajo y de literatura, de presión como función de temperatura del sistema agua + propileno, correspondientes a la curva de tres fases líquido-líquido-vapor. | 91 |
| Figura 3.6 Diagrama esquemático que muestra el panorama (Presión-Temperatura) general sobre los equilibrios entre fases que puede mostrar un sistema binario agua + hidrocarburo. | 92 |

ÍNDICE DE FIGURAS (Continuación)

| | Página |
|---|--------|
| Figura 3.7 Diagrama esquemático isotérmico que muestra el panorama (Presión-Concentración) general sobre los equilibrios entre fases que puede manifestar un sistema binario agua + hidrocarburo a una temperatura dada. | 93 |
| Figura 3.8. Resultados experimentales de la concentración de agua+MDEA+DEA en las fases ricas en el hidrocarburo, bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1]] + propileno, a la temperatura de 313.15 K. | 98 |
| Figura 3.9. Resultados experimentales de la concentración de propileno, etano y metano en la fase líquida rica en solución acuosa de alcanolaminas (MDEA+DEA, propileno), (MDEA 3.0 M, etano y metano) bajo condiciones de presión a las que el sistema mostró el equilibrio líquido-líquido-vapor. | 99 |
| Figura 3.10. Resultados experimentales de la concentración de propileno en la fase líquida rica en la solución acuosa de alcanolaminas bajo condiciones de presión a las que el sistema mostró tres fases en equilibrio (T= 313.15 K) de este trabajo y reportados en la literatura para la solubilidad del propano en una solución acuosa de DEA o MDEA 3.0 M, a la misma temperatura. | 99 |
| Figura 3.11. Resultados experimentales de la concentración de agua en las fases ricas en el hidrocarburo, bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1]] + propileno, a la temperatura de 323.15 K. | 103 |
| Figura 3.12. Resultados experimentales de la concentración de propileno en la fase líquida rica en la solución acuosa de alcanolaminas, bajo condiciones de presión a las que el sistema mostró tres fases en equilibrio, a la temperatura de 323.15 K. | 103 |
| Figura 3.13. Resultados experimentales de la concentración de agua(+MDEA+DEA) en las fases ricas en el hidrocarburo, bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1]] + propileno a la temperatura de 333.15 K. | 106 |
| Figura 3.14. Resultados experimentales de la concentración de propileno en la fase líquida rica en la solución acuosa de MDEA + DEA bajo condiciones de presión a las que el sistema mostró dos y tres fases en equilibrio, a la temperatura de 333.15 K. | 106 |
| Figura 4.1. Comparación de valores experimentales y calculados de la solubilidad del CO ₂ en la solución acuosa de MEA (0.8M) y MDEA (3.4 M) a diferentes temperaturas | 125 |
| Figura 4.2. Comparación de valores experimentales y calculados de la solubilidad del CO ₂ en la solución acuosa de MEA (2.1 M) y MDEA (2.1 M) a diferentes temperaturas | 125 |

ÍNDICE DE FIGURAS (Continuación)

| | Página |
|--|--------|
| Figura 4.3. Comparación de valores experimentales y calculados de la presión parcial del CO ₂ en solución acuosa de DEA (0.80M) + MDEA (3.40M) a diferentes temperaturas | 132 |
| Figura 4.4. Comparación de valores experimentales y calculados de la presión parcial del CO ₂ en solución acuosa de DEA (0 M) + MDEA (4.28 M) a (373.15 y 393.15) K | 132 |
| Figura 4.5. Resultados obtenidos empleando el esquema de cálculo propuesto, para la presión parcial del CO ₂ en soluciones acuosas de dos alcanolaminas. La solución acuosa considerada es de 4.5 M de alcanolamina total con DEA (1.0 M) + MDEA (3.5 M) a diversas temperaturas. Se muestra el ciclo absorción-regeneración con la línea marcada | 133 |
| Figura 4.6. Resultados obtenidos empleando el esquema de cálculo propuesto, para la presión parcial del CO ₂ como función de la molaridad de la DEA en la solución acuosa. La solución acuosa considerada es de 4.5 M de alcanolamina total a 293.15 K. Se muestran curvas de iso-carga de CO ₂ | 134 |
| Figura 4.7. Comparación de datos experimentales y calculados de la solubilidad del CO ₂ en la mezcla de disolventes sulfolano + DEA (30 % masa), a diferentes temperaturas, empleando K como función de la temperatura | 145 |
| Figura 4.8. Comparación de valores de la solubilidad, experimental (símbolos) y calculada (línea continua), del H ₂ S en la mezcla sulfolano+DEA (15, 30 and 50 %masa), a 323.15 K, empleando K como función de la temperatura y la concentración de la alcanolamina | 148 |
| Figura 4.9. Comparación de valores experimentales y calculados de la solubilidad del H ₂ S en soluciones de NMP+MEA (15 % masa), a diferentes temperaturas | 148 |
| Figura 5.1 Gráfica de volumen molar de exceso vs concentración de butanonitrilo en fracción molar, del sistema binario butanonitrilo (x_1) + n-heptano (x_2) (Amezola-Guzmán, 1998), a las temperaturas indicadas | 158 |
| Figura 5.2 Gráfica que muestra la comparación de valores experimentales y calculados con la ecuación de Redlich-Kister, de volumen molar de exceso del sistema binario butanonitrilo (x_1) + n-heptano (x_2) (Amezola-Guzmán, 1998), a las temperaturas indicadas | 161 |
| Figura 5.3 Puntos de los sistemas binarios, AMP+H ₂ O, DEA+H ₂ O y del sistema ternario AMP+DEA+H ₂ O para los que se han obtenido valores experimentales de densidad y volumen molar de exceso empleados en la correlación con la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 313.15 K | 173 |
| Figura 5.4 Puntos de los sistemas binarios AMP + DEA, AMP + H ₂ O, DEA + H ₂ O y del sistema ternario AMP+DEA+H ₂ O para los que se han obtenido valores experimentales de densidad y volumen molar de exceso empleados en la correlación con la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 323.15 K | 174 |

ÍNDICE DE FIGURAS (Continuación)

| | Página |
|--|--------|
| Figura 5.5 Fotografía de una gota de líquido generada durante la determinación de la tensión superficial empleando el método de la gota pendiente | 178 |
| Figura 5.6. Diferencias entre valores experimentales, Grigoryev et al. (1992), y calculados con la ecuación 4.2.3 para los n-alcanos C ₅ a C ₈ , desde su punto triple y hasta su temperatura crítica líquido-vapor | 186 |
| Figura 5.7. Gráfica de tensión superficial vs temperatura para los n-alcanos C ₅ -C ₈ . Los símbolos corresponden a los valores experimentales (Grigoryev et al, 1992) y las líneas continuas corresponden a los valores derivados con la ecuación 5.2.3 | 187 |
| Figura 5.8. Comparación entre valores experimentales (Calado et al., 1978) y predichos de tensión superficial para el n-butano. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas corresponden a los valores calculados con las dos ecuaciones propuestas en este trabajo | 190 |
| Figura 5.9 Gráfica de tensión superficial vs temperatura para el n-hexano= C ₆ y sus isómeros (2-metilpentano = 2mC ₅ , 3-metilpentano = 3mC ₅ , 2,2-dimetilbutano = 2,2dmC ₄ , y 2,3-dimetilbutano = 2,3-dmC ₄). Los símbolos representan a los valores experimentales (Jasper, 1972) y las diferentes líneas corresponden a la predicción de la tensión superficial empleando la metodología propuesta | 197 |
| Figura 5.10. Gráfico de diferencias de tensión superficial $\Delta\gamma(\text{exp-cal})$, como función de la temperatura, de 14 isómeros del n-octano, los datos experimentales utilizados son de la compilación de Jasper(1972) | 198 |

RESUMEN

Este trabajo doctoral incluye diversas contribuciones en el campo de la Termofísica, tanto experimentales como de correlación de propiedades de interés para el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos. El trabajo desarrollado está enfocado a cubrir algunas de las necesidades que tienen que ser cubiertas cuando se lleva a cabo la selección y evaluación de nuevos disolventes para el proceso de endulzamiento de corrientes gaseosas de hidrocarburos. La selección y evaluación de nuevos disolventes para el endulzamiento implica el conocimiento de diversas propiedades tanto del equilibrio entre fases como termofísicas para el diseño, construcción, operación y optimización de unidades industriales de endulzamiento.

Los estudios relacionados a la aplicación mencionada son, en la mayoría de los casos, complejos por lo que se inician con sistemas relativamente simples, representativos de la aplicación industrial. En este sentido, para el caso del equilibrio de fases de sistemas formados por agua o solución acuosa de alcanolaminas + hidrocarburo, los cuales pueden mostrar el equilibrio de tres fases (líquido-líquido-vapor) son los representativos del sistema industrial de endulzamiento para corrientes licuadas de hidrocarburos. Para estos sistemas, se estableció la distribución del hidrocarburo en las fases en equilibrio.

Las contribuciones que se hacen con este trabajo incluyen una parte experimental enfocada al estudio del equilibrio entre fases líquido-vapor y líquido-líquido-vapor de sistemas de interés para el proceso mencionado; y otra relacionada con el cálculo y/o correlación de propiedades como: la solubilidad de gases ácidos en soluciones líquidas (acuosas y no acuosas), el volumen molar de exceso de las mezclas de disolventes empleadas en el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos, y la tensión superficial de sustancias puras con énfasis en la de los hidrocarburos.

El trabajo experimental incluye el desarrollo de un nuevo dispositivo experimental, diseñado y construido en su totalidad en este trabajo, el cual permite llevar a cabo estudios relacionados con el equilibrio de fases de sistemas que muestran dos y tres fases en equilibrio, con la ventaja de poder observar visualmente estas fases, a través de ventanas de borosilicato. Este dispositivo puede operar a temperaturas entre la ambiente y hasta 345 K, y a presiones de hasta 3500 kPa. Un detalle importante de este dispositivo es que la celda de equilibrio tiene adaptados varios puertos de muestreo que permiten el muestreo y análisis en línea, a través de un cromatógrafo de gases, de las muestras de las diferentes fases en equilibrio, lo cual permite actualmente obtener resultados de concentración de las especies presentes con una precisión de ± 0.0006 en fracción molar para la concentración del propileno en la muestra, considerando la estabilidad en la temperatura.

Los resultados experimentales obtenidos corresponden a la concentración de los componentes del sistema, de las fases vapor y líquida rica en hidrocarburo a diferentes valores de presión tanto en la región del equilibrio líquido-vapor como a aquella del

equilibrio líquido-líquido-vapor. Para el sistema binario agua + propileno se obtuvieron resultados a dos temperaturas (310.94 y 344.26) K que permitieron llevar a cabo la calibración de este dispositivo experimental, comparando estos resultados experimentales con aquellos reportados por Li y McKetta (1963). La comparación de valores de concentración mostró una diferencia promedio de ± 0.001 en fracción molar del propileno (o agua), la cual puede manejarse como exactitud de la información obtenida. Se obtuvieron además resultados experimentales para el mismo sistema binario a 318.15 K, estos son resultados originales de este trabajo. Los resultados obtenidos para este sistema binario, a las tres temperaturas ya mencionadas correspondieron a condiciones de temperatura y presión a las cuales el sistema mostró dos (líquido-vapor) y tres (líquido-líquido-vapor) fases en equilibrio, junto con la concentración de ambos componentes en las fases vapor y líquida rica en hidrocarburo.

Se obtuvieron también, resultados experimentales similares a los descritos para el binario, esto es, temperatura, presión y concentración de los componentes agua y propileno en las fases vapor y líquida rica en el hidrocarburo, y en algunos casos de la fase líquida rica en la solución acuosa, para el sistema cuaternario agua + [Metildietanolamina (MDEA) + Dietanolamina (DEA)] 25 % masa + propileno, a las temperaturas de (313.15, 323.15 y 333.15) K. Los valores de concentración en fracción molar para el propileno se obtuvieron con una precisión de ± 0.0006 . Se resalta el que se incluyen algunos resultados de la concentración del propileno en las fases líquida en la solución acuosa de alcanolaminas. Todos estos resultados son también originales de este trabajo.

Los estudios relacionados con el endulzamiento de hidrocarburos son, en la mayoría de los casos, complejos por lo que se inician con sistemas relativamente simples, representativos de la aplicación industrial. En este sentido, los resultados incluidos en el Capítulo 3 son los representativos del sistema industrial de endulzamiento para corrientes licuadas de hidrocarburos. Para estos sistemas, se estableció la distribución del hidrocarburo en las fases en equilibrio, sin considerar la presencia de algún gas ácido. No obstante, estos resultados son valiosos por sí solos.

En el Capítulo 4 se muestra, en la primera sección, la implementación de un esquema de cálculo/correlación de datos de la solubilidad del dióxido de carbono (CO_2) en soluciones acuosas de dos alcanolaminas. Se desarrollaron dos niveles de cálculo que pueden manejarse empleando el modelo modificado por Li y Shen (1993), Hu y Chakma (1990) que tiene como antecedente aquel desarrollado por Kent y Eisenberg (1976). En el primer caso, se obtienen valores de la presión parcial del CO_2 como función de la carga (número de moles de CO_2 por moles totales de alcanolamina) del CO_2 en el sistema, conociendo de antemano los valores de los parámetros de las constantes de equilibrio aparente correspondientes. Esto se efectuó para calcular la presión parcial del CO_2 en soluciones acuosas de mezclas de monoetanolamina (MEA) + MDEA para lo cual se utilizan los parámetros de las ecuaciones que representan las constantes de equilibrio de estas alcanolaminas en solución acuosa. En el segundo caso, se llevó a

cabo la correlación de datos experimentales de la presión parcial del CO₂ como función de la carga de CO₂ en el sistema cubriendo los siguientes intervalos de las variables: carga de CO₂, 0.091 a 1.090; Presión parcial del CO₂/kPa, 0.034 a 3756.0; Temperatura/K, 298.15 a 393.15; molaridad de DEA en la solución acuosa (moles de DEA/kg solución), 0 a 4.20; molaridad de MDEA en la solución acuosa (moles de MDEA/kg solución), 0 a 4.28. Para la correlación de la presión parcial del CO₂ se obtuvo una desviación estándar de 152.74 kPa.

También en el Capítulo 4, se muestra un esquema similar al descrito en el párrafo anterior para correlacionar la presión parcial de los gases ácidos CO₂ y/o H₂S en mezclas de un disolvente físico con uno químico, soluciones que actualmente despiertan nuevamente el interés para ser aplicadas en el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos empleando la absorción con disolventes. Los disolventes físicos considerados fueron: la N-metilpirrolidona (NMP), el sulfolano y el carbonato de propileno, los cuales fueron mezclados individualmente con una de las alcanolaminas MEA o DEA. La información experimental empleada durante las correlaciones cubre temperaturas entre 298 y 373 K, presión parcial del gas ácido de hasta 2200 kPa, carga de gas ácido de hasta 1.0, concentración de alcanolamina en la solución de hasta 30 % masa. Las correlaciones se llevaron a cabo con un error máximo de 6% para la presión parcial del gas ácido en la solución (Murrieta-Guevara et al., 2000). Lo descrito en los dos últimos párrafos forma parte del Capítulo 4, y representa una contribución original de este trabajo.

Los resultados incluidos en el Capítulo 4 representan un aporte de este trabajo a la generalización del comportamiento experimental observado de la solubilidad de los gases ácidos en dos tipos de disolventes (soluciones acuosas de mezclas de alcanolaminas y mezclas de disolvente físico + químico), con lo cual se puede observar, de manera directa, el cambio en la solubilidad del gas ácido en estos disolventes, información de gran utilidad para el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos.

En el Capítulo 5 se muestra la implementación de un esquema de correlación de datos experimentales de volumen de exceso de sistemas binarios y ternarios que emplea la ecuación de Redlich-Kister. Lo desarrollado en este proyecto permite hacer el cálculo del volumen molar de exceso de un sistema ternario empleando exclusivamente información de los sistemas binarios que conforman al ternario, o la posibilidad de emplear información del volumen molar de exceso tanto de los binarios como del ternario mismo para los mismos fines. El sistema ternario que se trabajó para llevar a cabo la implementación del esquema de cálculo/correlación mencionado fue el formado por 2-Amino-2-metil-1-propanol (AMP) (x_1) + Metildietanolamina (MDEA) (x_2) + agua (x_3). La desviación estándar del ajuste fue de $3.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para el V^E y $1.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para cuando se compararon los valores de densidad, para los 321 experimentales considerados (Ramírez-Verduzco et al., 2004, Águila-Hernández et al., 2001).

El Capítulo 5, muestra también un esquema de correlación que se desarrolló para representar datos experimentales (interpolación y extrapolación en temperatura) de tensión superficial de las siguientes series homólogas de hidrocarburos: n-alcenos (C_5-C_{20}), 1-alcenos (C_5-C_{20}), cicloalcenos (C_5-C_8) y aromáticos (C_6-C_{10}). Las ecuaciones propuestas representan la tensión superficial de los compuestos de las series homólogas mencionadas como función de su masa molecular y de la temperatura, en el intervalo completo del estado líquido de las mismas. La desviación estándar, en $mN\ m^{-1}$, de la correlación correspondiente, junto con el número de puntos experimentales considerados en la misma fueron 0.25 (260), 0.016 (159), 0.23 (23) y 0.68 (48), respectivamente (Romero-Martínez y Trejo, 1998).

Otra contribución de este trabajo doctoral, que se muestra en el Capítulo 5, es en la misma línea de derivar valores de tensión superficial de sustancias puras, la cual corresponde a la propuesta de un nuevo método para la estimación o predicción de valores de tensión superficial de isómeros de hidrocarburos, para lo que se deriva el valor de tensión superficial de un isómero de una serie homóloga dada de hidrocarburos empleando el valor de esta propiedad del miembro "normal" de dicha serie, modificándolo por un parámetro de "isomerismo" que se calcula empleando exclusivamente propiedades conocidas de componente puro (el volumen molar y el parámetro de solubilidad total tanto del isómero como del miembro "normal"). Los resultados obtenidos en esta contribución mostraron una desviación estándar promedio de $0.29\ mNm^{-1}$ con los 497 puntos experimentales empleados para llevar a cabo la comparación entre valores experimentales y calculados, correspondientes a los siguientes números de isómeros: 4 de n-hexano, 8 de n-heptano, 14 de n-octano, 30 de n-nonano, y 4 de 1-penteno (Romero-Martínez et al., 2000).

Las aportaciones del Capítulo 5 de este trabajo representan una contribución importante para dos de las propiedades termofísicas de interés para el diseño y construcción de los equipos industriales de endulzamiento de corrientes de hidrocarburos que emplean la absorción con disolventes. Por un lado, el conocer la densidad de la mezcla disolvente es de vital importancia para la hidráulica del proceso, y por otro, la tensión superficial, desde el punto de vista del cálculo o correlación de esta propiedad, representa una primera incursión del Grupo de Investigación donde se llevó a cabo este trabajo, a la aplicación de esta propiedad al entendimiento de la influencia de esta propiedad en los procesos de transferencia de materia a través de una interfase líquido-vapor, tal como ocurre durante el contacto líquido-gas en el endulzamiento de hidrocarburos.

REFERENCIAS

Águila-Hernández, J., Gómez-Quintana, R., Murrieta-Guevara, F., **Romero-Martínez, A.**, y Trejo, A., 2001. Liquid density of aqueous blended alkanolamines and N-methylpyrrolidone as a function of concentration and temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46: 861 - 867.

Hu, W., y Chakma, A., 1990. Modelling of equilibrium solubility of CO₂ and H₂S in aqueous diglycolamine (DGA) solutions. *Can. J. Chem. Eng.*, 68: 523-525.

Kent, R.L. y Eisenberg, B., 1976. Better data for amine treating. *Hydrocarbon Processing*, 55: 87-90.

Li, C.C. y McKetta, J.J., 1963. Vapor-liquid equilibrium in the propylene-water system. *J. Chem. Eng. Data*, 8: 271-275.

Li, M.H., y Shen, K.P., 1993. Calculation of equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine. *Fluid Phase Equilibria*, 85: 129-140.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M.E., **Romero-Martínez, A.**, y Trejo, A., 2000. Gas-liquid equilibrium of H₂S and CO₂ in binary mixtures of monoethanolamine and diethanolamine with physical solvents. *Latin American Applied Research*, 30: 33-39.

Ramírez-Verduzco, L.F., **Romero-Martínez, A.**, y Trejo, A., 2004. Liquid Density and Molar Excess Volume for the Ternary System: Diethanolamine + 2-Amine-2-Methyl-1-Propanol + Water, in the Full Concentration Range, and at Several Different Temperatures. In preparation.

Romero-Martínez, A. y Trejo, A., 1998. Surface tension of pure hydrocarbons. *Int. J. Thermophys.*, 19: 1605-1614.

Romero-Martínez, A., Trejo, A., y Murrieta-Guevara, F. 2000. Surface tension of isomers of pure hydrocarbons: a method for estimation and prediction. *Fluid Phase Equilibria*, 171: 1-10.

INTRODUCCIÓN

La Ingeniería Química es una de las ramas del conocimiento cuya influencia se manifiesta de manera directa en la vida cotidiana de los seres humanos a través de muchos de los productos que satisfacen sus necesidades. Así, es posible encontrarse con productos tan variados entre los que se incluyen aquellos derivados del petróleo en forma de energéticos, lubricantes, petroquímicos, etc.

El estudio del equilibrio entre fases es uno de los problemas serios a los que tiene que enfrentarse la Ingeniería Química ya que forma parte del análisis que tiene que efectuarse para cualquiera de los procesos de separación que utiliza actualmente la industria, para así ayudar a establecer la factibilidad de aplicación, el diseño, operación u optimización de los mismos.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de este proyecto, el cual fue realizado en su totalidad en las instalaciones del Laboratorio del Área de Investigación en Termofísica (Laboratorio de Termodinámica PVT) del Programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), tienen que ver con uno de los procesos de refinación del petróleo y para el procesamiento del gas natural, el cual puede ser considerado de alto impacto ambiental y económico, que es el “endulzamiento” de corrientes de gases y líquidos empleando la absorción con disolventes. Este proceso tiene como finalidad la eliminación de los gases ácidos: ácido sulfhídrico (H_2S) y bióxido de carbono (CO_2), de diversas corrientes de gases y líquidos generadas durante el procesamiento del crudo o bien como parte integral del acondicionamiento del gas natural.

Sólo para tener una idea de lo que esto representa, conviene mencionar que, en el caso de una refinería, los gases que se generan durante el proceso de “cracking” catalítico, el cual es un proceso que tiene como finalidad el rompimiento de moléculas “pesadas” para incrementar la cantidad de “ligeras”, mismas que se incluyen en las corrientes de gases, gasolinas, diesel, etc., necesitan “endulzarse” para eliminar, principalmente, los gases ácidos ácido sulfhídrico (H_2S) y bióxido de carbono (CO_2), los que se forman por el rompimiento de los heteroátomos presentes en las corrientes que sirven como carga para el proceso de “cracking” ya sea catalítico o térmico (Nelson, 1958).

A nivel industrial, el proceso de “endulzamiento” de corrientes gaseosas y líquidas de hidrocarburos se lleva a cabo empleando soluciones acuosas de alcanolaminas. En el caso específico de la corriente de gases (en estado gaseoso o licuado) de una refinería, este proceso se efectúa en dos unidades: una para el contacto de gases a presiones bajas y otra para gases licuados a presiones moderadas. En ambas unidades se emplea el mismo disolvente para la remoción de los gases ácidos ya mencionados. El disolvente más utilizado a nivel industrial, al menos en México, es una solución acuosa de dietanolamina (DEA), en concentración de 20 a 30 % masa de alcanolamina. La

tecnología que emplea solución acuosa de DEA como disolvente es conocida como Girbotol (Wood, y Storrs, 1938).

Para tener una idea de dónde ubicar la incidencia de los resultados obtenidos en este trabajo, relacionados con el proceso de endulzamiento de gases, en la Figura 1 se muestra esquemáticamente este proceso, tal como se tiene implementado en una unidad industrial de endulzamiento empleada para tratar los efluentes gaseosos y licuados de una planta de “cracking” catalítico. Esto ocurre en una refinería convencional donde el procesamiento está enfocado a producir combustibles. En esta figura se puede observar que se cuenta con dos contactores donde se lleva a cabo el contacto entre el disolvente y la corriente de hidrocarburos a ser endulzada. También se muestra una sección de regeneración del disolvente donde se liberan los gases ácidos absorbidos por éste en las secciones anteriores: Con esto, es factible reciclar el disolvente a los contactores ya mencionados para así completar el ciclo de absorción de gases ácidos – regeneración de disolvente (PEMEX, 1996a).

Muchos son los problemas relacionados con el proceso de endulzamiento de corrientes gaseosas empleando soluciones acuosas de DEA. De éstos, los más importantes son los relacionados con la formación de carbamatos, formados durante la reacción del CO_2 con la DEA. Los carbamatos son sólidos térmicamente estables que representan una pérdida de DEA, su formación es equivalente a la DEA que se pierde, lo que a su vez se refleja en un problema serio de ensuciamiento en los equipos involucrados en este proceso, el absorbedor y el contactor del gas licuado del petróleo (GLP) así como la sección de regeneración del disolvente, donde los problemas de formación de costras de estas sales en los intercambiadores de calor, disminuyen notablemente la eficiencia térmica de los mismos con el consecuente incremento en el consumo de vapor para efectuar la regeneración del disolvente (Barth et al., 1981; Batt et al., 1980; Bosch, et al., 1989).

La búsqueda de nuevos disolventes para el proceso de endulzamiento de corrientes gaseosas ha sido una tarea de muchos investigadores alrededor del mundo. Sin embargo, el estudio de sistemas donde la corriente de gases a endulzar es la del GLP, ha sido un problema que muy pocos laboratorios abordan, debido principalmente a que para la selección de nuevos disolventes, es necesario efectuar estudios del equilibrio entre fases, el que para el caso de los sistemas con GLP, presentan tres fases en equilibrio: una fase líquida rica en solución acuosa de alcanolamina, una fase líquida rica en hidrocarburo licuado, y una fase vapor donde se encuentra mayoritariamente al hidrocarburo. Aunado a la complejidad del tipo de sistemas mencionados, debe considerarse que para que el hidrocarburo se encuentre en estado líquido es necesario tener presurizado el sistema, por lo que en estos casos se trabaja a presiones moderadas, desde alrededor de 1500 kPa. El tratamiento de corrientes de gases licuados del petróleo para remover los gases ácidos como el CO_2 y el H_2S , empleando soluciones acuosas de alcanolaminas representa un aspecto importante en el procesamiento de gases (Jou et al., 1995).

Bajo las condiciones de tratamiento, a nivel industrial, de este tipo de corrientes (temperatura de alrededor de 313 K y presión desde alrededor de 1500 kPa) se espera la

presencia de tres fases en equilibrio (dos líquidas más una vapor), lo que hace más complejo el contacto íntimo de las corrientes. Actualmente, a nivel mundial, el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos gaseosos y líquidos se efectúa mediante el empleo de soluciones acuosas de alcanolaminas entre las que se encuentran la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA), la trietanolamina (TEA), la diglicolamina (DGA) y la metildietanolamina (MDEA) (PEMEX, 1996b).

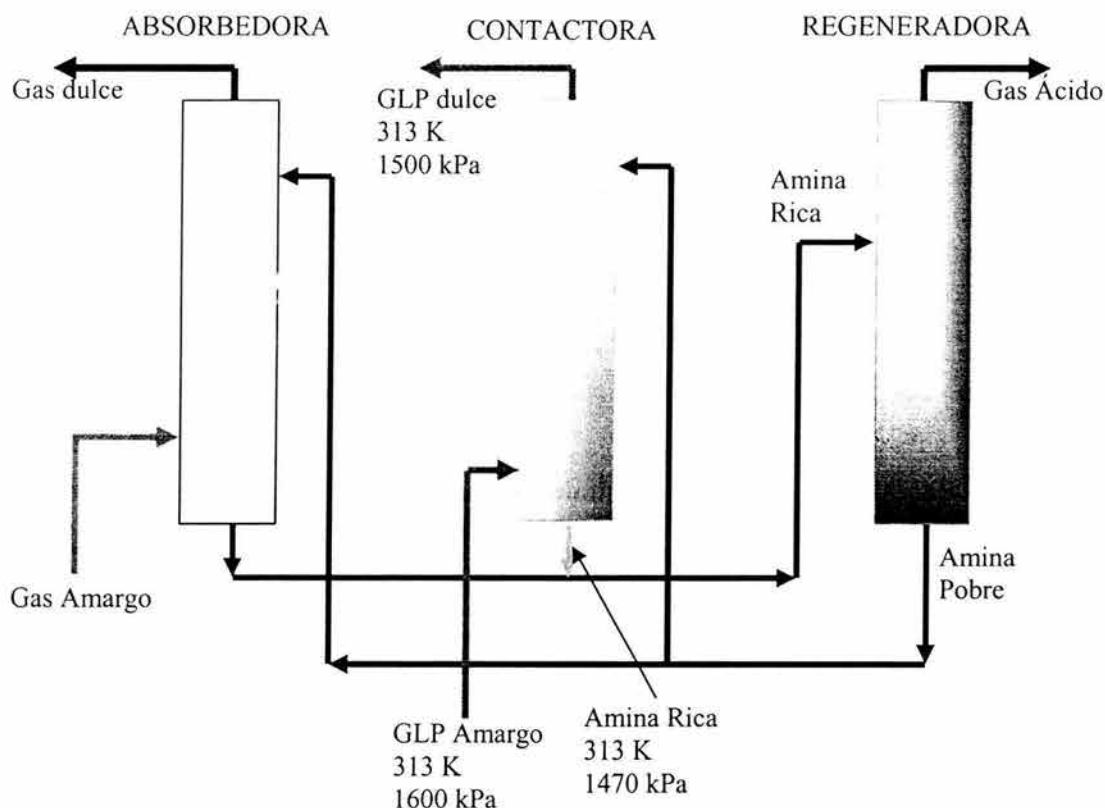


Figura I.1. Diagrama esquemático de una planta de endulzamiento de hidrocarburos. (PEMEX, 1996).

Trabajos anteriores del Laboratorio donde se llevó a cabo este trabajo han estudiado, desde el punto de vista experimental y de cálculo, el problema que representa la evaluación de soluciones acuosas de alcanolaminas puras o mezcladas para su aplicación en la absorción de los gases ácidos ya mencionados antes (Murrieta-Guevara et al. 1984; 1988; 1989; 1992a,b; 1993; 1994; 1998; 2000; Rebolledo-Libreros y Trejo, 2004). Debe resaltarse aquí el hecho que prácticamente la totalidad de los trabajos previos a este trabajo del Laboratorio de Termodinámica del IMP relacionados con el estudio experimental del equilibrio entre fases de sistemas de interés para el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos, se habían llevado a cabo bajo condiciones de temperatura y presión a las cuales los sistemas bajo estudio mostraron el equilibrio líquido-vapor y es hasta la contribución de este trabajo doctoral que se observa visualmente el equilibrio entre fases líquido-líquido-vapor. La infraestructura con que cuenta el Laboratorio del Área de Investigación en Termofísica (Laboratorio Termodinámica PVT) del IMP

incluye dispositivos experimentales que han aportado información adicional sobre otro tipo de propiedades relacionadas con el proceso de endulzamiento de corrientes de hidrocarburos como la tensión superficial, la viscosidad y la capacidad calorífica de los disolventes, que son motivo de trabajos que se difundirán en un futuro cercano. De las contribuciones de este trabajo doctoral, la correspondiente al año 2000, sobre la correlación de la presión parcial del gas ácido CO_2 o H_2S disuelto en los diferentes disolventes (físico + químico) evaluados en este laboratorio, empleando el modelo modificado de Kent y Eisenberg resulta de hecho una contribución de este proyecto doctoral (Murrieta-Guevara et al., 2000) y forma parte del Capítulo 3.

Así que, lo que se propone en este trabajo es establecer las bases de la infraestructura experimental relacionada con el estudio del equilibrio entre fases líquido-líquido-vapor, enfocados a entender este fenómeno y su relación con la etapa del contacto de los gases licuados con la solución de alcanolaminas mostrado en la Figura 1, donde se presume la presencia de dos fases líquidas en equilibrio con su vapor, de acuerdo con las condiciones de temperatura y presión mostradas en la figura mencionada.

Considerando todo lo anterior, en este proyecto se trabajó en la implementación de una infraestructura experimental para llevar a cabo determinaciones del equilibrio líquido-líquido-vapor de sistemas de interés para el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos licuados empleando la absorción líquida, mediante el uso de soluciones acuosas de alcanolaminas. Para esto, se desarrolló un dispositivo experimental que permite observar el equilibrio líquido-líquido-vapor, el cual consiste de una celda de equilibrio con ventanas de vidrio, mismas que permiten la visualización de las fases en equilibrio mostradas por el sistema bajo estudio. Las determinaciones experimentales se efectuaron bajo condiciones isotérmicas en el intervalo de temperatura de 313 a 375 K.

El intervalo de presión bajo el cual se puede utilizar el dispositivo experimental va de la atmosférica hasta 3500 kPa. La celda de equilibrio tiene adaptados varios puertos de muestreo que permiten obtener muestras representativas de las diferentes fases en equilibrio que presenta el sistema. Para determinar la concentración de las fases en equilibrio, se implementó la técnica analítica de cromatografía de gases con muestreo y análisis en línea de las fases ricas en el hidrocarburo. Para esto se empleó un cromatógrafo Varian 3800 con un detector de conductividad térmica y un sistema de válvulas cromatográficas que permitieron el análisis en línea ya mencionado. Para conocer la concentración de la fase líquida rica en agua o solución acuosa se implementó una metodología experimental que incluye un proceso de desgasado y análisis cromatográfico posterior de la muestra libre de gas.

El estudio experimental se enfocó a la obtención de datos experimentales de la concentración de agua y propileno en las fases ricas en hidrocarburo bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio y de la concentración de agua en la fase vapor, del sistema binario agua + propileno y del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA, 25% masa de alcanolamina total]+ propileno. En algunos casos, se lograron obtener datos

experimentales de la concentración de la fase líquida rica en agua o solución acuosa de alcanolaminas.

La concentración total de alcanolaminas que se estudió es aquella tradicionalmente empleada para el endulzamiento de hidrocarburos líquidos empleando una sola alcanolamina (Holmes et al., 1984; Fleming et al., 1988; Nielsen et al., 1997). En este caso se consideró trabajar con una relación de masa de MDEA/ masa de DEA de 2.6/1, cubriendo una concentración total de alcanolaminas de 25 % masa. La temperatura y presión típicas de esta sección del endulzamiento de hidrocarburos es de 313 K y 1600 kPa, respectivamente.

Una de las razones de haber seleccionado al propileno como el hidrocarburo a estudiar en este trabajo tiene que ver con la información que se obtuvo de una visita que se realizó en 1996 a la sección de endulzamiento de la planta catalítica de la Refinería de Salamanca, Gto. Durante el diseño de una torre contactora de gases licuados con solución acuosa de alcanolamina es práctica común considerar que la corriente a tratar está formada exclusivamente por hidrocarburos lineales C_3/C_4 lo cual, de acuerdo con el análisis mostrado en la Tabla I.1 no es verdad, ya que el análisis muestra un contenido alto de isómeros C_3 y C_4 , siendo el propileno uno de los mayor concentración. Esto fue básicamente lo que encaminó este estudio a la utilización del propileno, aparte de no existir información relacionada para este hidrocarburo y sus mezclas con la solución acuosa de alcanolaminas ya mencionada antes.

Tabla I.1. Composición típica del gas licuado en la Refinería de Salamanca, Gto. (PEMEX, 1996b).

| Componente | Concentración de diseño % molar | Concentración de operación % molar |
|-------------------|--|---|
| Agua | 0.001 | ----- |
| H ₂ S | 0.844 | 1.56 |
| Etano | 0.182 | 0.012 |
| Propano | 32.513 | 8.957 |
| Propileno | | 18.196 |
| n-Butano | 66.100 | 6.691 |
| Isobutano | | 18.758 |
| 1-Buteno | | 22.347 |
| i-Buteno | | |
| Trans-2-Buteno | | 12.714 |
| Cis-2-Buteno | | 9.115 |
| 1,3-Butadieno | | 0.523 |
| Iso-Pentano | 0.36 | 0.902 |
| C5+ | | 0.223 |

Todo lo expuesto hasta aquí se incluye en los capítulos 2 y 3 y representan las contribuciones experimentales de este trabajo.

Por otro lado, en un intento por tener una contribución adicional relacionada con el proceso de endulzamiento de corrientes de hidrocarburos empleando la absorción con disolventes, y aprovechando la gran cantidad de información experimental generada en el Laboratorio ya mencionado, sobre la solubilidad de los gases ácidos H_2S y CO_2 tanto en soluciones acuosas de alcanolaminas, en disolventes físicos como en mezclas de disolventes físico + químico, se incluyen en el Capítulo 4 dos secciones. La primera está relacionada con el cálculo/correlación de la solubilidad del gas ácido CO_2 en soluciones acuosas de mezclas de dos alcanolaminas (MEA o DEA + MDEA) cubriendo intervalos amplios de temperatura y presión, condiciones bajo las cuales el sistema bajo estudio muestra el equilibrio gas-líquido. Para esto se empleó una modificación debida a Li y Shen (1993) a la metodología propuesta originalmente por Kent y Eisenberg (1976) para representar la presión parcial del gas ácido en el sistema, como función de la temperatura y concentración de la solución de alcanolaminas empleada, involucrando las reacciones que toman lugar durante el contacto de la solución acuosa con el gas ácido, esto en términos de constantes de equilibrio aparente. En esta sección se incluyen resultados del cálculo de la solubilidad del CO_2 en soluciones acuosas de mezclas de MEA + MDEA, para lo cual se tomaron los valores de parámetros de las constantes de equilibrio aparente reportadas por Li y Shen (1993). La contribución en este sentido consistió en implementar un programa de cálculo que permitiera trabajar el sistema de ecuaciones que se genera al llevar a cabo los balances de materia y electroneutralidad de las especies reaccionantes.

Adicionalmente, para sistemas donde la mezcla de alcanolaminas consiste de la DEA + MDEA, se tuvo que implementar un programa de cálculo que permitiera llevar a cabo el cálculo de la presión parcial del CO_2 en la solución acuosa de alcanolaminas como función de la carga del CO_2 en la solución, pero a diferencia del caso donde una de las dos alcanolaminas es la MEA, se implementó simultáneamente el ajuste de los parámetros que permiten hacer a las constantes de equilibrio aparente función de la temperatura y molaridad de las alcanolaminas, lo cual permitió llevar a cabo un proceso de optimización de parámetros con todos los datos experimentales de la solubilidad del CO_2 en soluciones acuosas de mezclas de DEA + MDEA disponibles en la literatura abierta, incluyendo aquellos obtenidos en el Laboratorio de Termodinámica PVT del IMP.

En la segunda sección del Capítulo 3 se incluye un trabajo, similar al de la primera sección de este capítulo, enfocado al cálculo de la presión parcial de uno de los gases ácidos CO_2 o H_2S en soluciones formadas por mezclas de un disolvente físico + uno químico. En este caso se empleó también una modificación del modelo de Kent y Eisenberg (1976), similar a la reportada por Hu y Chakma (1990) y Li y Shen (1993), para tomar en cuenta las reacciones que se considera se llevan a cabo en estos casos, a

través de las constantes de equilibrio aparente. Se propone una funcionalidad de estas constantes con respecto a la temperatura y concentración del disolvente químico.

Como función de la gran cantidad de información experimental generada en el Laboratorio de Termodinámica PVT del IMP para este tipo de sistemas, los componentes físicos considerados fueron: el sulfolano y la N-metilpirrolidona (NMP), los que se mezclaron individualmente con uno de los disolventes químicos: monoetanolamina (MEA) o dietanolamina (DEA). En la mayoría de los casos, el intervalo de temperatura considerado incluye aquellos de la aplicación industrial correspondiente, esto es, para la etapa de absorción se consideran temperaturas entre la ambiente y 323 K, mientras que para la etapa de regeneración del disolvente se consideran temperaturas del orden de los 373 K, mientras que el intervalo en presión de la información experimental utilizada va hasta 2300 kPa, y la concentración del disolvente químico en el disolvente físico fue de 15 y 30 % masa. Los resultados obtenidos indicaron que el modelo junto con la metodología empleados para estos fines fueron satisfactorios para representar la información experimental disponible, tal como se muestra en la sección correspondiente.

Considerando la importancia de la determinación experimental de propiedades tanto del equilibrio entre fases como termofísicas en el diseño, construcción, operación y optimización de los diferentes procesos industriales, una aportación adicional de este proyecto consistió en el trabajo de correlación de valores experimentales del volumen de exceso, derivados de determinaciones experimentales de densidad de mezclas binarias y ternarias, aplicando la ecuación polinomial de Redlich y Kister (Prausnitz et al., 1999). Para esto se implementó un programa de cómputo que permite obtener los parámetros de la ecuación mencionada. El empleo de la ecuación polinomial ya mencionada permite manejar dos esquemas de cálculo para el volumen de exceso en el caso de un sistemas ternario: por un lado, la posibilidad de llevar a cabo predicciones del volumen de exceso conociendo los parámetros de la ecuación de Redlich y Kister (1948) para los sistemas binarios que conforman al ternario, o llevar a cabo un proceso de optimización global considerando los datos experimentales correspondientes tanto a los sistemas binarios como al ternario, incluyendo la funcionalidad con temperatura, cuando esto es posible. Bajo estas circunstancias, se ha implementado un esquema para el cálculo del volumen de exceso que resulta versátil y que permite manejar ambas posibilidades. Esta contribución se publicó ya para diversos sistemas ternarios (Águila-Hernández et al., 2001) y forma parte de una de las secciones del Capítulo 4 de esta tesis doctoral.

Por otro lado, otra propiedad termofísica que forma parte del conjunto de propiedades que se estudian de manera sistemática en el Laboratorio de Termodinámica PVT del IMP es la tensión superficial. La importancia de esta propiedad tiene que ver con su manifestación en cualquier proceso que involucre la transferencia de masa entre las fases que conformen el sistema bajo estudio. En consecuencia, se puede deducir la influencia de esta propiedad en los procesos de separación como: la destilación, la extracción líquida, la absorción, etc., donde se puede intuir que el abatimiento en el valor de esta propiedad está relacionado con la facilidad de tránsito de los componentes de interés, de

una fase a otra, a través de la interfase que las separa. La influencia de esta propiedad se puede inferir también a través de otros fenómenos que se observan a nivel industrial, como el de la formación de espuma.

Las contribuciones de este proyecto al estudio de la tensión superficial de sustancias puras, se resume en lo siguiente:

- a) Un esquema de correlación de la tensión superficial de sustancias puras de series homólogas de hidrocarburos como función de su masa molecular y temperatura, cubriendo el intervalo de temperatura desde aquella del punto triple hasta la del punto crítico líquido-vapor de las sustancias. Este esquema de correlación se basó en la propuesta de dos ecuaciones alternativas generadas a partir de las ecuaciones propuestas por separado por Legrand y Gaines (1973) y Grigoryev et al. (1992). Las ecuaciones desarrolladas en este proyecto conjugan las bondades de las ecuaciones propuestas independientemente por los autores ya mencionados logrando con sólo dos o cuatro parámetros reproducir la funcionalidad de esta propiedad para compuestos de una serie homóloga de hidrocarburos, en el intervalo completo de temperatura del estado líquido de las sustancias. Las series homólogas para las que se ha empleado este esquema de correlación corresponden a las de los hidrocarburos: n-alcanos, 1-alquenos, cicloalcanos y aromáticos. Los resultados de esta contribución han sido reportados (Romero-Martínez y Trejo, 1998). Los detalles de este esquema de correlación se muestran en la sección correspondiente del Capítulo 4.
- b) Una ecuación y metodología para la estimación/predicción de la tensión superficial de isómeros de los compuestos de las series homólogas de hidrocarburos mencionadas en el párrafo anterior. Para esto, se propone la incorporación de un parámetro de “isomerismo” que se calcula con valores del parámetro de solubilidad total y el volumen molar a 298.15 K, tanto del isómero como del compuesto “normal”, el cual modifica el valor de tensión superficial correspondiente al compuesto “normal” para obtener aquel del isómero de interés. Los resultados de esta contribución de este trabajo doctoral fueron publicados (Romero-Martínez et al., 2000). Los detalles de esta contribución se muestran también en el Capítulo 4 de esta tesis doctoral.

Como puede observarse, esta tesis contiene trabajo experimental y de cálculo que permite mencionar que se han realizado algunas contribuciones para el entendimiento de la fisicoquímica del proceso de endulzamiento de corrientes de hidrocarburos empleando la absorción, así como la posibilidad de suministrar valores de algunas propiedades como la densidad de mezclas (volumen de exceso) y tensión superficial de sustancias puras, que con frecuencia se requieren en un simulador de procesos.

Es indudable que los resultados de la investigación, como los incluidos en esta tesis, deben cumplir con un papel que rebase el interés científico puro, deben formar parte de estudios sistemáticos más amplios y ambiciosos que desemboquen en productos que permitan resolver problemas actuales.

Es obvio también, que lo incluido en esta tesis no resuelve por sí mismo un problema de la realidad, por lo que es importante el que otras contribuciones se lleven a cabo con la idea de ir complementado lo que se ha desarrollado hasta el momento. De hecho, de manera paralela a lo que aquí se reporta, se han llevado a cabo en el grupo de investigación donde se desarrolló este trabajo, por parte de compañeros que han realizado diversas tesis tanto de Licenciatura, de Maestría, como de Doctorado, trabajos que han permitido conjuntar una cantidad importante de información relacionada con algunas aplicaciones que forman parte del trabajo cotidiano del Laboratorio del Área de Investigación en Termofísica (Laboratorio Termodinámica PVT) del IMP. En este sentido se pueden mencionar diversos trabajos desarrollados, bajo la tutela y dirección del Director de esta Tesis, el Dr. Arturo Trejo, y el Autor de la misma, abarcando diversas propiedades termofísicas de interés para la industria petrolera nacional (Amezola Guzmán, 1998; Gómez Quintana, 2000; Ramírez Verduzco, 2001), donde se puede notar la línea de investigación en la que se ha trabajado, y donde con seguridad llevaremos a cabo contribuciones importantes en el futuro.

REFERENCIAS

- Águila-Hernández, J., Gómez-Quintana, R., Murrieta-Guevara, F., Romero-Martínez, A., y Trejo, A., 2001. Liquid density of aqueous blended alkanolamines and N-methylpyrrolidone as a function of concentration and temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46: 861 - 867.
- Amezola Guzmán, A. B., 1998. Determinación experimental del volumen de exceso de butanonitrilos – alcanos lineales. Tesis de Licenciatura. UAM-Azcapotzalco.
- Barth, D., Tondre, C., Lappai, G., y Delpuech, J.-J., 1981. Kinetic study of carbon dioxide reaction with tertiary amines in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 85: 3660-3667.
- Batt, W.T., Maddox, R.N., Mains, G.J., Rahman, M., y Vaz, R.N., 1980. Chemical and engineering fundamentals of ethanolamine sweetening, *Proc. Gas Cond. Conf. G*: 1-17.
- Bosch, H., Versteeg, G.F., y van Swaij, W.P.M., 1989. Gas-liquid mass transfer with parallel reversible reactions-III. Absorption of CO₂ into solutions of blends of amines. *Chem. Eng. Sci.*, 44: 2745-2750.
- Fleming, K.B., Spears, M.L., y Bullin, J.A., 1988. Design alternatives for sweetening LPG's and liquid hydrocarbons with amines. Paper presented at the 63rd Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Houston, TX., October 2-5.
- Gómez Quintana, R., 2000. Densimetría de mezclas ternarias de disolventes para el endulzamiento de corrientes gaseosas. Tesis de Licenciatura. UAM-Azcapotzalco.

Grigoryev B.A., Nemzer B.V., Kurumov D.S., y Sengers J.V., 1992. Surface tension of normal pentane, hexano, heptano, and octane. *Int. J. Thermophys.* 13: 453-464.

Holmes, J.W., Spears, M.L., y Bullin, J.A., 1984. Sweetening LPG's with amines. *Chemical Engineering Progress*, May: 47-50.

Hu W. y A. Chakma, "A. Modelling of Equilibrium Solubility of CO₂ and H₂S in Aqueous Amino Methyl Propanol (AMP) Solutions", *Chem. Eng. Commun.* 94, 53-61 (1990).

Jou, F-Y., Mather, A.E., Otto, F.D., y Carroll, J.J., 1995. Experimental investigation of the phase equilibria in the carbon dioxide-propane-3M MDEA system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34: 2526-2529.

Kent R.L. y Eisenberg, B., 1976. "Better Data for Amine Treating", *Hydrocarbon Process.*, 55: 87-90.

LeGrand D.G. y Gaines, Jr. G.L., 1973. Surface tension of homologous series of liquids. *J. Colloid Interface Sci.* 42:181-184.

Li, C.C. y McKetta, J.J., 1963. Vapor-liquid equilibrium in the propylene-water system. *J. Chem. Eng. Data*, 8: 271-275.

Li M. H. y K. P. Shen, "Calculation of Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyl-diethanolamine", *Fluid Phase Equilibria* 85, 129-140 (1993).

Murrieta Guevara, F., y Trejo, A. 1984. Solubility of Carbon Dioxide, Hydrogen sulfide and methane in pure and mixed solvents. *J.Chem.Eng.Data*, 29: 456-460.

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

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M. E., y Trejo, A. 1989. Gas solubilities of carbon dioxide and hydrogen sulfide in sulfolane and its mixtures with alkanolamines. *Fluid Phase Equilibria*, 53: 1-6.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M. E., y Trejo, A. 1992a. Solubility of carbon dioxide in binary mixtures of n-methylpyrrolidone with alkanolamines. *J.Chem.Eng.Data*, 37: 4 -7.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M. E., y Trejo, A. 1992*b*. Solubility of hydrogen sulfide in mixtures of n-methylpyrrolidone with alkanolamines. *Fluid Phase Equilibria*, 73: 167-174.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M. E., y Trejo, A. 1993. Gas solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in mixtures of sulfolane with monoethanolamine. *Fluid Phase Equilibria*, 86: 225-231.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M. E., y Trejo, A. 1994. Gas solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in mixtures of sulfolane with diethanolamine at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 95: 163-174.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M. E., Romero-Martínez A., y Trejo, A. 1998. Solubility of CO₂ in aqueous mixtures of diethanolamine with methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilibria*, 150-151: 721 -729.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M. E., Romero-Martínez A., y Trejo, A. 2000. Gas-liquid equilibrium of H₂S and CO₂ in binary mixtures of monoethanolamine and diethanolamine with physical solvents. *Latin American Applied Research*, 30: 33-39.

Nelson, W. L., 1958. *Petroleum Refinery Engineering*. Fourth Ed., McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo. Chap. 21.

Nielsen, R.B., Rogers, J., Bullin, J.A., y Duewall, K.J., 1997. Treat LPG's with amines. *Hydrocarbon Process.*, september: 49-59.

PEMEX, 1996*a*. Diagrama esquemático de la sección de endulzamiento de gases y licuados de una planta catalítica. Se generó en una visita realizada a la Refinería de Salamanca, Gto.

PEMEX, 1996*b*. Información colectada, de la sección de endulzamiento de gases y licuados de una planta catalítica, durante una visita realizada a la Refinería de Salamanca, Gto.

Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Gomes de Acevedo, E. 1999. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. Prentice-Hall. New Jersey.

Ramírez Verduzco, L. F., 2001. Estudio de la Tensión Superficial del Sistema Ternario 2-Amino-2-Metil-1-Propanol + Dietanolamina + Agua en todo el Intervalo de Concentración y a Temperaturas entre (323.15-373.15) K. Tesis de Maestría. Facultad de Química-UNAM.

Rebolledo-Libreros, M. E., 2004. Gas solubility of CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilibria*, 218: 261-267.

Romero-Martínez A., y Trejo, A., 1998. Surface Tension of pure hydrocarbons. *Intern. J. Thermophysics*, 19, 1605-1614.

Romero-Martínez, A., Trejo, A., y Murrieta-Guevara, F., 2000. Surface tension of isomers of pure hydrocarbons: a method for estimation and prediction. *Fluid Phase Equilibria*. 171: 1-10.

Wood, W.R., y Storrs, B.D., 1938. Girbotol purification process. *Oil Gas J.*, 37(2): 47-8.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES SOBRE EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO ENTRE FASES

Este capítulo contiene algunos conceptos e ideas empleadas para la descripción del equilibrio entre fases fluidas, relacionados con los tipos de equilibrio de fases mostrados por los sistemas estudiados experimentalmente en este trabajo. Debe mencionarse también que los sistemas estudiados corresponden a sistemas no reactivos, por lo que el tipo de equilibrio es uno físico.

Debe resaltarse el hecho que, a una temperatura dada, los sistemas estudiados: agua + propileno y agua + [MDEA + DEA, 25 %masa total de alcanolaminas, relación 2.6/1] + propileno, pueden mostrar dos (líquido + vapor) y tres fases (líquido-líquido-vapor) en equilibrio por lo que, este capítulo tiene que ver con la termodinámica clásica empleada para la representación de lo observado experimentalmente para este tipo de sistemas.

Dado lo anterior, en este capítulo se provee una aproximación general para entender las restricciones y relaciones que surgen cuando se manifiesta la coexistencia de fases en un sistema dado. En muchas aplicaciones, el comportamiento del equilibrio de fases de los sistemas es un factor crítico para determinar el diseño y desempeño de los componentes esenciales de los procesos químicos. Por ejemplo, los equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido-vapor representan el corazón de los procesos de destilación; el equilibrio líquido-líquido lo es para la extracción y las separaciones con membranas líquidas; los equilibrios sólido-líquido y sólido-sólido lo son para la cristalización y diversas aplicaciones de procesamiento de materiales. El diseño apropiado del equipo requiere de la caracterización del comportamiento del equilibrio de fases como función de la temperatura y la presión. Típicamente, esto involucra establecer cómo se reparten los diferentes componentes entre las fases presentes.

Se ha demostrado (Tester y Modell, 1997), y se anotan algunas relaciones y referencias más adelante que para la coexistencia de las fases en equilibrio, se deben cumplir los siguientes criterios: igualdad de temperatura, presión y potencial químico en todas las fases que presente el sistema. Estos criterios son válidos aún si ocurren reacciones químicas en una o varias de las fases.

1.1. Naturaleza del equilibrio termodinámico

El equilibrio da idea de una condición estática en la cual no ocurren cambios en el tiempo en las propiedades macroscópicas de un sistema, lo que implica un balance de todos los potenciales que pueden provocar un cambio. Para la termodinámica, este término se emplea para describir no solamente la idea de algo estático, sino que se emplea también para denotar la ausencia de cualquier tendencia hacia un cambio en el sistema, en un sentido macroscópico (Smith, et al., 2001a). En la práctica ingenieril, la

suposición del equilibrio se justifica cuando éste conduce a resultados de una exactitud satisfactoria. Por ejemplo, en el rehervidor de una columna de destilación, se supone comúnmente el equilibrio entre las fases líquida y vapor, para velocidades finitas de vaporización. Esto es una aproximación que no introduce un error significativo en los cálculos de ingeniería.

Desde el punto de vista de este trabajo, el equilibrio termodinámico es aquel aplicado a sistemas cerrados; esto es, que no tienen intercambio de materia con los alrededores, y aislados, sin intercambio de energía con sus alrededores (Smith, et al., 2001a).

De manera tradicional, el tipo de equilibrio termodinámico al que se hace referencia es el **estable**, el cual, dependiendo del potencial termodinámico que se esté empleando está relacionado a un máximo en la entropía, o mínimo en la entalpía, energía de Helmholtz, o energía de Gibbs. De modo que, para el estudio de los sistemas termodinámicos como los incluidos en este proyecto, es de gran importancia establecer las consecuencias del hecho de haber alcanzado un estado de equilibrio termodinámico (Tester y Modell, 1997a). En la sección siguiente se discuten algunas ideas relacionadas con la clasificación de los estados de equilibrio de un sistema.

1.1.1 Clasificación de los Estados de equilibrio

La idea tradicional relacionada con el equilibrio termodinámico es aquella ligada a un equilibrio estable, para lo cual se afirma que, cualquier sistema que no muestra cambios en su estado como función del tiempo, se encuentra en un estado de equilibrio. El adjetivo **estable** se aplica a aquellos estados de equilibrio que después de sufrir una perturbación, recuperan su estado de equilibrio original. Como consecuencia de lo anterior, se espera que existan estados de equilibrio que no son estables, estos estados pueden ser de alteración permanente como resultado de perturbaciones aún mínimas (Tester y Modell, 1997a).

Para establecer los diferentes tipos de equilibrio factibles, se ha empleado tradicionalmente una analogía con la mecánica de una bola soportada por una superficie sólida, en un campo gravitacional. Así, es factible distinguir los cuatro tipos de equilibrio mostrados en la Figura 1.1, (a) **equilibrio estable**, en este caso, cualquier movimiento de la bola hacia la izquierda o la derecha, dada la forma de la superficie sólida, ésta hará que la bola alcance el estado original en un tiempo dado; (b) **equilibrio metaestable**. En este caso, si la bola está posicionada originalmente en un equilibrio metaestable, cualquier perturbación pequeña de este equilibrio podría hacer que el sistema retorne al equilibrio metaestable original, aunque existe también la posibilidad de que una perturbación mayor pueda llevar al sistema a otro estado de menor energía potencial que el original; (c) si el estado original fuera uno **inestable**, cualquier perturbación hacia la izquierda o la derecha, por mínima que fuera, llevará al sistema a un estado de menor energía; se incluye en esta clasificación un estado neutral, en el cual

puede aplicarse cualquier perturbación sin sufrir cambio alguno la energía potencial del sistema (Tester y Modell, 1997a).

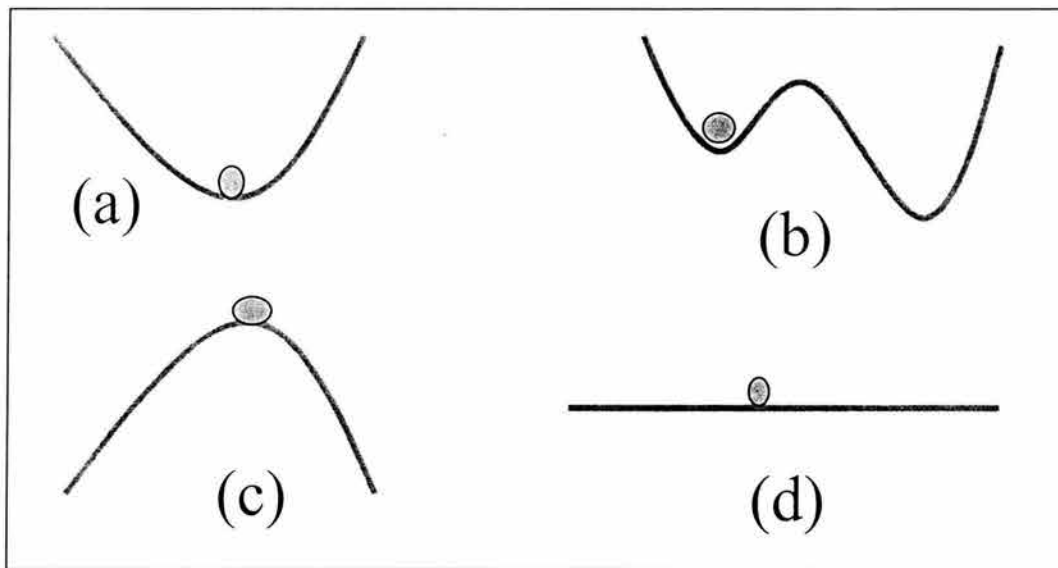


Figura 1.1. Clasificación de los estados de equilibrio. a) Estable, b) Metaestable, c) Inestable, y d) Neutral.

La analogía mecánica del equilibrio termodinámico, ha permitido construir una infraestructura de cálculo, empleando los potenciales termodinámicos apropiados en términos de las variables de estado disponibles, que ha permitido generar una diversidad de diagramas de fases como función de los sistemas y modelos empleados para estos propósitos. Algunos detalles de lo anterior se discuten posteriormente, mientras, en la sección que sigue se discute una herramienta termodinámica conceptual de gran utilidad en estudios, tanto experimentales como de cálculo, como el que se abarcó durante este trabajo.

1.2. La Regla de las Fases de Gibbs.

Esta regla está basada en la cuantificación de las variables intensivas de un sistema, para los fines de este trabajo esta regla se aplica a sistemas no reaccionantes, y el número de relaciones del equilibrio, en términos del potencial termodinámico, para establecer de antemano el número de estas variables que deben ser prefijadas (grados de libertad) o seleccionadas, dentro de un intervalo definido, para garantizar que un sistema alcance el equilibrio (de Nevers, 2002). Debe enfatizarse que lo anterior se aplica para intervalos definidos y especificados de las variables intensivas del sistema bajo estudio, el cual, bajo ciertas condiciones podrá mostrar número de fases diferentes, tal como lo muestran los sistemas que se estudiaron experimentalmente en este proyecto, para los cuales se hace un análisis con cierto detalle aplicando esta Regla, mismo que se muestra en una sección posterior.

Debe recordarse que, la ecuación que conocemos para establecer los grados de libertad de un sistema se obtiene de la diferencia entre el número de variables intensivas de la Regla de las Fases [$2 + \pi(N-1)$] y el número de ecuaciones que las conectan [$N(\pi - 1)$]:

$$F = 2 + \pi(N-1) - N(\pi - 1) \quad (1.1)$$

La ecuación anterior se reduce a la ecuación más conocida para expresar la Regla de las Fases de Gibbs:

$$F = N - \pi + 2 \quad (1.2)$$

En la ecuación anterior, F representa los grados de libertad, N corresponde al número de componentes del sistema bajo estudio, y π es el número de fases al equilibrio que muestra el sistema.

1.2.1. Sistema binario con tres fases en equilibrio

De acuerdo con la regla de las fases de Gibbs, para un sistema binario ($N = 2$), con tres fases en equilibrio ($\pi = 3$), ver Figura 1.2, el número de grados de libertad (F) del sistema se establece empleando la relación siguiente:

$$F = N - \pi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1 \quad (1.3)$$

lo anterior indica que, para este sistema, el número de variables intensivas independientes es uno. Del conjunto de variables intensivas que definen al sistema representado en la Figura 1.1 la temperatura (T), la presión (p) y $N-1$ concentraciones de las diferentes fases en equilibrio (e.g. la fracción molar de uno de los componentes de la fase líquida α (x_1^α), la fracción molar de uno de los componentes de la fase líquida β (x_1^β) y la fracción molar de uno de los componentes de la fase vapor (y_1)), se debe elegir alguna que permita llevar a cabo un experimento; por ejemplo, bajo condiciones isotérmicas o isobáricas, la cual se considerará independiente, mientras el resto de las variables intensivas se autodefinen bajo las condiciones consideradas. Lo que no indica la Regla de las fases de Gibbs es, bajo qué intervalos de estas variables intensivas el sistema bajo estudio manifestará el número de fases considerado (Bazúa, 1995; Mc Glashan, 1979; Van Ness y Abbott, 1982a). Lo que no indica la Regla de las Fases de Gibbs es cuál de ellas puede ser considerada como tal.

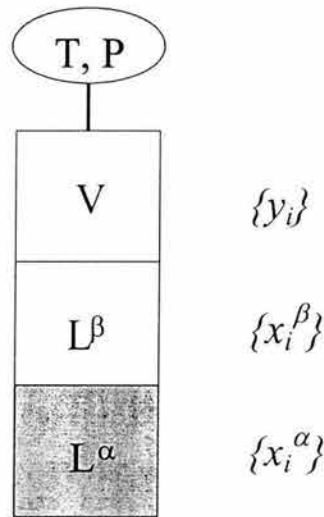


Figura 1.2. Sistema termodinámico a T y p dadas con tres fases en equilibrio

Por facilidad experimental, se considera a la temperatura como la variable intensiva independiente; las restantes variables intensivas se declaran dependientes (p , x_1^α , x_1^β , y_1) con lo que, para definir el estado termodinámico del sistema bajo estudio, esto es, que una vez que se alcanza la temperatura de trabajo, el sistema mostrará un solo valor de presión y concentración de las diferentes en equilibrio. Lo anterior permite establecer la funcionalidad de las variables dependientes con la temperatura, esto es: $p = p(T)$; $x_i^\alpha = x_i^\alpha(T)$; $x_i^\beta = x_i^\beta(T)$ y $y_i = y_i(T)$.

Para este tipo de sistemas, si se efectúa un experimento bajo condiciones isotérmicas, para cada temperatura habrá un valor único de presión, así como de concentración de los diferentes componentes para las tres fases coexistentes. Lo anterior se aplica para intervalos definidos de las variables intensivas, para los que el sistema mostrará tres fases en equilibrio, esto es, el sistema mostrará tres fases en equilibrio en un intervalo limitado de temperatura. Para el caso del sistema binario agua + propileno considerado en este estudio, se lograron obtener resultados experimentales bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

1.2.2. Sistema ternario con tres fases en equilibrio

Para este sistema, $N = 3$; $\pi = 3$ y las variables intensivas que definen al sistema son: T , p , x_1^α , x_2^α , x_1^β , x_2^β , y_1 , y_2 , ver Figura 1.2. Utilizando la ecuación de la regla de las fases de Gibbs se puede conocer el número de grados de libertad F :

$$F = N - \pi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2 \quad (1.4)$$

por lo que los grados de libertad de este sistema son dos, esto es, que son dos las variables intensivas que pueden ser independientes o que pueden variarse a lo largo de la región en la cual el sistema bajo estudio mostrará las fases en equilibrio mencionadas. Al igual que en el caso de un sistema binario, se contempla un experimento bajo condiciones isotérmicas, y dado que para una concentración inicial global dada, a una temperatura predeterminada el valor de la presión p es único, se consideran a T y p como variables intensivas independientes; el resto de las variables intensivas son dependientes ($x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_1^\beta, x_2^\beta, y_1, y_2$).

De modo que para establecer el estado termodinámico del sistema bajo estudio, se requiere del conocimiento de los valores de las seis variables intensivas dependientes, como función de las dos variables intensivas independientes, esto es: $x_1^\alpha = x_1^\alpha(T,p)$; $x_2^\alpha = x_2^\alpha(T,p)$; $x_1^\beta = x_1^\beta(T,p)$; $x_2^\beta = x_2^\beta(T,p)$; $y_1 = y_1(T,p)$ y $y_2 = y_2(T,p)$.

1.2.3. Sistema cuaternario con dos y tres fases en equilibrio

Para este sistema, con dos en fases en equilibrio (e.g., líquido-vapor) $N = 4$; $\pi = 2$ y las variables intensivas que definen al sistema son: $T, p, x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_3^\alpha, x_1^\beta, x_2^\beta, x_3^\beta, y_1, y_2, y_3$, ver Figura 1.2. Utilizando la ecuación de la regla de las fases de Gibbs se establece que el número de grados de libertad F es:

$$F = N - \pi + 2 = 4 - 2 + 2 = 4 \quad (1.5)$$

por lo que son cuatro las variables intensivas que son independientes. Se pueden considerar a T, p , y dos de las concentraciones del resto de variables intensivas del sistema bajo estudio como variables independientes, las que no se consideren como tal, se declaran variables intensivas dependientes

Para el caso donde el sistema muestra tres fases en equilibrio (e.g., líquido-líquido-vapor) $N = 4$; $\pi = 3$, y las variables intensivas que definen al sistema son: $T, p, x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_3^\alpha, x_1^\beta, x_2^\beta, x_3^\beta, y_1, y_2, y_3$. Utilizando la ecuación de la regla de las fases de Gibbs se establece que el número de grados de libertad F es:

$$F = N - \pi + 2 = 4 - 3 + 2 = 3 \quad (1.6)$$

por lo que son tres las variables intensivas que pueden ser independientes. Se pueden considerar a T, p , y alguna de las concentraciones del resto de variables intensivas del sistema bajo estudio, como variables independientes.

Las implicaciones de lo anterior tienen que ver con la forma en que se va a llevar a cabo un experimento (la forma de representar los resultados experimentales) o permitirá

definir el tipo de cálculo necesario para representar el equilibrio entre fases bajo estudio. Como ejemplo, se puede mencionar que para el caso del sistema binario agua + propileno para el cual se hicieron determinaciones experimentales bajo condiciones a las cuales el sistema mostró los equilibrios entre fases líquido-vapor y líquido-líquido-vapor, el conocer los grados de libertad del sistema bajo la situación de tres fases en equilibrio, permitió interpretar el porqué la presión del sistema no se incrementaba a pesar de agregar una mayor cantidad de propileno al sistema, una vez que se había alcanzado la presión correspondiente a la aparición de una segunda fase líquida; lo que se observó fue que, a una temperatura dada, una vez alcanzada la presión a la cual el sistema mostró tres fases en equilibrio, la adición de propileno no incrementaba la presión del sistema sólo hacía crecer el tamaño de la fase correspondiente a la fase líquida rica en el hidrocarburo. Esto tiene lógica si se recuerda que, para un sistema binario que muestra tres fases en equilibrio sólo se tiene un grado de libertad, lo que se traduce en que bajo condiciones isotérmicas sólo hay un valor de presión que permitirá observar las tres fases en equilibrio con valores únicos del resto de las variables intensivas.

La importancia de llevar a cabo estudios experimentales sobre equilibrios entre fases, ligados a la aplicación de la Regla de las Fases de Gibbs tiene que ver con la posibilidad de definir los intervalos de las variables intensivas bajo los cuales el sistema mostrará cierto número de fases en equilibrio, lo cual no puede preestablecer esta Regla.

La aplicación sistemática de las diversas metodologías empleadas para completar la infraestructura que ofrece la termodinámica, desde el punto de vista conceptual, experimental y de cálculo, ha permitido generar, a lo largo de su historia, una cantidad considerable de información relacionada con el equilibrio entre fases de sistemas de interés para diversas aplicaciones.

La información obtenida de estudios sobre equilibrios entre fases lleva a poder contar con Bases de Datos especializadas en diagramas de fases de sistemas de interés tanto científico como práctico, los cuales se resumen en 6 tipos generales de diagramas de fases, establecidos como función del estudio realizado por Scott y van Konynenburg (1970) aplicando la ecuación de estado de van der Waals. Se dan algunos detalles de este tipo de diagramas en la sección que sigue.

1.3. Diagramas de Fases según la Clasificación de van Konynenburg

En esta sección se incluye una discusión breve sobre los diferentes tipos de diagramas de fases que se esperan obtener tanto experimental como de cálculo para sistemas binarios, cuando se lleva a cabo un estudio aplicando las herramientas de la Termodinámica Clásica. La variedad de comportamientos mostrados en la Figura 1.3 en coordenadas presión-temperatura tiene que ver con la diversidad de sistemas que pueden formarse con diversos fluidos de interés.

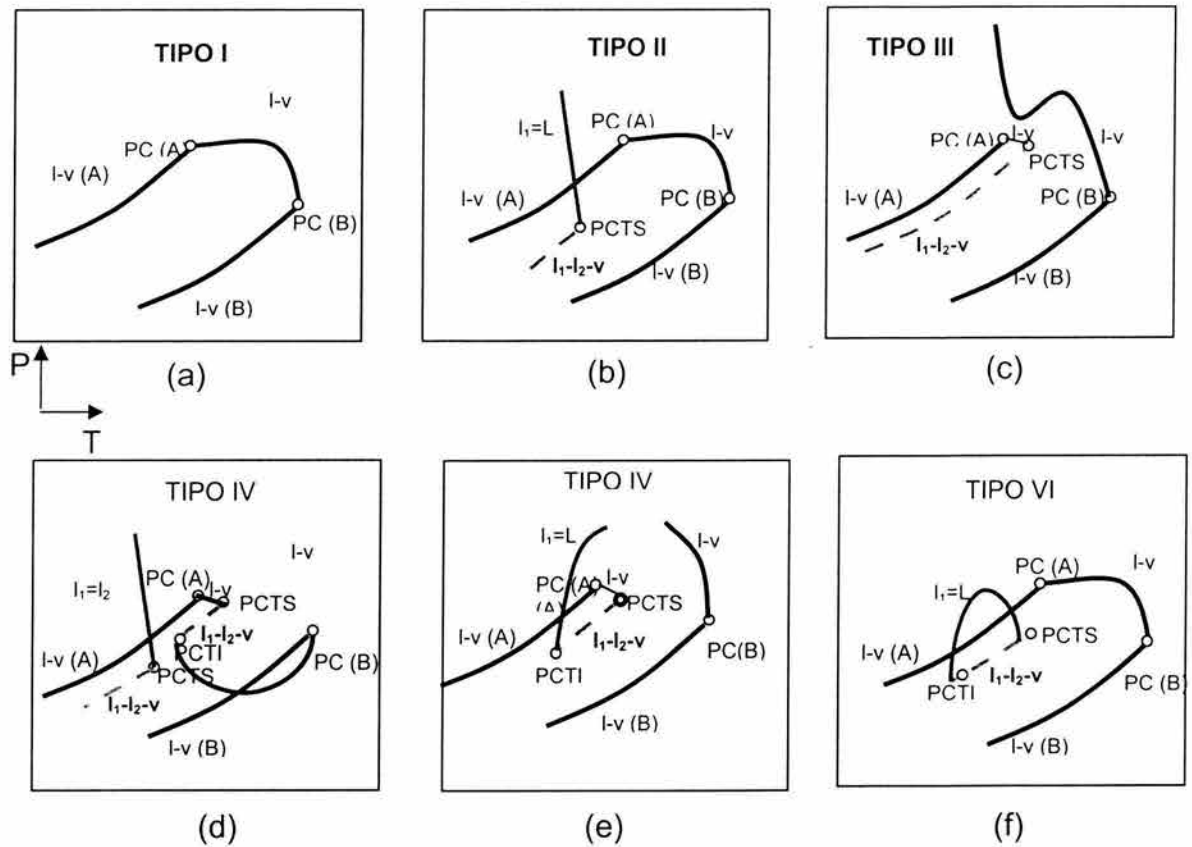


Figura 1.3. Diagramas de fases mostrados por diversos sistemas binarios, según la clasificación de van Konynenburg en coordenadas p - T .

Por simplicidad, es práctica común el mostrar los diversos comportamientos P - T esperados para sistemas binarios, ya que con esto es factible presentar las particularidades propias de los diagramas en coordenadas P - T . El comportamiento mostrado en la Figura 1.3a corresponde al Tipo I. Este tipo de comportamiento lo muestran sistemas simples, con un comportamiento casi ideal, como el mostrado por mezclas binarias de hidrocarburos de tamaño similar. Lo que se puede resaltar de este tipo de diagramas corresponde a las curvas de presión de vapor (I - v) de las sustancias puras hasta su correspondiente punto crítico ($PC(A)$ y $PC(B)$) y una línea de puntos críticos líquido-vapor del sistema binario, la cual se construye haciendo la determinación experimental o el cálculo correspondiente, a diferentes concentraciones del sistema binario. Esta curva termina en los puntos críticos líquido-vapor de los componentes puros (Paulaitis et al., 1983; Romero-Martínez y Trejo, 1995).

En la Figura 1.3 (b) se muestra el comportamiento en coordenadas P - T de un sistema binario que muestra el diagrama tipo II. El comportamiento mostrado en esta figura presenta las características del mostrado en el tipo I, con las curvas de presión de vapor,

hasta el punto crítico de los componentes puros (A y B), unidos por la curva de puntos críticos líquido-vapor del sistema binario. Aparece además una línea de tres fases a lo largo de la cual se puede observar el equilibrio de tres fases líquido-líquido-vapor, la cual termina en un punto crítico terminal superior (PCTS), y justo aquí, inicia otra línea de puntos críticos líquido-líquido. A temperaturas por debajo de la correspondiente a esta línea de puntos críticos líquido-líquido, los sistemas que muestran este tipo de diagrama presentarán tres fases en equilibrio líquido-líquido-vapor (Paulaitis et al., 1983). La manifestación del equilibrio líquido-líquido es una manifestación de la alta no idealidad de los sistemas que muestran este comportamiento. Este fenómeno está relacionado a la disimilitud, en naturaleza química y/o en tamaño, de los componentes del sistema. Debe mencionarse aquí que este comportamiento es el que mostraron los sistemas estudiados experimentalmente en este trabajo. De hecho, se observó que tanto el sistema binario agua + propileno como el cuaternario agua + MDEA + DEA + propileno mostraron tres fases (líquido-líquido-vapor) bajo condiciones de presión que permitieron mantener licuado al propileno.

En la Figura 1.3(c) se presenta el diagrama esquemático del comportamiento mostrado por un sistema binario que presenta el Tipo III de diagrama de fase. Las diferencias más importantes con respecto a lo mostrado en las dos figuras anteriores (1.3 (a) y (b)) tiene que ver con que la línea de tres fases líquido-líquido-vapor termina en un punto crítico terminal superior (PCTS), donde se lleva a cabo una transición de dos fases a una fase líquida en equilibrio con su vapor, de donde parte una línea de puntos críticos líquido-vapor que termina en el punto crítico del componente más volátil (A). Esto corresponde a una sección limitada de concentración del sistema binario; esto es, esta línea no corre a lo largo del intervalo completo de concentración del sistema binario. Otra característica del comportamiento de este tipo de sistemas es que la línea de puntos críticos líquido-vapor que parte del punto crítico del componente menos volátil (B), no alcanza el punto crítico del componente más volátil, sino que se abre a presiones mayores, tomando la forma de una curva de puntos críticos líquido-líquido, para valores de presión por arriba de la del punto crítico terminal superior. La particularidad de este tipo de diagrama es que no se muestra una línea de puntos críticos líquido-líquido que parta del PCTS (Paulaitis et al., 1983; Romero-Martínez y Trejo, 1995).

En un diagrama de fases tipo IV, ver Figura 1.3(d), aparecen dos regiones de equilibrio de tres fases líquido-líquido-vapor, la primera limitada por un PCTS, a bajas presiones, de donde parte una línea de puntos críticos líquido-líquido, mientras que a presiones un poco mayores, la línea l_1 - l_2 -v está limitada por un punto crítico terminal inferior (PCTI) y un PCTS, de donde parte una línea de puntos críticos líquido-vapor que se une al punto crítico del componente más volátil. Otra particularidad de este diagrama es que se muestra una línea de puntos críticos líquido-vapor que parte del PCTI y termina en el punto crítico del componente menos volátil. Esta línea de puntos críticos muestra un mínimo en presión (Paulaitis et al., 1983; Romero-Martínez y Trejo, 1995).

En el diagrama tipo V, ver Figura 1.3(e), se nota también una línea de tres fases líquido-líquido-vapor limitada a presión baja por un PCTI de donde parte una curva de puntos

críticos líquido-líquido a presiones más altas. En el otro extremo, se tiene un PCTS de donde parte una línea de puntos críticos líquido-vapor que se une con el punto crítico del componente más volátil. Por otro lado, partiendo del punto crítico del componente menos volátil, se muestra una línea de puntos críticos líquido-vapor que no cierra en algún punto característico, sino que sigue a altas presiones (Paulaitis et al., 1983; Romero-Martínez y Trejo, 1995).

La Figura 1.3(f) muestra el diagrama de fases tipo VI, el cual es similar al tipo I con la diferencia de que en el tipo VI aparece una línea de tres fases líquido-líquido-vapor limitada por un PCTS y un PCTI, unidos a su vez por una línea de puntos críticos líquido-líquido. Este comportamiento sugiere que el equilibrio líquido-líquido en coordenadas T-x muestra una región cerrada de dos fases líquidas, comportamiento típico de sistemas altamente no ideales con asociación de uno o los dos componentes de este tipo de sistemas, como el formado por agua + nicotina. La curva de puntos críticos líquido-vapor es una que une los puntos críticos de los dos componentes puros (Paulaitis et al., 1983; Romero-Martínez y Trejo, 1995).

Como puede observarse de lo descrito antes, el trabajo desarrollado por Scott y van Konynenburg (1970) permite la descripción de los diversos comportamientos fenomenológicos de equilibrios entre fases fluidas esperados para sistemas binarios. El trabajo desarrollado por estos investigadores resulta una referencia obligatoria para aquellos que intentan llevar a cabo un estudio sistemático sobre los diagramas de fases mostrados por los diferentes sistemas binarios.

Un trabajo reciente que amplía el análisis sobre los diferentes equilibrios entre fases fluidas mostrados por sistemas binarios lo reportan Hielas y Kraska (1998) en el cual se enfocan al estudio del comportamiento de fases de sistemas binarios que muestran regiones de inmiscibilidad cerradas. El trabajo de estos autores se basa en el empleo de un modelo de fluido isotrópico simple. Sus resultados los discuten en términos de la topología y el origen físico de este comportamiento en sistemas de mezclas isotrópicas.

Trabajos como los mencionados antes para describir la topología del comportamiento de los equilibrios entre fases fluidas son importantes; sin embargo, mucho es el esfuerzo experimental a desarrollar todavía para comprobar la mayoría de los comportamientos sugeridos para sistemas binarios; de hecho, contribuciones experimentales como la desarrollada en este trabajo cubren solamente intervalos limitados de las variables temperatura y presión, por lo que el completar los diagramas de fases como los mostrados antes resulta una tarea titánica que requiere ser cubierta por toda la comunidad que realiza estudios experimentales relacionados.

1.4. Cálculo del equilibrio entre fases fluidas

El estudio experimental del equilibrio entre fases es una tarea difícil, costosa y tardada, pero necesaria. Sin este tipo de estudios no sería posible descubrir la gran riqueza de la

topografía mostrada en coordenadas P-T de la Figura 1.3. Este esfuerzo se complementa con las contribuciones llevadas a cabo por muchos investigadores, enfocadas al uso de modelos teóricos, empíricos o semiempíricos, los que basados en la infraestructura creada por la termodinámica clásica a lo largo de su historia, permiten llevar a cabo cálculos de los equilibrios entre fases. Esto permite a su vez generalizar y/o racionalizar la información obtenida experimentalmente, para intentar interpolaciones y extrapolaciones de la información disponible, en intervalos de las variables intensivas para los que no se ha obtenido este tipo de información.

Tal como se mostrará más adelante con los resultados obtenidos en este trabajo, la determinación experimental de los equilibrios entre fases no siempre cubre intervalos amplios de las variables termodinámicas tradicionales (temperatura, presión y concentración) debido principalmente a limitaciones de los equipos empleados para estos propósitos, por lo que construir la topología completa de un diagrama de fases como los mostrados en la Figura 1.3, puede ser una labor de mucho tiempo y de muchos investigadores, por lo que cualquier esfuerzo experimental debe ser valorado en toda su dimensión, ya que aparte de proveer de información específica para una posible aplicación, permite ser una base de comparación para resultados de cálculos llevados a cabo con cualquier tipo de modelo.

El cálculo de los equilibrios entre fases está basado en la aplicación de conceptos que permiten la manipulación de expresiones matemáticas relacionadas con conceptos preestablecidos. De hecho, tomando en consideración lo anterior, se puede mencionar que, considerando a la temperatura y la presión como variables termodinámicas del sistema bajo estudio, la infraestructura del cálculo de los equilibrios entre fases fluidas, se construye considerando como potencial termodinámico natural a la energía de Gibbs del sistema.

Uno de los conceptos fundamentales consiste en la aplicación de la forma diferencial del potencial termodinámico para las variables independientes T, P, y n_i (número de moles de los componentes en el sistema bajo estudio) la energía de Gibbs del sistema. Para sistemas multicomponentes, la expresión que representa a la energía de Gibbs del sistema en su forma diferencial se expresa de acuerdo con la siguiente expresión (Smith et al., 2001b; van Ness y Abbott, 1982b):

$$dG(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.7)$$

Puede notarse en la expresión anterior que cada miembro del lado derecho de la ecuación consiste de una variación de la energía de Gibbs con respecto a las variables independientes consideradas para este potencial termodinámico.

De la ecuación 1.7 se deduce que, para un sistema de composición y concentración constantes, el estado del sistema depende solamente de dos variables de estado, por lo que se pueden escribir las siguientes igualdades:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V \quad (1.8)$$

Las ecuaciones 1.8 son en realidad propiedades fundamentales por lo que se pueden emplear para reescribir a la ecuación 1.7, de la forma:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.9)$$

La ecuación 1.9 es la que normalmente se encuentra en los textos relacionados con la termodinámica del equilibrio entre fases como la **ecuación fundamental**. Su importancia radica en la posibilidad de ser empleada para evaluar cambios en la energía de Gibbs del sistema debidos a una variación en el número de moles del componente i , mientras se mantienen constantes el resto de las variables intensivas del sistema, esto es, T , P y el número de moles del resto de las especies. La evaluación de estos cambios en energía de Gibbs se hace fundamental durante el tratamiento del equilibrio termodinámico de fases. De hecho, esta variación se identifica con el **Potencial Químico** de la especie i en la mezcla, al cual se le ha asignado de manera tradicional el símbolo μ . La cantidad conocida como potencial químico se escribe de acuerdo con la siguiente identidad:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1.10)$$

1.4.1. Criterio del equilibrio

Una vez que se selecciona a la energía de Gibbs como el potencial termodinámico de trabajo, se pueden establecer los criterios del equilibrio entre fases en términos de esta cantidad y de las variables termodinámicas Temperatura y Presión. Como se sabe, de acuerdo con lo mostrado en una sección anterior donde se hace la analogía mecánica del equilibrio termodinámico, el estado estable corresponde a un mínimo, en el cual cualquier perturbación de este estado permite con el tiempo al sistema alcanzar este estado de equilibrio. Para el caso de la mayoría de los sistemas estudiados a nivel experimental, los que corresponden sistemas cerrados, el equilibrio se alcanza cuando se cubre la condición de no variación en la temperatura y presión del sistema con lo que se cubren los criterios de estabilidad térmica y mecánica del sistema, y dado que para un

sistema cerrado el intercambio neto de materia se hace cero en el equilibrio, $dn_i = 0$. De modo que, en el equilibrio, a T y P constantes:

$$dG = 0 \quad (1.11)$$

La ecuación anterior se aplica a cualquier sistema. Haciendo uso de esta ecuación se puede llegar a la relación más conocida para representar el equilibrio termodinámico en términos del criterio de isofugacidades. El ejercicio se hace para un sistema binario distribuido en dos fases al equilibrio (por ejemplo, líquido-vapor). Para este sistema $dG = dG^L + dG^V = 0$, a temperatura y presión constantes, los componentes del sistema se distribuyen en las dos fases hasta alcanzar el equilibrio, con lo que:

$$\mu_1^L dn_1^L + \mu_2^L dn_2^L + \mu_1^V dn_1^V + \mu_2^V dn_2^V = 0 \quad (1.12)$$

Si se considera un sistema cerrado, donde el componente 1 abandona el seno del líquido para ingresar a la fase vapor y, de manera similar el componente 2, se pueden escribir las igualdades siguientes:

$$dn_1^L = -dn_1^V \quad \text{y} \quad dn_2^L = -dn_2^V \quad (1.13)$$

Haciendo uso de las relaciones anteriores y reagrupando términos en la ecuación 1.12, se obtiene:

$$(\mu_1^V - \mu_1^L)dn_1^V + (\mu_2^V - \mu_2^L)dn_2^V = 0 \quad (1.14)$$

Para cumplir el cero en la ecuación 1.14, se requiere que

$$\mu_1^V = \mu_1^L \quad \text{y} \quad \mu_2^V = \mu_2^L \quad (1.15)$$

De modo que, en el equilibrio, a T y P constantes, la igualdad de potenciales químicos en cada una de las fases permite tener un grupo de restricciones (ecuaciones simultáneas) que pueden resolverse para conocer las composiciones y concentraciones de las fases. Suponiendo que se conoce la dependencia de los potenciales químicos con las composiciones correspondientes, las expresiones 1.15 representan los criterios del equilibrio entre fases líquido-vapor (Smith et al., 2001b).

1.4.2. Fugacidad

Para aplicaciones ingenieriles, el criterio termodinámico del equilibrio entre fases se encuentra más comúnmente expresado en términos de la isofugacidad de los componentes en las fases en equilibrio. Se ha observado que la popularidad del criterio de isofugacidades radica en que su manejo resulta más “aceptable” que el empleo de los potenciales químicos o la energía de Gibbs parcial molar. El término fugacidad se

relaciona con la “tendencia de un componente a fugarse”, respecto de una solución líquida original, de modo que en un sistema binario, el componente con mayor “fugacidad” será aquel que prevalezca preferentemente en la fase vapor. Para mezclas, se escribe la siguiente identidad que relaciona al potencial químico con la fugacidad de un componente puro.

$$RTd \ln \hat{f}_i \equiv d\mu_i \quad (1.16)$$

Con lo mostrado hasta aquí, se ha establecido que el equilibrio entre fases puede ser tratado en términos de dos criterios termodinámicos básicos equivalentes: el de isopotenciales químicos y el de iso-fugacidades. Existe la posibilidad de emplear un criterio equivalente en términos de la minimización de la energía de Gibbs del sistema, lo cual se puede traducir en igualar con cero la primera derivada de la expresión correspondiente a la energía libre total del sistema bajo estudio.

1.4.2. 1. Coeficiente de fugacidad, actividad y coeficiente de actividad

El siguiente paso, en el estudio del equilibrio entre fases fluidas consiste en obtener los valores correspondientes de la fugacidad de las fases bajo estudio. En este sentido, la fugacidad puede obtenerse empleando alguna de las siguientes tres cantidades: la actividad, el coeficiente de actividad, o el coeficiente de fugacidad. Para el cálculo de los equilibrios entre fases, se cuenta con modelos termodinámicos que encuentran su caso más básico en el modelo del gas ideal. Este modelo supone que las partículas no interactúan, por lo que este modelo resulta ser el más simple. Como puede suponerse, el comportamiento del gas ideal no lo siguen todos los sistemas, por lo que el gas ideal representa un subgrupo de las mezclas reales, y sus relaciones pueden aplicarse únicamente bajo condiciones muy restringidas. Una limitación de este modelo tiene que ver con su inaplicabilidad en sistemas que condensan, ya que los gases ideales no consideran fuerzas de atracción entre las moléculas. Lo anterior se traduce en que, si todos los fluidos fueran gases ideales, no habría líquidos, por lo que el equilibrio más simple, el líquido-vapor, no se daría en ningún sistema. La fugacidad de un componente en una mezcla de gases ideales se evalúa de una manera simple, y corresponde a la presión parcial del componente en el sistema bajo estudio, de acuerdo con la siguiente ecuación (Smith et al., 2001b):

$$\hat{f}_i = y_i P_i \quad (1.17)$$

Uno de los pasos cruciales para el cálculo del equilibrio entre fases tiene que ver con la definición del *coeficiente de fugacidad*, el cual, se ha definido para una sustancia pura, como una medida de la desviación del comportamiento de un fluido puro, con respecto a aquel mostrado por un gas ideal. Para el caso de un componente en una mezcla de gases ideales, el coeficiente de fugacidad se emplea para cuantificar la desviación del

comportamiento del componente puro en una mezcla de gases ideales. Por definición, el coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla está dado por:

$$\hat{\varphi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P_i} \quad (1.18)$$

Con la identidad anterior es posible, en principio, calcular el coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla, en fase vapor o líquida, desarrollando modelos apropiados para la energía de Gibbs. La observación de la ecuación 1.18 permite establecer que, el coeficiente de fugacidad es en realidad una medida de la desviación de la fugacidad del componente en cuestión con respecto a su presión parcial. La fugacidad de un componente en la fase vapor se calcula determinando el coeficiente de fugacidad de dicho componente, y aplicando la siguiente relación:

$$\hat{f}_i = y_i \hat{\varphi}_i P_i \quad (1.19)$$

Debe mencionarse aquí, de la observación de la ecuación 1.19 que, cuando el coeficiente de fugacidad es igual a la unidad, el componente en cuestión se comporta como si se encontrara en una mezcla de gases ideales.

Como puede observarse, lo descrito hasta aquí corresponde a la determinación de la fugacidad de un componente en la fase vapor. Para el caso de la fase líquida, existe un modelo de soluciones, *las soluciones ideales*, que resultan un modelo intermedio entre los gases ideales y las mezclas reales. Las soluciones ideales se componen de sustancias muy similares que pueden ser modeladas de manera relativamente simple. La fugacidad de un componente en una mezcla es proporcional a f_i^0 o f_i . Las desviaciones con respecto al comportamiento de una solución ideal se cuantifican empleando la *actividad* o el *coeficiente de actividad*, de acuerdo con las siguientes relaciones (Smith et al., 2001b):

$$\text{“Actividad”} \quad a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (1.20)$$

$$\text{“Coeficiente de Actividad”} \quad \gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (1.21)$$

donde f_i^0 es la fugacidad del componente i en el estado estándar; el más común es el del componente puro a la misma temperatura y presión que las del sistema bajo estudio. En este caso, la fugacidad del estado estándar corresponde a la del componente puro.

De la ecuación 1.21, se puede observar que, un reacomodo de esta ecuación permite calcular la fugacidad de un componente en una mezcla, y si la fugacidad de interés fuera la de un gas ideal, γ_i tomaría el valor de la unidad. De modo que, se puede inferir otra vez que las soluciones de gases ideales corresponden a un subgrupo de las soluciones ideales, y f_i^0 puede corresponder a la presión del sistema, y tener así la expresión para calcular la presión parcial. Con lo anterior, puede afirmarse que es factible caracterizar la no idealidad de mezclas de gases empleando la actividad o el coeficiente de actividad, de acuerdo con la ecuación 1.21, sin embargo, este procedimiento se emplea más comúnmente para líquidos, el empleo de lo explicado en esta sección se conoce como la “aproximación gama” para líquidos (Smith et al., 2001b; Tester y Modell, 1997b).

La aproximación gama, empleada para evaluar la fugacidad de fases líquidas, se expresa en su forma general de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^L (P_i - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (1.22)$$

Una forma de simplificar la ecuación anterior consiste en que, a presión moderada, se puede emplear como primera aproximación el incluir la presión de vapor del componente i en lugar de f_i^0 , en cuyo caso se obtiene la ecuación siguiente:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (1.23)$$

Sin olvidar que el criterio del equilibrio entre fases cercano a las aplicaciones tradicionales de estos cálculos es aquel basado en la igualdad de fugacidades del componente i en las fases que muestra el sistema, éste debe ser complementado con la adopción de un modelo dado para ambas fases (líquido-vapor) o un modelo particular para cada una de las fases. Lo anterior puede extenderse a un problema de tres fases en equilibrio complementando las igualdades necesarias junto con el modelo adecuado para estos propósitos.

1.4.3. Coeficiente de reparto entre fases

Una cantidad adicional de gran ayuda en los cálculos de equilibrios entre fases es la relacionada con el reparto de un componente en dos fases en equilibrio, el caso más conocido corresponde a la distribución de un componente dado en las fases líquida y vapor, a esta cantidad se le conoce como constante de equilibrio, y puede expresarse en términos de la concentración de un componente dado en las fases líquida y vapor, de acuerdo con la siguiente expresión (van Nees y Abbott, 1982c):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (1.24)$$

Este concepto se aplica para cualquier número de fases que muestre un sistema dado. Para el caso del equilibrio líquido-líquido-vapor, es factible tener dos coeficientes de reparto o constantes de equilibrio químico por componente de acuerdo con las expresiones siguientes (van Nees y Abbott, 1982c):

$$K_i^\alpha = \frac{y_i}{x_i^\alpha} = \frac{\varphi_i^{L^\alpha}}{\varphi_i^V} \quad \text{y} \quad K_i^\beta = \frac{y_i}{x_i^\beta} = \frac{\varphi_i^{L^\beta}}{\varphi_i^V} \quad (1.25)$$

Como puede observarse en la expresión anterior, es factible manipular las relaciones de reparto de un componente dado en dos fases en equilibrio pudiendo ser estas adyacentes o no.

Otro hecho importante al emplear las relaciones de reparto tiene que ver con el tipo de modelo empleado para obtener las expresiones de las fugacidades correspondientes. Así, es posible emplear exclusivamente una ecuación de estado para representar, por ejemplo un equilibrio líquido-vapor; con lo que, las expresiones para la fugacidad de los componentes del sistema en cuestión en ambas fases se calculan con la misma ecuación de estado. En este caso se considera que el problema del equilibrio entre fases se resuelve empleando la aproximación “phi – phi”. En otras circunstancias, es factible emplear un modelo híbrido en el cual se utiliza un modelo para la representación de la fugacidad de la fase líquida (modelo de solución) y una ecuación de estado para la fugacidad de la fase vapor, en cuyo caso se habla de la aproximación “gama – phi”, de acuerdo a lo mostrado en párrafos anteriores (van Nees y Abbott, 1982c). En cualquiera de las situaciones anteriores, es importante mencionar que los esquemas de cálculo que se pueden manejar empleando un modelo global o un modelo híbrido tienen que ver con el tipo de sistema sobre el que se esté llevando a cabo el estudio. Si es un sistema que ha sido estudiado previamente desde el punto de vista experimental, de manera que la información con que se cuenta permita evaluar los parámetros del modelo, es factible llevar a cabo cálculos del equilibrio entre fases en regiones de temperatura y presión donde no se ha estudiado experimentalmente este sistema, con las reservas que implica este tipo de predicciones. Lo ideal es que se cuente con la información experimental del equilibrio entre fases en todo el intervalo de temperatura y presión de interés de una aplicación dada para que permita llevar a cabo la correlación correspondiente.

1.4.4. Tipos de cálculo

Para complementar este capítulo, es importante incluir que, como función de la complejidad del sistema bajo estudio y en algunos casos de la información experimental disponible para su comparación se han sugerido o generado varios algoritmos de cálculo

para representar las variables intensivas, junto con algunas propiedades termodinámicas derivadas, de los sistemas bajo estudio.

De manera intuitiva, suponiendo que todos los componentes de un sistema bajo estudio son completamente inmiscibles, se deduce que, a temperatura y presión constantes, el número máximo posible de fases para este sistema es igual al número de componentes, aunque este no es el caso que se presente de manera normal, con frecuencia los sistemas bajo estudio muestran menos fases en equilibrio que número de componentes que componen el mismo. En todos los casos, el problema consiste en encontrar o conocer la concentración de todas las fases que pueden estar en equilibrio partiendo de una cierta concentración total inicial y a condiciones especificadas de T y P. Los casos particulares pueden ser (Bazúa, 1995b):

- Punto de burbuja a T o P especificadas
 - Presión de burbuja: Calcula $\{y_i\}$ y P, dados $\{x_i\}$ y T
 - Temperatura de burbuja: Calcula $\{y_i\}$ y T, dados $\{x_i\}$ y P
- Punto de rocío a T o P especificadas
 - Presión de rocío: Calcula $\{x_i\}$ y P, dados $\{y_i\}$ y T
 - Temperatura de rocío: Calcula $\{x_i\}$ y T, dados $\{y_i\}$ y P
- Flash a T o P especificados. Permite el cálculo de las concentraciones de las fases en equilibrio y el tamaño de las fases, partiendo de una concentración inicial global.

Lo anterior aplica para sistemas que muestran los equilibrios entre fases líquido-líquido o líquido-vapor, aunque pueden ser empleados también para resolver los problemas relacionados con el equilibrio líquido-líquido-vapor, empleando los modelos termodinámicos ya mencionados antes:

1. La solución directa del sistema de ecuaciones que representan los balances de materia y el equilibrio entre fases.
2. Encontrar el mínimo de la Energía de Gibbs de la mezcla total. Las variables son las cantidades y composiciones de todas las fases y el mínimo es uno restringido, sujeto a que la suma dé la unidad en cada fase.

Cuando se trabaja con un modelo termodinámico para representar la información experimental obtenida de un sistema bajo estudio, regularmente se hace uso de modelos para representar las propiedades de las fases mostradas por este sistema, dependiendo de la naturaleza del cálculo, es factible llevar a cabo la validación del modelo generado con los datos experimentales empleados, para lo cual se emplean uno o más de los siguientes conceptos (Gani, 2004):

- El modelo se valida con los criterios especificados en el análisis del problema bajo estudio.

- Se emplean las derivadas del u los modelos para verificar la consistencia termodinámica del sistema (Ecuación de Gibbs-Duhem, etc.)
- Validación del modelo para la propiedad bajo estudio empleando segundas derivadas.
- Se emplean gráficas del modelo para corroborar que no haya discontinuidad de sus derivadas.

A manera de ejemplo de lo anterior se puede mencionar que, para el caso de llevar a cabo un cálculo, empleando el modelo termodinámico seleccionado, con la finalidad de comparar los resultados de éste con aquellos observados experimentalmente, se puede hacer uso de diferentes tipos de cálculos, los ya mencionados en cuyo caso, su uso se restringe a la información experimental disponible. En el caso del equilibrio líquido-vapor, si de un experimento a una temperatura dada se pudo obtener información de las concentraciones de los componentes del sistema en la fase líquida exclusivamente, esto es, que se conocen T , P y x , es posible completar la información de este sistema a través de un cálculo de presión de burbuja, para lo cual se requiere como información de entrada, la temperatura y concentración de la fase líquida, para obtener la presión total del sistema y la concentración de la fase vapor. El caso opuesto a este corresponde a contar con la información de la fase vapor para lo cual, a través de un cálculo de presión o temperatura de rocío se puede conocer la concentración de la fase líquida. Para el caso donde se conoce toda la información del sistema, esto es, T , P , x y y , se recomienda llevar a cabo un cálculo flash líquido-vapor. En todos los casos descritos aquí, la idea principal consiste en ajustar el o los modelos para las fases en equilibrio a través del ajuste u optimización de los parámetros binario ajustables, propios de cada modelo.

En el caso de un sistema que muestre tres fases en equilibrio, la estrategia para el modelado de los datos experimentales disponibles, es similar, esto es, se habla de un cálculo de burbuja, para cuando se conoce la concentración de las fases líquidas, la temperatura y presión, y de un cálculo de rocío para cuando se conoce la concentración del vapor, la temperatura y la presión del sistema bajo estudio. En el caso de contar con toda la información de variables intensivas del sistema, se puede llevar a cabo también un cálculo flash de tres fases.

En todos los casos anteriores, el trabajo de cálculo se basa en algoritmos bien establecidos, que han permitido generar los diagramas de fases mostrados en la sección correspondiente, con el empleo de modelos termodinámicos para cada una de las fases en equilibrio. Estos algoritmos de cálculo pueden emplearse para fines exclusivamente predictivos o como parte de un esquema de optimización para obtener los parámetros del o los modelos empleados para representar el equilibrio de fases de interés.

Un concepto anotado en párrafos anteriores es el de la consistencia termodinámica el cual está basado en la ecuación de Gibbs-Duhem. Esta ecuación impone una restricción sobre los coeficientes de actividad, empleados para representar la o las fases líquidas, la cual no satisfacen datos experimentales obtenidos con errores sistemáticos (Smith y van Ness, 2001c). Para efectos de este trabajo, sólo se hace mención de lo anterior dado que,

la aplicación de un método para evaluar la consistencia termodinámica basada en la ecuación de Gibbs-Duhem implica conocer valores de coeficientes de actividad de los componentes de la mezcla, evaluados en el intervalo completo de concentración, lo cual es difícil de observar para sistemas que muestran equilibrio líquido-líquido o líquido-líquido-vapor. Esto también es difícil de aplicar para sistemas donde la solubilidad de los componentes en la fase líquida es muy limitada, aún bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor, donde se observarán comportamientos muy asimétricos de los coeficientes de actividad, tal como fue el caso de los resultados experimentales obtenidos con los sistemas estudiados en este trabajo.

Lo anotado en este Capítulo corresponde a las bases termodinámicas para el entendimiento de la termodinámica relacionada con los equilibrios entre fases. Algunos de los conceptos aquí descritos servirán de base para la representación de la información experimental generada en este trabajo.

REFERENCIAS

Bazúa Rueda E. R., 1995. Notas del Curso: "Equilibrio Físico". Facultad de Química – UNAM. México. Capítulo 3.2.

De Nevers, N., 2002. Physical and Chemical Equilibrium for Chemical Engineers. John Wiley & Sons Inc., New York, Capítulo 15.

Gani, R., 2004. A Computer Aided Property Estimation with Model Extension Features. Presentación encontrada en la Internet en la siguiente dirección: <http://www.capec.kt.dtu.dk/main/news/dl/results/computer-aided-property-estimation.pdf>.

Paulaitis, M. E.; Penninger, J. M. L.; Gray Jr., R. D.; y Davidson, P., 1983. Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions. Ann Arbor Science, The Butterworth Group. Michigan, Capítulo 1.

Romero-Martínez, A. y Trejo, A., 1995. Equilibrio líquido-líquido: Su medición y correlación. Parte II. Sistemas Binarios. Series Científicas del Instituto Mexicano del Petróleo, Sección de Diagramas de Fases Fluidas.

Smith, J.M., Van Ness H.C., y Abbott, M.M., 2001. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Sixth Ed., McGraw-Hill Co., USA, [a, Capítulo 2.6; b, Capítulo 11.1; c, Capítulo 12.1].

Tester, J.W., y Modell, M., 1997. Thermodynamics and Its Application. Third Ed., Prentice Hall, USA, [a, Capítulo 6.1; b, Capítulo 9].

Van Konynenburg, P, H.; Scott, R. L. 1980. Critical phenomena and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Philos. Trans. R. Chem. Soc. London, Ser. A*, 298: 495.

Van Ness, H.C. y Abbott M.M., 1982*a*. *Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions, with Applications to Phase Equilibria*. McGraw-Hill Co., USA. [*a*, Capítulo 6.1; *b*, Capítulo 6.2, *c*, Capítulo 6.3].

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTOS BAJO CONDICIONES DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR Y LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se incluye la descripción del dispositivo experimental desarrollado para obtener los resultados experimentales bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido-vapor de los sistemas binario y cuaternario que se mencionan en párrafos posteriores. Es importante mencionar que, el dispositivo experimental desarrollado en este proyecto emplea una celda de equilibrio con ventanas para visualizar las fases en equilibrio mostradas por el sistema bajo estudio, a presiones de hasta 3500 kPa, y con puertos de muestreo adaptados en diferentes partes de la celda, que permiten el muestreo de las diferentes fases en el equilibrio termodinámico.

Entre los elementos importantes del dispositivo experimental desarrollado en este proyecto, está la sección analítica correspondiente. Para esto, se empleó un cromatógrafo de gases Varian 3800 el cual se conectó en línea hacia la celda de equilibrio para hacer los análisis correspondientes a las muestras de las diferentes fases en equilibrio.

La conjunción de los diferentes equipos que conforman el dispositivo experimental se realizó considerando los intervalos de las variables importantes para la experimentación (temperatura y presión). Dado que las determinaciones experimentales reportadas en este trabajo fueron todas bajo condiciones isotérmicas, se requirió de un baño térmico donde se colocó la celda de equilibrio. Este baño térmico fue uno de aire. Los detalles se presentan más adelante.

Para los sistemas estudiados experimentalmente, se incluyen resultados de la concentración de la fase vapor (condiciones de equilibrio líquido-vapor) y de las fases vapor y líquida rica en hidrocarburo (condiciones de tres fases líquido-líquido-vapor) del sistema binario agua + propileno a tres temperaturas diferentes (310.94, 318.15 y 344.26 K). El intervalo de presión está relacionado con aquel al cual aparece la segunda fase líquida (rica en el hidrocarburo) a cada una de las temperaturas mencionadas: 200 - 1608, 1832 y 3170 kPa, respectivamente. La primera y tercera temperaturas permitieron llevar a cabo una comparación de los resultados experimentales obtenidos con aquellos reportados previamente por Li y McKetta (1963), los resultados obtenidos a 318.15 K son originales de este trabajo. Para el sistema cuaternario agua + [Metildietanolamina (MDEA) + Dietanolamina (DEA)] 25 % masa + propileno, se obtuvieron resultados experimentales similares a los del binario a las temperaturas de (313.15, 323.15 y 333.15 K). También, se obtuvieron resultados de la concentración del propileno en la fase líquida rica en agua (sistema binario) o en la solución acuosa de alcanolaminas (sistema cuaternario).

2.1 Antecedentes Experimentales

Considerando que en este proyecto el tema central es el estudio del equilibrio entre fases líquido-líquido-vapor, una contribución importante tiene que ver con la selección e implementación de la técnica experimental correspondiente, la cual fue resultado de una revisión de la literatura correspondiente, así como de la disponibilidad de los componentes empleados en el dispositivo experimental que se desarrolló en este proyecto. Dado que una de las condiciones especiales del estudio del equilibrio entre fases de sistemas que muestran más de dos fases en equilibrio corresponde a la observación visual de las mismas, el dispositivo experimental tiene como componente principal una celda de equilibrio con ventanas que permiten observar las fases mostradas por el sistema bajo estudio. En los párrafos siguientes se mencionan, cronológicamente algunos antecedentes experimentales de diferentes autores, de donde se han tomado algunas ideas para el desarrollo del dispositivo experimental empleado en este trabajo.

Uno de los trabajos pioneros relacionados con el estudio experimental de los equilibrios entre fases considerados en este proyecto es el reportado por Kobayashi y Katz (1953), en el que se dan antecedentes de este tipo de estudios con sistemas binarios hidrocarburo + agua. En su trabajo, Kobayashi y Katz (1953) reportan datos experimentales del equilibrio obtenidos en las regiones de dos y tres fases para el sistema propano + agua en el intervalo de temperatura de 54 a 300 °F y de presión de 100 a 2800 libras/pulg². Comentan, además, que el sistema mencionado ha sido estudiado exhaustivamente, especialmente en la región que rodea al punto crítico de tres fases (205.7 °F y 637 libras/pulg²). En el trabajo reportado por Kobayashi y Katz, se empleó el método estático, en el cual los componentes bajo estudio se colocan en una celda de alta presión con ventanas de vidrio, la cual se coloca a su vez en un baño térmico de aire. Las fases resultantes se muestrearon bajo condiciones de equilibrio y se analizaron por separado empleando dispositivos que permitieron la cuantificación del agua por pesada y del hidrocarburo por propiedades PVT, haciendo una expansión en un recipiente de vidrio. Gran parte del dispositivo experimental desarrollado en este trabajo se basa en lo descrito por estos autores. Un trabajo con resultados experimentales similares a los descritos antes para el sistema binario agua + propileno lo reportan Li y McKetta (1963). De hecho, este último trabajo sirvió de base para la calibración del dispositivo experimental desarrollado en este proyecto en su conjunto ya que se reprodujeron algunos de los resultados experimentales reportados en el mismo.

Otro trabajo previo importante para los alcances de este proyecto es el reportado por Hottovy et al. (1981) en el cual comentan que: "este estudio del sistema metano-etano-n-octano se tomó para investigar el fenómeno líquido-líquido-vapor que puede ocurrir en sistemas formados por líquidos del gas natural (LGN). Se espera que esta información sirva para evaluar correlaciones para describir el comportamiento L-L-V en el diseño de equipos de proceso de LGN". Para la fecha en que se publicó este artículo, se menciona que "existe un número limitado de datos del equilibrio de fases líquido-líquido-vapor de

sistemas binarios", lo que deja entrever que esta información para sistemas de más de dos componentes es todavía más escasa.

Existen dos trabajos de Jou et al. (1985; 1987) importantes para los fines de este trabajo, en términos de los sistemas bajo estudio y del tipo de equilibrio entre fases que muestran éstos. En ambos trabajos se menciona una metodología para llevar a cabo determinaciones experimentales de la solubilidad de un gas en un líquido. De estos trabajos se tomó la idea de trabajar con una celda con ventanas y también el contar con una sección para la expansión de la fase vapor.

Más recientemente, Barrufet et al. (1996) reportaron un trabajo donde se describe un dispositivo experimental que permite obtener simultáneamente datos del equilibrio entre fases líquido-líquido-vapor y las densidades de las fases en equilibrio. En este dispositivo, se resalta el sistema de muestreo adaptado para obtener muestras de las diferentes fases en equilibrio las que se pasan en línea hacia la sección de análisis consistente en un cromatógrafo de gases. El dispositivo experimental descrito en esta referencia está basado en el método estático. Dadas las características de este dispositivo, el cual permite la determinación simultánea del equilibrio entre fases y las densidades de las diferentes fases en equilibrio, se conoce con el nombre de aparato PVT-VLLE.

Otros trabajos importantes para el proyecto doctoral aquí desarrollado son los reportados por Jou et al. (1995, 1998, 2000, 2002) en los que se reportan el dispositivo y las metodologías experimentales empleados para obtener información experimental sobre el equilibrio líquido-líquido-vapor del CO₂ y el propano en una solución acuosa de metildietanolamina (3 Molar), y la solubilidad del metano y etano en una solución acuosa de la misma alcanolamina a la misma concentración, respectivamente. Resultados similares los reportan Jou y Mather (2000) para el equilibrio líquido-líquido-vapor del sistema binario pentano + agua.

Entre los antecedentes igualmente importantes, se pueden mencionar aquí diversos trabajos desarrollados por personal del Laboratorio de Termodinámica PVT del Área de Investigación en Termofísica del IMP, donde se desarrolló este trabajo, en los que se presentan tanto dispositivos como métodos experimentales: Bernabe et al. (1988) presentan un dispositivo y método experimentales para determinar datos de miscibilidad líquido-líquido de sistemas binarios; Murrieta-Guevara et al. (1988) presentan un dispositivo y método experimentales para determinar la solubilidad de un gas ácido en un disolvente; García-Sánchez et al. (1989) muestran un dispositivo y método experimentales para determinar la presión de vapor hasta el punto crítico del diclorometano; Mondragón-Garduño et al. (1991) presentan resultados experimentales del equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios; Eustaquio-Rincón et al. (1993) y Cuevas et al. (1995) presentan resultados de temperaturas de miscibilidad líquido-líquido de sistemas binarios; Murrieta-Guevara et al. (1998) presentan resultados experimentales de la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de dos alcanolaminas. Todos estos trabajos implicaron el desarrollo e implementación de las técnicas

experimentales, lo cual a su vez implicó el trabajar con celdas de equilibrio diversas tanto de vidrio como metálicas sin ventana, que sirvieron de base para llegar a lo desarrollado en este trabajo doctoral.

El estudio del equilibrio entre fases de sistemas formados por agua + hidrocarburo(s) es parte de la secuencia para conocer el equilibrio de sistemas más complejos, con clara aplicación industrial, como los formados por soluciones acuosas de alcanolamina(s) + hidrocarburo(s) + gas ácido (CO₂ y/o H₂S) que son de interés en el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos (gaseosos o líquidos). De hecho, los sistemas de agua + hidrocarburo(s) son importantes en la producción de petróleo y gas, y en estudios de interés ambiental (Jou y Mather, 2000).

2.2 El dispositivo experimental

En este trabajo se desarrolló una infraestructura experimental que permite observar los equilibrios entre fases líquido-vapor y líquido-líquido-vapor de sistemas multicomponentes. El dispositivo experimental diseñado y construido en este proyecto está basado en el método estático o "batch" (Kobayashi y Katz, 1963), esto es, una vez confinado el sistema bajo estudio en la celda de equilibrio, no se tiene intercambio de materia con el resto del sistema experimental, hasta que se establece el equilibrio y se llevan a cabo los muestreos correspondientes. Las muestras obtenidas para las diferentes fases en equilibrio se analizan aplicando los métodos que se discuten posteriormente.

El dispositivo experimental desarrollado en el Laboratorio Termodinámica PVT (Área de Investigación en Termofísica) del Instituto Mexicano del Petróleo, se basa en lo en el diseño reportado por Mondragón-Garduño, et al. (1991), donde se determinó el equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios a bajas presiones. Este dispositivo permite el estudio de los equilibrios entre fases en el intervalo de temperatura ambiente hasta 345 K y de ambiente a 3500 kPa en presión. La celda de equilibrio cuenta con dos ventanas de borosilicato, que permiten visualizar las fases presentes en el equilibrio. La celda tiene diferentes puertos para poder llevar a cabo los muestreos correspondientes a las diferentes fases en equilibrio. Esta celda tiene adaptado un transductor de presión con el cual se puede leer la presión del equilibrio empleando un indicador digital, ambos de la marca Valydine. Para el control de temperatura, misma que se mide con un sensor de resistencia de platino y termómetro digital de la marca Automatic Systems Laboratory con resolución de ± 0.001 K, se emplea un baño térmico de aire junto con un controlador proporcional de temperatura de la marca YSI, con lo cual se logra un control de temperatura de ± 0.02 K en el intervalo en temperatura que va de la ambiente a 375 K. El dispositivo experimental cuenta además con una línea que permite la alimentación y licuefacción en línea del gas bajo estudio hacia la celda de equilibrio. Un diagrama esquemático del dispositivo experimental desarrollado para el estudio de los equilibrios entre fases incluidos en este proyecto se muestra en la Figura 2.1. En esta figura se pueden observar las secciones más importantes de este dispositivo experimental: la sección de alimentación del gas licuado, conformada principalmente por el tanque

comercial de propileno, la celda de almacenamiento de propileno licuado, y la plomería correspondiente; la sección de equilibrio, conformada por los diferentes componentes contenidos en el baño térmico de aire; y la sección analítica, conformada por el cromatógrafo de gases y la plomería correspondiente.

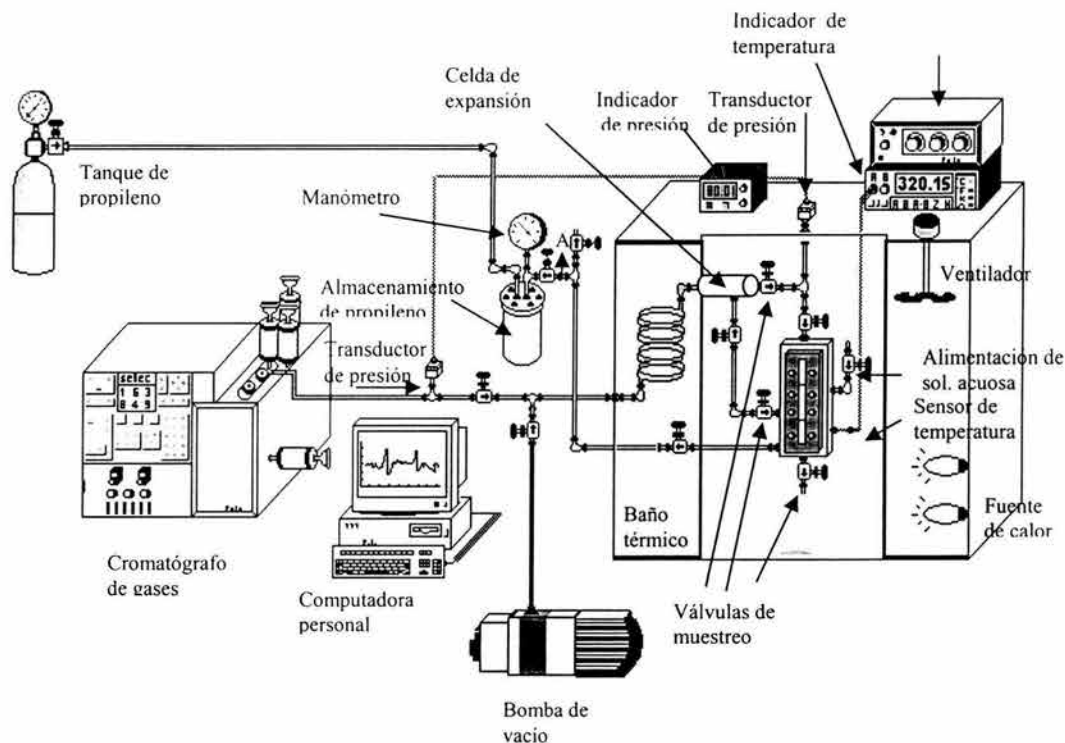


Figura 2.1. Diagrama esquemático del dispositivo experimental desarrollado para el estudio de los equilibrios entre fases líquido-vapor y líquido-líquido-vapor.

Mención especial merece la sección de alimentación del propileno, la cual se nota con cierto detalle en la figura 2.1. En ésta se distingue la válvula adaptada al cuerpo de la celda, a través de la cual se alimenta el gas “licuado” a la celda de equilibrio. Dado que el cilindro comercial de gas empleado en los experimentos llega con una presión máxima de alrededor de 900 kPa, y que para alimentar la celda de equilibrio se requería cuando menos una presión de 1600 kPa para observar 3 fases en equilibrio en el sistema agua + propileno, a una temperatura de 310 K, se adaptó un sistema de alimentación del propileno, el cual funciona como un termocompresor. Este sistema consta de una celda en acero inoxidable con un volumen de 300 cm³ donde se recibe el propileno desde el tanque comercial a la presión mencionada. Previo a esto, la celda se evacúa y se enfría empleando nitrógeno líquido con lo cual el propileno que se recibe se licúa a alrededor de 180 K y se almacena en ésta celda. Una vez que se tiene almacenado el propileno se permite que este sistema alcance la temperatura ambiente con lo que la presión que se alcanza en la celda es de alrededor de 4000 kPa presión suficiente para alimentar el

propileno a la celda de equilibrio hasta una presión de 3500 kPa (presión máxima de operación de esta celda).

En la figura 2.2 se dan detalles de la celda de equilibrio la cual, consiste básicamente de un indicador de nivel de líquido (Tipo Jerguson) adaptado para ser empleado como celda de equilibrio, la cual tiene un volumen aproximado de 60 cm³. Este indicador de nivel con cuerpo de acero inoxidable se adaptó para poder hacer tanto la carga del agua (o la solución acuosa), del propileno empleados en este trabajo, así como el muestreo de la fase líquida rica en el hidrocarburo, para lo cual se adaptaron diferentes puertos a lo largo de las caras laterales de la celda. De hecho se cuenta con tres puertos más de los mostrados en la figura. Estos se hicieron en función de la necesidad de adaptar, principalmente el puerto para el muestreo de la fase líquida rica en el hidrocarburo, según el nivel alcanzado por esta fase. Las ventanas de esta celda son de borosilicato, lo cual permite observar las diferentes fases en equilibrio mostradas por el sistema bajo estudio. Estas ventanas están recomendadas para operar a una presión de hasta 3500 kPa, por lo que los datos experimentales obtenidos en este trabajo para los sistemas estudiados abarcan máximo la presión anterior.

En esta figura también se pueden observar las diferentes válvulas de muestreo de las fases en equilibrio, las cuales se encuentran cerradas mientras el sistema de estudio no alcance el equilibrio. Una vez alcanzado éste, se abren casi simultáneamente para permitir el muestreo de las dos o tres fases mostradas al equilibrio por el sistema en estudio. En los casos de las fases líquidas, las válvulas pegadas al cuerpo de la celda de equilibrio se conectan a otra válvula similar, colocada a escasos centímetros, con la finalidad de confinar la muestra de estas fases líquidas antes de ser transferidas hacia la tubería y celda de expansión, la cual es de un volumen de 30 cm³, ver figura 2.1, empleadas tanto para el vapor como para la fase líquida rica en el hidrocarburo, como para la celda “portamuestras”, la cual es de acero inoxidable con un volumen de 1 cm³, mostrada en la figura 2.2, empleada para manipular la fase líquida rica en agua o solución acuosa de alcanolaminas. La cantidad obtenida en un muestreo de estas dos fases líquidas es de aproximadamente 1 g. Para el muestreo de la fase vapor se emplea la válvula identificada para tal fin en la figura 2.2, llevando la muestra directamente hacia la zona de “expansión” de las muestra ricas en hidrocarburo, las que después se conectan en línea hacia el cromatógrafo Varian 3800 para su análisis posterior. La fase líquida que se muestrea por la parte inferior de la celda de equilibrio se transfiere a una celda portamuestras para posteriormente llevar a cabo las determinaciones analíticas correspondientes. En la figura 2.2 se observa también un diagrama esquemático de esta última celda.

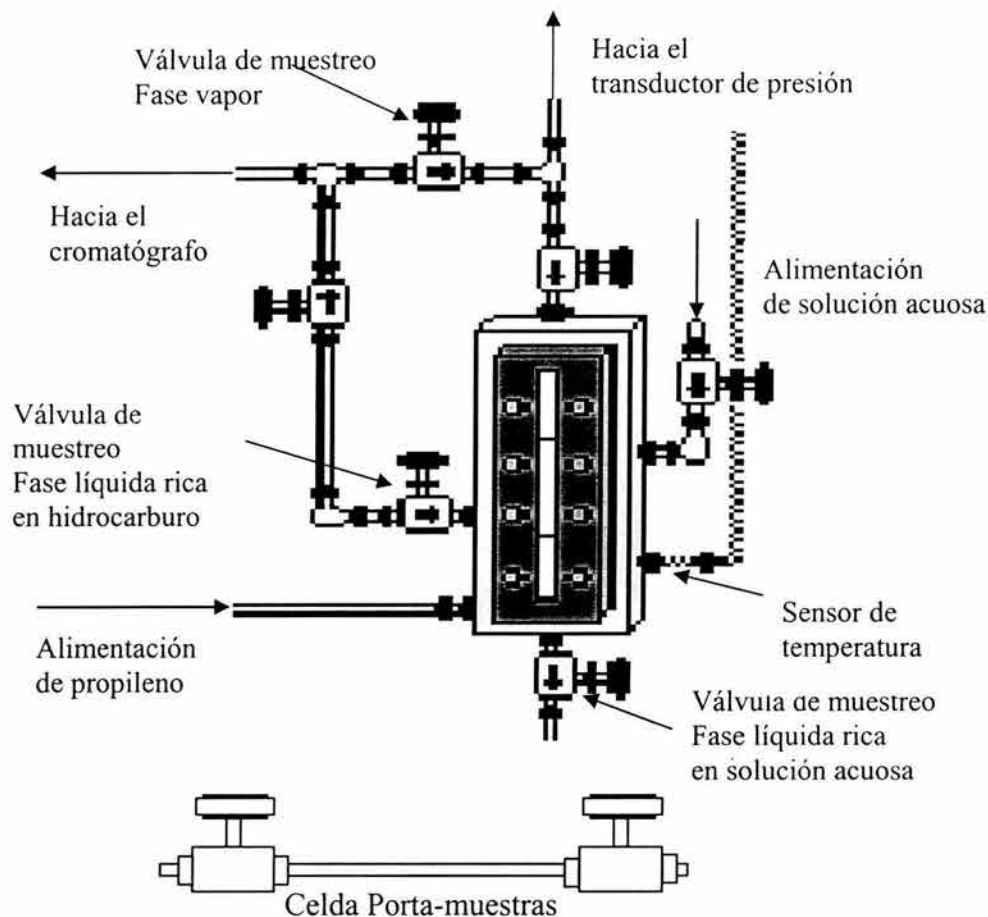


Figura 2.2. Diagrama esquemático de la celda de equilibrio, y celda porta-muestras empleadas en este trabajo.

La sección analítica consistió de un Cromatógrafo Varian 3800 conectado en línea hacia la celda de equilibrio. Para las fases (líquida y vapor) ricas en el hidrocarburo, se adaptó además una celda con un volumen de aproximadamente 30 cm^3 (ver figura 2.1) para permitir la expansión de la muestra correspondiente, la cual, al expandirse y mantenerse a temperatura alta, se aseguraba que se mantenía en fase vapor. Este arreglo fue más importante para el caso donde las muestras eran de la fase líquida rica en el hidrocarburo, cuando el sistema en estudio mostró tres fases en equilibrio, ya que el sistema de expansión permitió pasar toda esta muestra, originalmente en fase líquida, a la fase vapor; ésto con la intención de emplear la válvula cromatográfica de inyección de gases. Este hecho se comprobó en repetidas ocasiones al hacer las inyecciones cromatográficas correspondientes y notar que la reproducibilidad de la respuesta cromatográfica mostró una desviación estándar de ± 0.03 en %Area, lo cual corresponde a una desviación estándar de ± 0.0006 en fracción molar para la concentración del propileno de la muestra bajo estudio.

2.3 Método experimental

Los resultados experimentales obtenidos para esta etapa del trabajo implicaron el desarrollo de un método basado en los siguientes pasos:

1. **Selección del sistema a estudiar.** Dado que el dispositivo experimental permite el estudio del equilibrio de sistemas multicomponentes, bajo condiciones de dos (líquido-vapor) o tres (líquido-líquido-vapor) fases en equilibrio, se puede hacer la selección del tipo de componentes a estudiar. En este trabajo se seleccionaron sistemas formados por agua o solución acuosa de alcanolaminas + el propileno, de interés para el proceso de endulzamiento de corrientes de hidrocarburos empleando la absorción líquida.

2. **Establecimiento y conocimiento de la pureza de los componentes del sistema a estudiar.** Los compuestos que conformaron los sistemas de estudio fueron obtenidos de fuentes diversas. El agua empleada fue bidestilada y desionizada, la DEA fue de la marca IDESA con una pureza reportada por el fabricante de 98% molar, la cual se destiló en dos ocasiones y se almacenó en malla molecular; un análisis cromatográfico de la DEA tratada reportó un área cromatográfica de 99.4 %. La MDEA empleada en este trabajo fue de la marca Aldrich con una pureza reportada de 99% molar, esta alcanolamina se almacenó en un frasco conteniendo malla molecular para tratar de adsorber la humedad que pudiera contener ésta; el análisis cromatográfico correspondiente arrojó un área de 99.6 %. El propileno fue de la marca LINDE, Grado QP, con una pureza mínima de 99.0 % molar, esta sustancia se empleó sin tratamiento adicional.

3. **Licuefacción del propileno.** Para ésto, la celda mostrada en la figura 2.1 como de almacenamiento del gas se evacuó, a una presión de 2 kPa, antes de pasar el gas desde el cilindro comercial. Después se enfrió la celda con nitrógeno líquido hasta una temperatura de alrededor de 180 K. Hecho lo anterior, se pasó el gas hacia la celda de almacenamiento. A esta temperatura, el gas en la celda de almacenamiento se encontraba licuado. Una vez que se retiraba el nitrógeno líquido que sirvió para enfriar la celda de almacenamiento, se alcanzó la temperatura ambiente en esta celda y con ello una presión de alrededor de 4000 kPa en la misma. Con lo anterior se podía alimentar el gas licuado hacia la celda de equilibrio a una presión suficientemente alta para permitir que el sistema de estudio pudiera mostrar las tres fases en equilibrio líquido-líquido-vapor.

4. **Carga de la celda de equilibrio.** Una vez lavada la celda de equilibrio, se colocó en el baño térmico de aire. Se evacuó, a una presión de 2 kPa. El llenado de la celda de equilibrio se realizó con la siguiente secuencia: se adicionó a la celda inicialmente el componente (agua o solución acuosa de alcanolaminas) menos volátil y después se agregó el propileno contenido en la celda de almacenamiento

correspondiente. La cantidad de agua o solución acuosa adicionada a la celda de equilibrio para un experimento dado fue tal que el menisco correspondiente se pudiera observar a la mitad de la ventana de la celda de equilibrio. Esta cantidad fue de alrededor de 30 cm^3 para alcanzar el nivel ya mencionado. El propileno se cargó desde la celda de almacenamiento de este gas, donde se había licuado previamente; este compuesto se alimentó por la parte inferior de la celda de equilibrio lo cual permitió que se produjera un burbujeo vigoroso en el seno de la fase líquida rica en agua o solución acuosa de alcanolamina, lo que a su vez permitió un mejor contacto entre los componentes del sistema bajo estudio. La alimentación del propileno se realizó abriendo por espacios cortos de tiempo la válvula correspondiente, permitiendo con esto un incremento gradual de la presión en el sistema. En el caso del sistema binario, el incremento en la presión se observó hasta que apareció la segunda fase líquida rica en el hidrocarburo, la alimentación adicional de propileno sólo permitía incrementar el tamaño de esta fase más no la presión del sistema. Este hecho lo vislumbra la aplicación de la Regla de las Fases de Gibbs para un sistema binario con tres fases en equilibrio, para el cual el número de grados de libertad es igual a 1 por lo que una vez fija la temperatura, sólo hay un valor de presión al cual aparecerá la segunda fase líquida, a partir de la cual la concentración de los diferentes componentes del sistema no cambia en ninguna de las tres fases en equilibrio. Para el caso del sistema cuaternario, tal como se esperaba de acuerdo con la Regla de las Fases de Gibbs, a medida que se inyecta más propileno al sistema, se incrementa la presión del mismo, aún mostrando ya tres fases; ésto como función del incremento en el número de grados de libertad del sistema bajo estudio. De manera regular, la carga de propileno a la celda de equilibrio se llevó a cabo a la temperatura más baja posible, con la finalidad de alcanzar a observar tres fases a una presión relativamente baja, lo cual a su vez requería que la presión en la celda de almacenamiento del propileno licuado no fuera más alta.

5. Establecimiento y control de la temperatura de trabajo. Una vez cargada la celda, el siguiente paso consistió en establecer la temperatura de trabajo. Para el caso del sistema binario agua + propileno, las temperaturas de interés fueron 310.94, 318.15 y 344.26 K; para el sistema ternario fueron 313, 323 y 333.15 K, de acuerdo con la temperatura del proceso de endulzamiento de corrientes de hidrocarburos gaseosos y licuados en una refinería convencional mostrada en la Figura 1 de la Introducción. El control de la temperatura se llevó a cabo empleando el sistema ya descrito antes, el cual incluye el controlador proporcional de temperatura y el sistema para medir la temperatura dentro del baño de aire, el cual consistió de un sensor de platino PT-100 junto con un indicador digital de la marca Automatic Systems Laboratory. De manera general, se puede mencionar que en un día era posible llevar a cabo hasta dos muestreos de las fases en equilibrio de un sistema dado. Lo anterior en virtud que para llegar a la temperatura de trabajo se requirió de alrededor de 4 horas para el primer muestreo y de alrededor de 1 hora para el segundo, considerando que en un día normal se trabajó a una temperatura

dada. Los tiempos mencionados incluyen los correspondientes para alcanzar un equilibrio en presión. Conseguido lo anterior, se estableció que el sistema había alcanzado el equilibrio termodinámico y que era factible en ese momento llevar a cabo los muestreos de las fases de interés.

6. Muestreo de las fases en equilibrio. Este paso se llevó a cabo casi simultáneamente para las fases ricas en el propileno, y en algunas ocasiones junto con la fase líquida rica en agua o solución acuosa de alcanolaminas, en equilibrio mostradas por el sistema de estudio. Para ésto, se emplearon las válvulas mostradas en la Figura 2.2, las cuales se operaron manualmente. El tamaño de las muestras fue de alrededor de 0.5 g de la fase vapor, 0.5 g de la fase líquida rica en hidrocarburo y 0.8 g de la fase líquida rica en agua o solución acuosa de alcanolaminas. La muestra de la fase vapor se pasó directamente al sistema de expansión, el cual fue de alrededor de 50 cm³ en total entre la celda de expansión y la tubería correspondiente (ver figura 2.1), desde donde se transfirieron muestras en línea hacia el cromatógrafo de gases Varian 3800. De manera similar, la muestra de la fase líquida rica en el hidrocarburo cuando el sistema mostró tres fases en equilibrio, se pasó al sistema de expansión mencionado, el cual se evacuó previamente, y de ahí se pasaron muestras en línea hacia el cromatógrafo de esta fase. En ambos casos, el hecho de llevar a cabo una expansión de las muestras ricas en el propileno, aseguró el que se mantuvieran en la fase vapor ya que un abatimiento en la presión aunado a un incremento simultáneo en la temperatura en la zona de expansión con el empleo de una cinta de calentamiento, aseguraba mantenerse en la fase vapor o llevar toda la muestra a la fase vapor. Para el caso de las muestras de la fase líquida rica en agua o la solución acuosa de alcanolaminas, bajo condiciones de dos o tres fases en equilibrio, se hicieron algunas pruebas pasando la muestra directamente en línea hacia el cromatógrafo de gases a través de la válvula cromatográfica para líquidos pero, desafortunadamente, los resultados cromatográficos no fueron lo suficientemente reproducibles para llevar a cabo el análisis correspondiente, ya que se obtenían diferencias de hasta 200% entre un valor de Área de una inyección a otra para cualquiera de los componentes de la muestra. En todos los muestreos se tuvo el cuidado de no alterar el equilibrio termodinámico, lo cual se pudo monitorear por la caída de presión al momento de los muestreos, la cual fue a lo más de 30 kPa.

Posteriormente, se optó por implementar una metodología diferente para el muestreo y análisis de esta última fase, siguiendo la sugerida por Jou et al. (1985; 1987). En este caso, la muestra de la fase en cuestión se recibió en una celda "portamuestras". Una vez confinada la muestra se hicieron las manipulaciones correspondientes, para lograr determinar su concentración de acuerdo con la metodología correspondiente.

7. Análisis de las muestras del equilibrio entre fases. Para el análisis cromatográfico de la concentración de las muestras de las diferentes fases en equilibrio se emplearon dos técnicas experimentales diferentes: una basada en el empleo del cromatógrafo de gases, la cual se empleó para el análisis de las fases vapor y líquida rica en el hidrocarburo, y otra basada en un desgasado y diferencia de masa de la muestra de la fase rica en agua o en solución acuosa de alcanolaminas antes y después del desgasado lo que permitió establecer, para algunas de las muestras de esta fase, la concentración de propileno en la misma. Debe mencionarse aquí que para el caso de los análisis empleando el cromatógrafo de gases Varian 3800 se hicieron en promedio 4 inyecciones de cada una de las muestras, de las fases líquida y vapor ricas en el hidrocarburo, por lo que los valores experimentales de concentración para estas fases son el resultado de al menos 4 inyecciones diferentes, lo cual permitió obtener una incertidumbre para cada valor experimental de concentración reportado.

8. Análisis de la información experimental obtenida. La información experimental obtenida en una corrida normal incluye: la temperatura, la presión, y las lecturas obtenidas del análisis cromatográfico, las que se transforman en valores de concentración en fracción molar de los componentes en las fases consideradas, los errores estimados para cada una de las cantidades mencionadas son ± 0.01 K, ± 2 kPa y ± 0.0006 en fracción molar, respectivamente. Dependiendo de la presión de equilibrio del sistema, se pudo observar, y a su vez muestrear dos y tres fases en equilibrio, para las cuales se obtuvieron las concentraciones correspondientes. Debe mencionarse aquí que la mayor cantidad de resultados experimentales se obtuvo para la fase vapor, cuando el sistema se encontró bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor, y de la fase vapor y líquida rica en hidrocarburo, cuando se encontró bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor. De modo que la información experimental obtenida se puede resumir en lo siguiente: cuando el sistema mostró el equilibrio líquido-vapor, considerando que el experimento fue isotérmico, se obtuvieron curvas de presión como función de la concentración del propileno o agua en el caso del sistema binario para la fase vapor (y), y bajo condiciones de tres fases en equilibrio, líquido-líquido-vapor, se obtuvieron las concentraciones de propileno (o agua) para la fase vapor (y) y la fase líquida rica en el propileno (x^{β}) a la presión de las tres fases en equilibrio. Para el caso del sistema cuaternario ya mencionado se obtuvieron, a una temperatura dada, curvas de presión como función de la concentración del propileno (o agua) tanto para fase vapor, en condiciones de equilibrio líquido-vapor, como de las fases vapor y líquida rica en el propileno, en condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

2.4 Descripción de las Técnicas Analíticas

Para el análisis de la mayoría de las muestras de los equilibrios entre fases obtenidas de los diferentes experimentos llevados a cabo en este trabajo, se empleó la técnica de

cromatografía de gases. Para esto, se utilizó un cromatógrafo Varian 3800 equipado con un detector de conductividad térmica (DCT) y un sistema de tres válvulas de inyección cromatográfica: dos para gases, capaces de operar hasta 623 K y una para líquidos, que puede operar hasta 448 K. Estas válvulas, de la marca Valco, están dispuestas en un arreglo tal que permiten el paso del gas de arrastre (Helio) que lleva la muestra hacia el inyector modelo 1041 (para columnas empacadas) y de ahí al sistema de columnas empleadas para la separación de los diferentes componentes de las muestras inyectadas y luego al DCT. Debe mencionarse aquí que, en un principio, como función del tipo de componentes a estudiar (propileno, agua, DEA y MDEA), los cuales tienen temperaturas de ebullición muy diferentes, se empleó un arreglo de columnas sugerido por Robbins y Bullin (1984) y Shagi y Chakma (1984), para sistemas de esta naturaleza. En estas referencias se estudiaron sistemas que incluyeron gases ácidos.

El sistema cromatográfico empleado en este trabajo tiene el arreglo que se muestra de manera esquemática en la Figura 2.3. Esta figura muestra la disposición de dos columnas cromatográficas: una Tenax TA 100 (GC) 80/100 de 1/8 de pulgada de diámetro x 6 pies de longitud con temperatura máxima de operación de 513 K y otra Hayesep tipo Q 80/100 de 1/8 de pulgada de diámetro x 8 pies de longitud con temperatura máxima de operación de 548 K, ambas de la marca Supelco, unidas a través de una válvula de conmutación Valco de 6 puertos, la cual permite hacer los dos pasos mostrados en la Figura 2.3. En la primera etapa, ambas columnas se encuentran conectadas en serie por lo que los componentes ligeros de la muestra bajo estudio (agua y propileno) abandonan la columna 1 y pasan a través de la columna 2 donde se lleva a cabo la separación correspondiente. Una vez que estos componentes ligeros abandonaron la columna 1, es posible hacer el cambio en la válvula de conmutación, hacia la posición 2 mostrada en la figura ya referida, para que la muestra, ahora rica en las alcanolaminas, pase directamente al detector de conductividad térmica sin tener que pasar por la columna 2. En este arreglo se incluyó una válvula restrictora de flujo con la finalidad de no tener caídas de presión considerables que pudieran afectar el análisis cromatográfico de las alcanolaminas. Dado que las muestras bajo estudio contenían agua, se empleó el detector de conductividad térmica para llevar a cabo los análisis correspondientes. El cromatógrafo se controla desde una estación de trabajo, lo que permite efectuar tanto el control de las diferentes funciones que puede llevar a cabo el cromatógrafo (control de temperatura en las diferentes zonas de calentamiento, manejo de flujo de gas acarreador, actuación de las válvulas de muestreo o conmutación) así como la captura de la respuesta del detector.

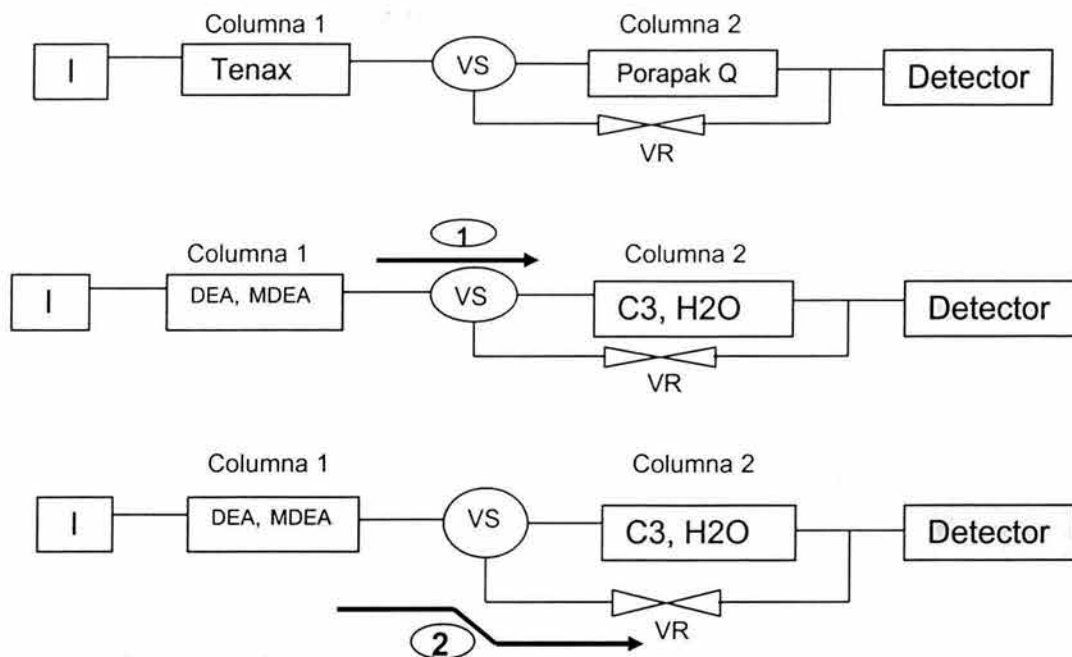


Figura 2.3. Diagrama esquemático del arreglo cromatográfico empleado para obtener los resultados experimentales.

Es importante mencionar que se estudió el sistema agua + propileno, para el cual (Li y McKetta, 1963) reportan datos de los equilibrios entre fases líquido-vapor y líquido-líquido-vapor, como el sistema de referencia. Las condiciones cromatográficas establecidas para este sistema, fueron el resultado de pasar varias inyecciones de los componentes puros para establecer los tiempos de elución y el tamaño de la respuesta. Las condiciones fueron: temperatura en el inyector, 393 K; temperatura en horno de columnas, 393 K, temperatura del detector de conductividad térmica, 423 K, y flujo de gas acarreador (helio) $30 \text{ cm}^3/\text{min}$. Las condiciones cromatográficas anteriores permiten tener los picos correspondientes al agua y propileno a los siguientes tiempos de retención: 2.5 y 4.3 min, respectivamente.

La mayoría de los resultados experimentales relacionados con la concentración de las fases vapor y líquida rica en el hidrocarburo para el sistema binario agua + propileno y el cuaternario agua + [(metildietanolamina + dietanolamina), 25 % masa total, relación de alcanolaminas 2.6/1] + propileno, se obtuvieron empleando el arreglo cromatográfico mencionado en el párrafo anterior. Sin embargo, dada la posibilidad de la adsorción de las alcanolaminas en las columnas cromatográficas, lo que imposibilitaba detectar las alcanolaminas en las fases ricas en el hidrocarburo (vapor y líquida), así como el análisis en línea correspondiente a la fase rica en agua o solución acuosa, se trabajó también con

una columna capilar de sílica fundida Supelcowax-10, con la cual se obtiene una mejor resolución de los picos correspondientes a las alcanolaminas, las cuales se supone se encuentran en cantidades mínimas (del nivel de trazas) en las fases ricas en el propileno. Cuando se empleó esta última columna cromatográfica, ya no se usó el arreglo mostrado para dos columnas, sino que se eliminó el uso de la válvula de conmutación de 6 puertos y así, la columna capilar va conectada al inyector 1041 y al detector de conductividad térmica. Este arreglo se empleó principalmente para el análisis de las muestras de la fase rica en agua o en solución acuosa de alcanolaminas.

Por otro lado, para la cuantificación del propileno disuelto en la solución acuosa de alcanolaminas de algunas de las muestras del sistema cuaternario mencionado antes, bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor o líquido-líquido-vapor, se empleó un método reportado previamente por Jou et al. (1985, 1987), en el cual se recomienda hacer el muestreo de la fase líquida en la solución acuosa, para después llevar a cabo un proceso de desgasado, el cual se desarrolló empleando ciclos de congelación-evacuación-fusión de la muestra bajo estudio, recibida en la celda portamuestras. En este proceso, fue importante establecer la diferencia en pesada de la muestra antes y después del desgasado para conocer la masa correspondiente al propileno disuelto en la solución acuosa. A la fase acuosa de alcanolaminas que quedaba en la celda una vez que se efectuó el desgasado se le hizo a su vez un análisis cromatográfico para conocer la concentración de la misma.

2.4.1 Calibraciones cromatográficas

El empleo de un sistema analítico como el cromatográfico, permite obtener respuestas de un instrumento por el paso de una muestra dada, las cuales, en la mayoría de los casos, muestran una variación proporcional como función de la concentración de los componentes contenidos en la muestra. Obviamente, la respuesta es función de las características de los componentes del arreglo cromatográfico empleado; esto es, del tipo de inyector, columna(s) y detector empleados. En este trabajo se emplearon los arreglos ya mostrados anteriormente. Para aprovechar este tipo de dispositivos, es necesario llevar a cabo el trabajo de calibración de los mismos, bajo las condiciones cromatográficas que permitan el mejor análisis posible. Estas condiciones se fijan previo a la preparación de las muestras de calibración. En la sección que sigue se dan detalles de las calibraciones empleadas en este trabajo.

Debe mencionarse que, el trabajo analítico fue quizás el que más tiempo requirió para poder establecer los métodos de calibración y análisis correspondientes. Lo anterior, debido a que para el análisis de las diferentes fases en equilibrio observadas para los sistemas estudiados en este trabajo, fue necesario llevar a cabo calibraciones cromatográfica en regiones extremas de concentración de los diferentes componentes bajo estudio. Por ejemplo, para el caso del sistema binario agua + propileno, para la fase líquida rica en agua, bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor, la concentración del propileno es de 1×10^{-4} a 10×10^{-4} en fracción molar, mientras que la concentración del

agua en la fase vapor es de alrededor de 40×10^{-4} hasta 280×10^{-4} en fracción molar (Li y McKetta, 1963), a las temperaturas de 310 y 344 K que fueron las que se emplearon para la comparación de los datos obtenidos en este trabajo. Para el caso del equilibrio líquido-líquido-vapor, de este sistema binario, se utilizó la misma calibración, ya que la concentración de los componentes en la fase líquida rica en el hidrocarburo es del mismo orden que aquellas mostradas por la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor.

Para el caso del sistema cuaternario, se utilizaron las mismas calibraciones para determinar la concentración de agua y propileno en las fases líquida y vapor ricas en el hidrocarburo. Bajo las condiciones del análisis cromatográfico, los límites de detección de las alcanolaminas fueron insuficientes para cuantificar la presencia de las mismas en estas dos fases bajo condiciones de presión a las cuales el sistema bajo estudio mostró el equilibrio entre fases líquido-líquido-vapor y líquido-vapor; esto debido a que, su presencia está en el orden de trazas. No obstante lo anterior, el valor de la presión del sistema se modificó a medida que se agregó mayor cantidad de propileno al mismo. A diferencia de lo observado en el caso del sistema binario, a una temperatura dada, lo cual era un indicativo de la presencia de estas alcanolaminas en las dos fases ricas en el hidrocarburo ya mencionadas. Esto provocó la necesidad de abatir los límites de detección del sistema cromatográfico hacia las alcanolaminas estudiadas en solución acuosa para lo que se realizaron las calibraciones correspondientes con muestras del sistema ternario agua + MDEA + DEA, empleando el sistema cromatográfico con una sola columna: Supelcowax, la cual permitió una mejor resolución de los picos correspondientes. Adicionalmente, considerando la gran dificultad que implicaba el análisis en línea hacia el cromatógrafo de las muestras ricas en agua o solución acuosa de alcanolaminas, fue también necesario llevar a cabo una calibración cromatográfica para el mismo sistema ternario agua + MDEA + DEA, empleando la técnica de desgasado y cuantificación del hidrocarburo por diferencia de pesadas, para completar el análisis de la fase rica en solución acuosa de las alcanolaminas. Esto también se realizó empleando la columna cromatográfica Supelcowax, la cual mostró un mejor rendimiento respecto al arreglo de las dos columnas cromatográficas mostrado en la Figura 2.3, al momento de hacer las pruebas para detectar al agua y las alcanolaminas mencionadas.

2.4.1.1 Calibración cromatográfica del sistema binario agua + propileno

Una de las contribuciones de este trabajo tiene que ver con la implementación de un sistema experimental que permitiera la preparación de muestras para generar curvas de calibración cromatográfica de sistemas formados por gas + líquido. Uno de los alcances de este trabajo radicó en la forma de preparar las muestras de concentración conocida para la calibración. Se optó por llevarlas a cabo por pesada en una celda metálica de acero inoxidable con un volumen de alrededor de 40 cm^3 , la cual se muestra

esquemáticamente en la Figura 2.4, esto como función de que, para que la muestra contuviera suficiente propileno para abarcar la región de concentración rica en este hidrocarburo se tenía que alimentar a presión relativamente alta, del orden de 1000 kPa, lo cual sería imposible de llevar a cabo en un vial de vidrio.

Las muestras para calibración del sistema binario agua + propileno se prepararon en la celda mostrada en la Figura 2.4. Se colocó en la celda agua previamente desgasada, y después el propileno empleando un arreglo de conexiones metálicas que permitió la evacuación previa del sistema de alimentación de gas hacia la celda. Las cantidades de agua y propileno en la celda se determinaron por pesada, para lo cual se utilizó una balanza analítica marca SCIENTECH con capacidad de 1000 g y resolución de ± 0.001 g. Con esto, y considerando muestras de alrededor de 1 a 7 g, se logró una precisión de ± 0.0008 para la fracción molar del propileno en promedio, para las diferentes muestras preparadas. Esta precisión se estableció como función de un análisis de errores llevado a cabo para estos propósitos, el cual se muestra en el Apéndice A.

Para la generación de la curva de calibración de la señal cromatográfica como función de la concentración del propileno, del sistema binario, se utilizó un sistema de expansión conformado por dos celdas, la empleada para preparar la muestra por pesada y otra de 1000 cm^3 , así como la válvula cromatográfica de muestreo para gases. Este sistema se usó para permitir que la muestra se mantuviera en fase vapor, para lo cual se emplearon cintas de calentamiento que permitieron mantener todo el sistema de expansión a una temperatura de alrededor de 393 K, y pudieran pasarse muestras hacia el cromatógrafo, a través de la válvula cromatográfica de gases. La sección previa a las válvulas de inyección cromatográficas cuenta, además, con un transductor de presión marca Valydine que permite conocer el valor de presión al momento de la inyección, el cual a su vez permitió inyectar muestras con la misma cantidad de materia dado que el volumen del sistema es fijo, la temperatura también es constante, y la única propiedad que permitió establecer que se inyectaron cantidades de muestra iguales fue la presión. Esto se notó al inyectar las primeras muestras sin tomar en cuenta el valor que mostraba el indicador de presión correspondiente, con lo cual no se obtuvieron valores reproducibles de área cromatográfica, aunque sí se obtuvieron valores reproducibles de % de cuentas de área de los picos cromatográficos correspondientes. El arreglo mencionado se muestra esquemáticamente en la Figura 2.5. En este caso, la cantidad de muestra inyectada hacia el sistema cromatográfico corresponde al volumen del "loop" cromatográfico conectado a la válvula cromatográfica de inyección de gases de seis puertos de la marca Valydine, el cual es de $250 \mu\text{l}$, pero dado que las muestras bajo estudio que se inyectaron incluyeron al propileno, el cual es un gas bajo condiciones normales de temperatura y presión, a la temperatura del inyector 1041, 393 K en el caso del sistema binario y 533 K en el caso del sistema cuaternario, alcanzaron valores de presión de alrededor de 500 kPa, los cuales se modificaron notablemente entre inyección e inyección, aunque si la muestra era homogénea, el valor relativo en porcentaje del área

de los picos cromatográficos se mantuvo. Éste fue el criterio empleado para establecer homogeneidad de las muestras de la fase que se inyectaba al cromatógrafo.

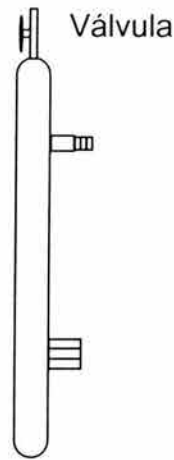


Figura 2.4. Celda en acero inoxidable utilizada en la preparación de muestras de calibración.

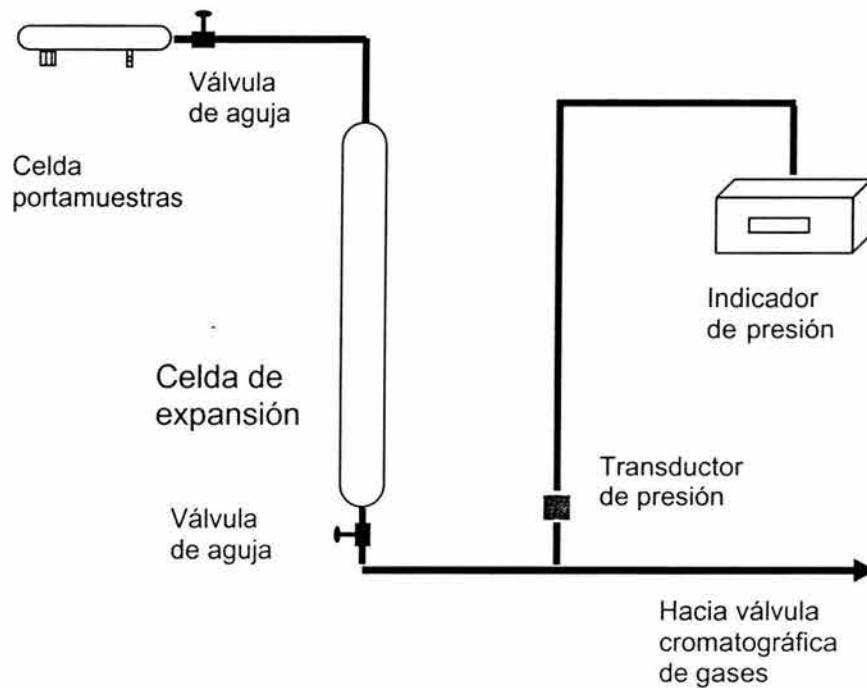


Figura 2.5 Sistema de expansión utilizado durante la calibración cromatográfica.

Un hecho que debe mencionarse tiene que ver con la reproducibilidad de los valores de áreas cromatográficas obtenidas para los componentes bajo estudio como función del tipo de muestra que se estudió. En el caso de muestras líquidas, la inyección empleando una jeringa cromatográfica puede ser reproducible si se inyecta la misma cantidad de muestra; esto es, la respuesta cromatográfica de una muestra dada es más fácil de ser reproducible si se considera que las muestras son incompresibles; esto es, que la presión tiene muy poca influencia sobre la cantidad de muestra inyectada. Para el caso de las muestras preparadas para el sistema binario agua + propileno, una vez que se pasó a la sección de expansión y bajo calentamiento, fue muy difícil llevar a cabo inyecciones reproducibles hasta que no se consideró tomar la presión del sistema de expansión como un parámetro adicional para las inyecciones, para lo cual se adaptó un transductor de presión Valydine. Una vez que se tuvo el sistema de expansión tal como se muestra en la figura 2.5, fue posible llevar a cabo inyecciones a una misma presión, con lo cual se obtuvo la reproducibilidad necesaria para obtener la curva de calibración que se muestra más adelante.

También, se construyeron diferentes gráficas tratando de encontrar la cantidad adecuada para generar la curva de calibración. Se probó graficando Área de pico en función de la concentración (en fracción molar, fracción masa o cantidad en gramos de cada componente), el área relativa de cada componente en función de la concentración y se observó que la gráfica que aproximaba mejor a una línea recta era la que tenía el %A como función de la concentración en fracción molar.

2.4.1.1.1 Resultados de la calibración cromatográfica del sistema binario: agua + propileno

En la Tabla 2.1 se presentan las diferentes muestras consideradas finalmente para generar la curva de calibración, así como la cantidad en gramos de los componentes, su concentración en fracción masa (fm) y en fracción molar (x).

Tabla 2.1. Concentración de los componentes de las diferentes mezclas consideradas para generar la curva de calibración del sistema binario agua + propileno.

| mezcla | w _{H2O} /g | w _{C3} /g | fm _{H2O} | fm _{C3} | x _{H2O} | x _{C3} |
|--------|---------------------|--------------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|
| 1 | 0.077 | 0.764 | 0.092 | 0.908 | 0.1910 | 0.8090 |
| 2 | 0.023 | 2.889 | 0.008 | 0.992 | 0.0183 | 0.9817 |
| 3 | 0.030 | 3.814 | 0.008 | 0.992 | 0.0180 | 0.9820 |
| 4 | 0.049 | 3.294 | 0.015 | 0.985 | 0.0336 | 0.9664 |
| 5 | 0.021 | 7.156 | 0.003 | 0.997 | 0.0068 | 0.9932 |

Las mezclas de la tabla 2.1 para la calibración cromatográfica, fueron pasadas al cromatógrafo en forma replicada para poder después obtener un valor promedio del %A del pico del hidrocarburo, el cual se graficó contra la concentración en fracción molar del mismo: se trabajó con mezclas ricas en propileno; esto es, muestras que pudieran emplearse para el análisis de las fases líquida y vapor ricas en el hidrocarburo. Debe mencionarse que, durante las inyecciones cromatográficas se tuvo el cuidado de hacer éstas bajo condiciones de presión de alrededor de 500 kPa; esto con la idea de no inundar la columna cromatográfica empleada con la muestra analizada.

A manera de ejemplo, se presentan en la tabla 2.2 los valores obtenidos de Área y %A de los componentes (agua y propileno), para diferentes inyecciones de la primera muestra de la tabla 2.1. Se muestran también los valores promedio, la desviación estándar, el error absoluto y el error relativo en %. Resultados similares se obtuvieron para el resto de las mezclas mencionadas en la tabla 2.1, y de ahí se tomaron los valores promedio para generar la curva de calibración correspondiente.

Tabla 2.2. Resultados cromatográficos obtenidos para la mezcla de calibración con 0.077 g de agua y 0.764 g de propileno.

| #iny | A _{H2O} cuentas | A _{C3} cuentas | %A _{H2O} | %A _{C3} |
|------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------|------------------|
| 1 | 26897 | 609253 | 4.23 | 95.77 |
| 2 | 26517 | 641348 | 3.97 | 96.03 |
| 3 | 26634 | 641422 | 3.99 | 96.01 |
| 4 | 26056 | 628320 | 3.98 | 96.02 |
| Promedio | 26526 | 630086 | 4.04 | 95.96 |
| Desv est | 351 | 15193 | 0.12 | 0.12 |
| Error Abs | ±527 | ±22789 | ±0.12 | ±0.19 |
| Error % | ±1.9 | ±3.6 | ±4.62 | ±0.19 |

#iny, número de inyección de una muestra dada

El **Promedio** corresponde al valor promedio de la cantidad (Área ó %Área) de la serie de datos, se evaluó empleando la ecuación 2.1.

La desviación estándar (**Desv est**) del conjunto de datos se evaluó con referencia al valor promedio, empleando la ecuación 2.2.

El error absoluto (**Error Abs**) se determinó empleando la ecuación 2.3.

El error relativo (**Error %**) se evaluó empleando el valor del error absoluto (**Error Abs**) entre el valor promedio y multiplicando por 100.

Las cantidades estadísticas empleadas en la tabla 2.2 se evaluaron empleando las siguientes expresiones (Taylor,1982):

Para el valor promedio, el cual corresponde al “mejor” valor de la serie de datos, se empleó:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (2.1)$$

x_j de la ecuación anterior toma el valor de A ó %A de la respuesta cromatográfica.

Para la desviación estándar de un conjunto de valores, la cual permite establecer el intervalo de dispersión de los mismos, se empleó:

$$\sigma_x = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(x_i - \bar{x} \right)^2 \quad (2.2)$$

El error absoluto corresponde en este caso a uno con un intervalo de confianza del 99% del valor promedio, el cual se evaluó utilizando la expresión siguiente:

$$ErrorAbs = \frac{Z\sigma_x}{N} \quad (2.3)$$

Donde Z es un factor de probabilidad que toma valores diferentes para diferentes intervalos de confianza (IC) (para IC=90%, Z=1.645; para IC=95%, Z=1.960; para IC=99%, Z=2.525), σ es la desviación estándar del valor promedio y n es el número de puntos, se utilizó el valor correspondiente al 99% de IC.

La Tabla 2.3 muestra los resultados de fracción molar y de %A del propileno, obtenidos para las cinco mezclas incluidas en la Tabla 2.1. Se incluyen también los %A calculados con la ecuación de la línea recta que se construye de hacer el ajuste correspondiente, el cual arrojó los valores de pendiente e intersección al origen que se muestran en el siguiente párrafo. El error relativo promedio para estos puntos es de 0.052%. Los resultados mostrados en la Tabla 2.3 y en forma gráfica en la Figura 2.6 corresponden a datos obtenidos para el propileno.

Como puede notarse en la Figura 2.6, los puntos considerados caen sobre la línea recta. Con esto, el valor de desviación estándar de la correlación de los 5 puntos fue de 0.08 en %A. El resto de la estadística de la calibración cromatográfica es la siguiente (para los pares de valores de concentración en fracción molar del propileno y el %Área de los picos para este componentes): la pendiente = 21.2352 ± 0.5143 con relación a la desviación estándar y de 21.2352 ± 1.2317 cuando se considera un límite de confianza del 99%; la intersección al origen = 78.8460 ± 0.4881 con relación a la desviación estándar y de 78.8460 ± 1.2543 cuando se considera un límite de confianza del 99%. Para llevar a cabo la estadística descrita para la línea recta se elaboró un programa de cálculo que incluye la derivación de valores de la concentración de propileno en la mezcla agua +

propileno, para valores conocidos del %Área de los picos de propileno de muestras del equilibrio entre fases del sistema binario, los detalles de éste se muestran en el Apéndice B. Este programa permite también alimentar valores promedio de %A de propileno de una muestra dada, junto con el número de puntos considerados para obtener este promedio, y entrega el valor de concentración en fracción molar correspondiente junto con la incertidumbre con un límite de confianza del 99%, la forma de obtener estos valores se incluyen también en el Apéndice B.

Dado que para un sistema binario, con definir la fracción molar de un componente es factible derivar la del otro, se trabajó solamente con la calibración correspondiente al propileno. No obstante lo anterior, se puede comentar que el ajuste de los datos correspondientes al agua, mostraron una desviación estándar de 0.06 en %A. Con esta calibración se obtuvieron los resultados del equilibrio entre fases del sistema agua + propileno que se muestran más adelante.

Tabla 2.3. Comparación de %A experimentales y calculadas con la ecuación de ajuste para el sistema agua + propileno.

| Fracción molar de propileno | %A | %A con ecuación de ajuste | Diferencia %A |
|-----------------------------|-------|---------------------------|---------------|
| 0.8094 | 95.96 | 96.03 | -0.07 |
| 0.9820 | 99.68 | 99.70 | -0.02 |
| 0.9664 | 99.45 | 99.37 | 0.08 |
| 0.9932 | 99.84 | 99.94 | -0.10 |
| 0.9817 | 99.74 | 99.70 | 0.04 |

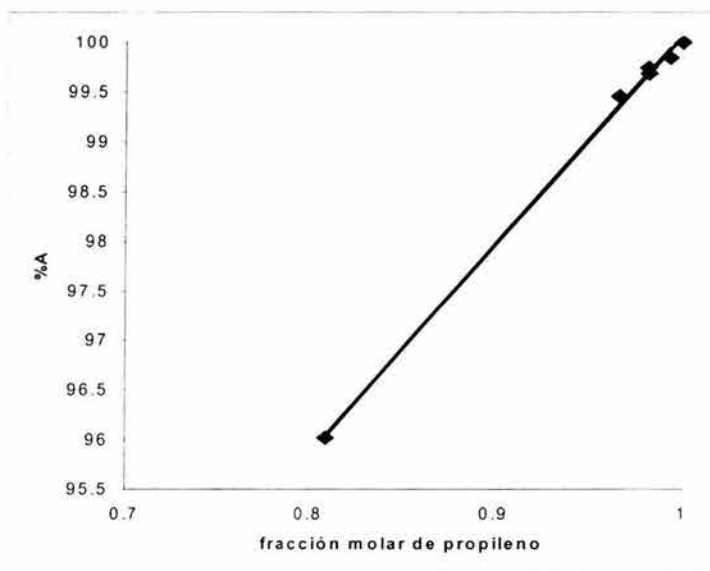


Figura 2.6. Curva de calibración de la fracción molar de propileno en función del %A del propileno para el sistema agua + propileno.

Con la ecuación de calibración que se construye con los valores de la pendiente y la intersección al origen para el propileno, se obtuvieron los resultados de concentración de propileno y agua para las fases ricas en el hidrocarburo tanto del sistema binario como del cuaternario, esto como función no haber detectado la presencia de las alcanolaminas en los análisis cromatográficos realizados con muestras de las fases ya mencionadas para el sistema cuaternario.

2.4.1.2 Calibración cromatográfica para establecer los límites de detección de las alcanolaminas.

Para cuantificar la presencia de alcanolaminas en las fases ricas en hidrocarburo y/o la concentración correspondiente en la fase rica en la solución acuosa del sistema cuaternario mencionado líneas atrás, se adaptó una columna capilar Supelcowax-10 al cromatógrafo Varian 3800. El trabajo de calibración con el sistema ternario consistió en la preparación de las muestras de concentración conocida, agitación para su homogeneización, e inyección posterior al cromatógrafo empleando una jeringa cromatográfica de 1 μl , la cantidad inyectada fue de 0.2 μl , esto como función de las pruebas realizadas con otras cantidades.

Para llevar a cabo esta calibración se prepararon diversas muestras por pesada del sistema ternario agua + MDEA + DEA, donde la cantidad de alcanolaminas fue la mínima posible en un vial de vidrio de 5 cm^3 de volumen. Esto es, se agregó una o dos gotas de cada alcanolamina tratando de cubrir la zona de alta dilución de las mismas en la solución acuosa. Para la preparación de estas muestras se utilizó una balanza analítica AND con resolución de ± 0.0001 g. De esta calibración se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 2.4, con la concentración mostrada en fracción molar, y el valor de la ordenada representando la respuesta cromatográfica en Área (o % de Área). El número de muestras preparadas fue de nueve y el error promedio obtenido, de acuerdo con lo mostrado en el Apéndice B, durante la preparación de las muestras por pesada fue de ± 0.00005 en fracción molar, considerando las muestras ya mencionadas, las que en promedio fueron de 5 g.

Los intervalos de concentración cubiertos son los siguientes: para DEA se prepararon mezclas con una concentración de 0.00061 en fracción molar hasta 0.00619, concentraciones a las cuales se obtuvo una respuesta cromatográfica; para la MDEA, se prepararon mezclas de 0.00014 a 0.00260, y para el agua, las concentraciones van de 0.98372 a 0.99925 en fracción molar.

Las cifras significativas empleadas en los parámetros de las ecuaciones incluidas en la Tabla 2.4 se establecieron con base en un análisis de sensibilidad de los mismos, sin alterar el valor de desviación estándar obtenido del ajuste.

Tabla 2.4. Resultados de la calibración cromatográfica del sistema ternario agua + MDEA + DEA, en la región de baja concentración de alcanolaminas.

| Sustancia | Área(cuentas) | %A |
|-----------|---|--|
| DEA | Area = 11110* x_{DEA} + 4 r= 0.9751 Desvest=5 A | %Area = 7.895* x_{DEA} - 0.001 r= 0.9960 Desvest=0.001 %A |
| MDEA | Area = 278140* x_{MDEA} + 14 r= 0.9990 Desvest=53 A | %Area = 157.579* x_{MDEA} + 0.006 r= 0.9999 Desvest=0.006 %A |
| AGUA | Area = 169446* x_{AGUA} - 0 r= 0.9990 Desvest=833 A | %Area = 100.056* x_{AGUA} + 0.000 r= 0.9999 Desvest=0.007 %A |

Cabe mencionar la observación que para algunas de las muestras con concentración baja de DEA ($x_{DEA}=0.0006$) no se obtuvo respuesta cromatográfica, lo cual correspondería a que la concentración de esta alcanolamina se encuentra por abajo de los límites de detección del sistema cromatográfico. Para el caso de la MDEA, prácticamente para todas las concentraciones preparadas se obtuvo una señal cromatográfica. Considerando las ecuaciones incluidas en la Tabla 2.4, la extrapolación a un valor de cuentas de área igual a 20, que es el valor mínimo establecido para la detección y cuantificación, se pueden estimar los límites inferiores de detección en concentración: para la DEA, se obtiene un valor de 0.0014 en fracción molar, para la MDEA, 0.0001 también en fracción molar.

2.4.1.2.1 Calibración cromatográfica en el intervalo de concentración de la solución acuosa de alcanolaminas bajo estudio.

En este caso, el objetivo fue generar una curva de calibración para el sistema ternario agua + MDEA + DEA con concentración de alcanolaminas en el intervalo de la solución bajo estudio, la cual fue de 25% masa total de alcanolamina y relación en masa de alcanolaminas (MDEA/DEA) de alrededor 2.6/1, que pudiera aprovecharse para analizar las muestras de la fase líquida rica en la solución acuosa del sistema cuaternario, una vez que se había llevado a cabo la determinación de la cantidad de propileno en las mismas. Las muestras fueron preparadas por pesada en una balanza AND con resolución de ± 0.0001 g, en donde se colocaron cantidades preestablecidas de DEA, MDEA y agua, en este orden. Las cantidades de cada una de estas sustancias fueron tales que siempre se tuvieron mezclas de concentración cercana a la empleada para el estudio del equilibrio entre fases. Como ejemplo, en la Tabla 2.5 se presentan las cantidades de agua, MDEA y

DEA empleadas para preparar una muestra, junto con la concentración correspondiente, tanto en fracción masa (fm) como en fracción molar (x). El error durante la preparación de estas muestras fue de ± 0.00005 en fracción molar en promedio, de acuerdo con el análisis descrito en el Apéndice A.

Tabla 2.5. Muestra de las cantidades empleadas para preparar una mezcla utilizada para la calibración cromatográfica, del sistema ternario agua + MDEA + DEA, con relación masa MDEA/DEA = 2.6

| Sustancia | Masa (g) | fm | x |
|-----------|----------|-------|--------|
| Agua | 4.5708 | 0.972 | 0.9954 |
| MDEA | 1.1168 | 0.014 | 0.0022 |
| DEA | 0.4222 | 0.014 | 0.0024 |
| totales | 6.1098 | 1 | 1 |
| MDEA/DEA | 2.64 | | |

Los intervalos de concentración de las diez muestras preparadas para estos fines son los siguientes: para DEA (0.01274 a 0.04108), para MDEA (0.03116 a 0.05929), y para AGUA (0.89963 a 0.95546) en fracción molar. El error promedio y la desviación estándar, en fracción molar, generados durante la preparación de las muestras fue de: (0.0001, ± 0.00008), (0.0002, ± 0.0001), y (0.0002, ± 0.0001) para DEA, MDEA y AGUA, respectivamente. En fracción masa este error promedio fue de 0.003 con una desviación estándar ± 0.0003 .

De manera similar que en el caso de las muestras para calibración para establecer los límites de detección cromatográfica para las alcanolaminas, en la Tabla 2.6 se presentan las ecuaciones generadas con las diferentes muestras consideradas.

Tabla 2.6. Ecuaciones de las curvas de calibración cromatográfica para el sistema ternario agua + MDEA + DEA.

| Sustancia | Área(cuentas) | %A |
|-----------|--|---|
| DEA | Area = $386089 \cdot x_{DEA} - 70$ $r^2 = 0.9872$ Desvest= 356 A | %Area = $242.945x \cdot x_{DEA} - + 0.002$ $r^2 = 0.9979$ Desvest= 0.051 %A |
| MDEA | Area = $555226 \cdot x_{MDEA} - 52$ $r^2 = 0.9980$ Desvest= 334 A | %Area = $340.178x \cdot x_{MDEA} - 0.023$ $r^2 = 0.9999$ Desvest= 0.082 %A |
| AGUA | Area = $288204 \cdot x_{AGUA} - 136614$ $r^2 = 0.8343$ Desvest= 3148 A | %Area = $308.035 \cdot x_{AGUA} - 207.925$ $r^2 = 0.9998$ Desvest= 0.198 %A |

Como puede observarse de la tabla anterior, la reproducibilidad de los resultados cromatográficos obtenidos parece no ser suficiente, cuando se analizan las Áreas directamente, lo cual no se observa al hacer el análisis empleando el %A del cual se obtienen coeficientes de correlación con al menos dos nueves, lo que permite derivar los valores de concentración que se muestran en una sección posterior, para la fase líquida rica en la solución acuosa de alcanolaminas. La incertidumbre promedio para la derivación de la fracción molar de una muestra dada empleando las ecuaciones de la tabla 6.2 es de ± 0.0015 empleando Áreas, y de ± 0.0006 empleando %A.

2.5 Los dispositivos para medir temperatura y presión

Como se comentó previamente, el dispositivo empleado para medir la temperatura consistió de un sistema formado por un sensor Pt-100 y un indicador digital modelo F-250 de la marca Automatic Systems Laboratory, el cual se empleó con la calibración reportada por el fabricante. La precisión fue de ± 0.001 K y la exactitud fue de ± 0.02 , ambas reportadas por el fabricante. Este equipo se empleó para medir la temperatura en el cuerpo de la celda de equilibrio, tal como se muestra en la figura 2.1.

Para el caso de la medición de la presión se emplearon dos transductores de presión de la marca Valydine, modelo DP1554 y DP1560 adaptados ambos a un indicador digital de la misma marca. El primero se empleó en la sección de alimentación de muestras hacia el cromatógrafo de gases, después de la sección de expansión de las muestras ricas en propileno, mientras que el segundo se empleó para medir la presión en la celda de equilibrio, (ver Figura 2.1). Estos transductores fueron calibrados empleando una balanza de pesos muertos marca RUSKA, modelo 2400-700, con la cual se puede llevar a cabo una calibración a una presión de hasta 2428 psi (16.5 MPa). Las calibraciones de estos transductores indicaron que los valores de presión que se reportan en el siguiente capítulo tienen una precisión de ± 1 y ± 2 kPa para los modelos DP1554 y DP1560, respectivamente, en los intervalos de presión de hasta 2000 kPa y hasta 4000 kPa, respectivamente.

REFERENCIAS

- Barrufet, M.A., Liu, K., Rahman, S., y Wu, C., 1996. Simultaneous vapor-liquid-liquid equilibria and phase molar densities of a quaternary system of propane + pentane + octane + water. *J. Chem. Eng. Data*, 41: 918-922.
- Bernabe, D., Romero-Martínez, A., y Trejo, A., 1988. Liquid-liquid coexistence curves for binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, 40: 279-288.
- Cuevas, R.M., Eustaquio-Rincón, R., Romero-Martínez, A., y Trejo, A., 1995. Experimental liquid-liquid miscibility curves for binary systems: ethanenitrile and butanenitrile with n-alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, 107: 201-212.

Eustaquio-Rincón, R., Romero-Martínez, A., y Trejo, A., 1995. Liquid-liquid miscibility curves for binary systems: N-methylpyrrolidone with several hydrocarbon isomers. *Fluid Phase Equilibria*, 91: 187-201.

García-Sánchez, F., Romero-Martínez, A., y Trejo, A., 1989. Vapour pressure, critical temperature and critical pressure of dichloromethane. *J. Chem. Thermodynamics*, 21: 823-826.

Hottovy, J.D., Kohn, J. P., y Luks K. D., 1981. Partial miscibility behaviour of the methane-ethane-n-octane system. *J. Chem. Eng. Data* 26: 135 - 137.

Jou, F.-Y., Carroll, J.J., Mather, A.E., y Otto, F.D., 1998. Solubility of methane and ethane in aqueous solutions of methyldiethanolamine. *J. Chem. Eng. Data*, 43: 781-784.

Jou, F.-Y., Deshmuk, R.D., Otto, F.D., y Mather, A.E., 1987. Vapor-liquid equilibria for acid gases and lower alkanes in triethylene glycol. *Fluid Phase Equilibria*, 36: 121-140.

Jou, F.-Y., Mather, A.E., Otto, F.D., y Carroll, J.J., 1995. Experimental investigation of the phase equilibria in the carbon dioxide - propane - 3M MDEA system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34: 2526-2529.

Jou, F.-Y., y Mather, A. E., 2000. Vapor-liquid-liquid locus of the system pentane + water. *J. Chem. Eng. Data*, 45: 728-729.

Jou, F.-Y., Ng, H. J., Critchfield, J.E., y Mather, A.E., 2002. Solubility of propane in aqueous alkanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197: 825-830.

Jou, F.-Y., Otto, F.D., y Mather, A.E., 1985. Solubility of H₂S and CO₂ in triethanolamine solutions. *Can. J. Chem.Eng.*, 63: 122-125.

Kobayashi, R., y Donald L. Katz, D.L., 1953. Vapor-liquid equilibria for binary hydrocarbon-water systems. *Ind. and Eng. Chem.*, 45: 440-451.

Li, C.C. and McKeita, J.J., 1963. Vapor-liquid equilibrium in the propylene-water system. *J. Chem. Eng. Data*, 8: 271-275.

Mondragón-Garduño, M., Romero-Martínez, A., y Trejo, A., 1991. Liquid-liquid equilibria for ternary systems. I. C₆ isomers + sulfolane + toluene at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 64: 291-303.

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

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M.E., Romero-Martínez, A., y Trejo, A., 1998. Solubility of CO₂ in aqueous mixtures of diethanolamine with methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol. Fluid Phase Equilibria, 150-151: 721-729.

Robbins, G.D., y Bullin, J.A., 1984. Analysis of Amine Solutions by Gas Chromatography. Energy Progress, December: 229-232.

Taylor. J.R., 1982. An introduction to error analysis. The study of uncertainties in physical measurements. University Science Books, USA.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

CAPÍTULO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES BAJO CONDICIONES DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR Y LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

En las secciones que siguen se incluyen los resultados experimentales, de temperatura, presión, concentración de la fase vapor y de la fase líquida rica en el propileno, obtenidos en este trabajo para el sistema binario agua + propileno y para el cuaternario agua + [Metildietanolamina (MDEA) + Dietanolamina (DEA) 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1] + propileno. Para el sistema cuaternario se incluyen, además, algunos resultados experimentales de la concentración del propileno en la solución acuosa de alcanolaminas. Estos resultados cubren el intervalo de presión en el cual los sistemas estudiados muestran dos (líquido-vapor) y tres (líquido-líquido-vapor) fases en equilibrio. De modo que, los resultados experimentales de interés para este trabajo corresponden a los valores de temperatura, presión y concentración de las fases en equilibrio, obtenidos empleando las metodologías ya descritas.

Los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones isotérmicas a las siguientes temperaturas: para el sistema binario (310.96, 318.15, y 344.26) K y para el sistema cuaternario (313, 323 y 333.15) K. En el caso del sistema binario, la primera y tercera temperaturas permitieron llevar a cabo una comparación de los resultados experimentales obtenidos con datos similares reportados por Li y McKetta (1963). Los resultados obtenidos para el sistema binario a 318.15 K son originales de este trabajo. Con respecto a los obtenidos para el sistema cuaternario son todos originales de este trabajo, los que junto con el dispositivo experimental desarrollado representan dos de las principales contribuciones de este trabajo.

Debe mencionarse también que son pocos los resultados de esta naturaleza reportados en la literatura abierta, de hecho, en Internet se encontró una liga a un documento que reporta un análisis de la literatura relacionada con la determinación experimental y cálculo de la cantidad de agua disuelta en hidrocarburos del gas natural. El documento reporta que “la determinación del contenido de agua en el gas natural es importante en el diseño de unidades de deshidratación para Centros de Producción de gas”; Klov (1997). Este reporte menciona también que la solubilidad del agua en el gas natural está dominada principalmente por la temperatura y la presión, como los factores que afectan esta solubilidad. Otro dato importante de esta referencia tiene que ver con la complicación que implica el poder llevar a cabo una estimación exacta del contenido de agua en el gas natural en intervalos amplios de temperatura, presión y concentración. Esto se debe en buena medida a que este tipo de información obtenida de un experimento es todavía limitada, lo cual ha provocado que no se encuentren disponibles las rutinas de cálculo correspondientes. Un análisis similar se puede generar para el caso del Gas LP, sólo que prácticamente no existe esta información en la literatura abierta, por lo que, lo reportado en este trabajo representa una contribución en este sentido.

3.1. Resultados experimentales del sistema binario agua + propileno

Las cantidades experimentales del sistema binario estudiado fueron: la temperatura, la presión, y la concentración de propileno y agua de las fases en equilibrio para las que se logró llevar a cabo el muestreo correspondiente. Para el sistema binario agua + propileno se obtuvieron valores de concentración de las fases ricas en el hidrocarburo (vapor y líquida) a tres temperaturas diferentes: 310.94, 344.26 y 318.15 K. Los resultados de concentración de propileno y agua en las fases ricas en el hidrocarburo obtenidos a las dos primeras temperaturas se emplearon para llevar a cabo una comparación con los reportados por Li y McKetta (1963).

A manera de ilustración de las respuestas que se obtienen del cromatógrafo de varias inyecciones durante el análisis de una muestra de la fase vapor, la Tabla 3.1 muestra aquellas correspondientes a la temperatura de 310.94 K y presión de 962 kPa; condiciones a las cuales el sistema muestra el equilibrio líquido-vapor. Esta tabla incluye: el área y porcentaje de área de los dos componentes y concentración del propileno, derivada con la ecuación de calibración mostrada anteriormente y la concentración de agua derivada por la diferencia con respecto a aquella del propileno. Se incluye la estadística de cada cantidad, el valor promedio, la desviación estándar, el error absoluto y el error relativo correspondientes. Estas cantidades se evaluaron de acuerdo con lo descrito para la Tabla 2.2. Los valores presentados en esta tabla son representativos de los obtenidos en el intervalo de presión cubierto en este trabajo.

Debe mencionarse que empleando la ecuación de calibración basada en el %A para el propileno mencionada en párrafos anteriores, junto con el programa empleado para llevar a cabo la estadística que se describe en el Apéndice B, se puede obtener el error para la concentración de propileno que se está evaluando. Considerando el valor promedio de %A de propileno mostrado en la Tabla 3.1, junto con el número de puntos para obtener este promedio, se obtiene un valor para la incertidumbre en la concentración del propileno de ± 0.0068 . Con respecto a los valores reportados en la Tabla 3.1 para la estadística del conjunto de valores de Área cromatográfica, %Área, y los valores de concentración de propileno y agua obtenidos de la calibración para el propileno descrita en párrafos anteriores, se puede establecer una precisión de ± 0.0003 en fracción molar de acuerdo con la dispersión obtenida para el valor promedio de la concentración del propileno. Tanto la incertidumbre como la precisión de los valores correspondientes a la concentración del agua toman los mismos valores que aquellos obtenidos para la concentración del propileno, ± 0.0068 y ± 0.0003 en fracción molar respectivamente.

Valores similares a los mostrados en la Tabla 3.1, de los diferentes análisis cromatográficos llevados a cabo para el sistema binario agua + propileno, junto con el empleo de las curvas de calibración correspondientes, permitieron generar valores experimentales de la concentración del propileno, y de ahí, del agua, para obtener diversos puntos experimentales en el intervalo de presión desde 200 kPa hasta la

correspondiente a la aparición de la segunda fase líquida (rica en el hidrocarburo), a las temperaturas de 310.94, 344.26 y 318.15 K.

Tabla 3.1. Resultados del análisis cromatográfico de una muestra de la fase vapor, del equilibrio entre fases líquido-vapor del sistema binario agua + propileno a $T=310.94$ K.

| T/K | P/kPa | A _{agua} | A _{propileno} | %A _{agua} | %A _{propileno} | Y _{propileno} | Y _{agua} |
|----------|-------------|-------------------|------------------------|--------------------|-------------------------|------------------------|-------------------|
| 310.94 | 962 (±6) | | | | | | |
| | | 913 | 2145458 | 0.043 | 99.957 | 0.9942 | 0.0058 |
| | | 1109 | 2252372 | 0.049 | 99.951 | 0.9939 | 0.0061 |
| | | 912 | 1722477 | 0.053 | 99.947 | 0.9937 | 0.0063 |
| | | 816 | 2172963 | 0.038 | 99.962 | 0.9944 | 0.0056 |
| Promedio | | 938 | 2073318 | 0.046 | 99.954 | 0.9940 | 0.0060 |
| Desvest | | ±123 | ±238246 | ±0.007 | ±0.007 | ±0.0003 | ±0.0003 |
| ErrorAbs | | ±138 | ±266367 | ±0.008 | ±0.008 | ±0.0004 | ±0.0004 |
| Error % | | ±14 | ±13 | ±16.826 | ±0.008 | ±0.0363 | ±6.0468 |

El **Promedio** corresponde al valor promedio de la cantidad (Área ó %Área) de la serie de datos, se evaluó empleando la ecuación 2.1.

La desviación estándar (**Desv est**) del conjunto de datos se evaluó con referencia al valor promedio, empleando la ecuación 2.2.

El error absoluto (**Error Abs**) se determinó empleando la ecuación 2.3.

El error relativo (**Error %**) se evaluó empleando el valor del error absoluto (**Error Abs**) entre el valor promedio y multiplicando por 100.

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados experimentales correspondientes al sistema binario agua + propileno, obtenidos a la temperatura de 310.94 K. Esta tabla incluye valores de concentración de propileno y agua a la presión de equilibrio, en el intervalo de presión en el que el sistema bajo estudio mostró el equilibrio de dos fases, líquido-vapor, y de tres fases líquido-líquido-vapor, incluye únicamente valores de concentración del agua y propileno, para las fases ricas en el hidrocarburo. Esto es, la fase vapor para cuando el sistema bajo estudio mostró el equilibrio líquido-vapor, y las fases vapor y líquida rica en el hidrocarburo, para cuando el sistema mostró tres fases en equilibrio, se incluye además el error absoluto experimental de cada punto, (**± error absoluto**), así como el número de puntos, (**#**), considerados para obtener este error, de acuerdo con lo descrito en el Apéndice B. Debe agregarse que los errores para la fracción molar del agua para los puntos incluidos en esta tabla son los mismos que los notados para el propileno.

Las diferencias de la comparación de los valores de fracción molar del propileno en la fase vapor, bajo el intervalo de presión en el cual el sistema muestra dos y tres fases en equilibrio (300 a 1608 kPa para el caso de la temperatura de 310.94 K) obtenidos en este trabajo y los reportados por Li y McKetta (1963) mostraron un valor promedio de 0.0043 con una desviación estándar de ±0.0056 en fracción molar, lo cual puede

manejarse como la exactitud lograda al reproducir el sistema de referencia ya mencionado. Considerando el resto de las variables experimentales, se puede establecer que las incertidumbres experimentales para las mismas son: Temperatura, ± 0.02 K, Presión, ± 2 kPa, estos valores se consideran válidos para todos los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.

Tabla 3.2. Datos experimentales de concentración de propileno y agua para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 310.94 K, de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y de la fase vapor y líquida rica en el propileno bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

| p/kPa | y_{C3} (\pm error absoluto) (#) | y_{H2O} | Muestra |
|------------------|--|-----------------------------|----------------|
| 206 (± 6) | 0.9629 (± 0.0071) (3) | 0.0371 | V2F |
| 218 (± 6) | 0.9675 (± 0.0082) (2) | 0.0325 | V2F |
| 228 (± 6) | 0.9712 (± 0.0082) (3) | 0.0288 | V2F |
| 266 (± 6) | 0.9741 (± 0.0082) (2) | 0.0259 | V2F |
| 285 (± 6) | 0.9755 (± 0.0082) (2) | 0.0245 | V2F |
| 337 (± 6) | 0.9801 (± 0.0073) (3) | 0.0199 | V2F |
| 382 (± 6) | 0.9822 (± 0.0074) (3) | 0.0173 | V2F |
| 451 (± 6) | 0.9882 (± 0.0075) (3) | 0.0118 | V2F |
| 613 (± 6) | 0.9912 (± 0.0076) (3) | 0.0098 | V2F |
| 666 (± 6) | 0.9920 (± 0.0070) (4) | 0.0080 | V2F |
| 720 (± 6) | 0.9929 (± 0.0076) (3) | 0.0071 | V2F |
| 841 (± 6) | 0.9941 (± 0.0076) (3) | 0.0059 | V2F |
| 962 (± 6) | 0.9941 (± 0.0068) (5) | 0.0059 | V2F |
| 1330 (± 6) | 0.9956 (± 0.0077) (3) | 0.0044 | V2F |
| 1479 (± 5) | 0.9958 (± 0.0071) (4) | 0.0042 | V2F |
| 1608 (± 5) | 0.9954 (± 0.0072) (9) | 0.0046 | V3F |

| p/kPa | x_{C3} (\pm error absoluto) (#) | x_{H2O} | Muestra |
|------------------|--|-----------------------------|----------------|
| 1608 (± 5) | 0.9970 (± 0.0077) (8) | 0.0030 | LHC |

V2F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor

V3F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor

LHC Muestra de la fase líquida rica en el hidrocarburo bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor

A la temperatura de 310.94 K, la diferencia entre la presión reportada por Li y McKetta (1615 kPa) y la obtenida en este trabajo (1608 kPa) fue de 7 kPa para cuando el sistema agua + propileno pasó de dos (líquido-vapor) a tres (líquido-líquido-vapor) fases en equilibrio; mientras que la diferencia correspondiente a la concentración del propileno en la fase vapor bajo condiciones de tres fases en equilibrio es de 0.0008 en fracción molar (0.9962, Li y McKetta; 0.9954, este trabajo), y la de la concentración de agua en la fase líquida rica en propileno es de 0.0021 en fracción molar (0.9991, Li y McKetta; 0.9970, este trabajo), lo cual se puede traducir en la exactitud que se obtiene al comparar los resultados de este trabajo con aquellos reportados por Li y McKetta (1963) para este punto. Las diferencias mencionadas antes se obtuvieron graficando los valores de

concentración del propileno como función de la presión reportados por Li y McKetta, y haciendo un ajuste de los mismos a una función exponencial, $9.9662 * P/kPa^{-1.0799}$, la cual permitió obtener los valores de concentración del propileno a los valores de presión a los cuales se obtuvieron datos experimentales en este trabajo, y de ahí la comparación mostrada. Para tener idea de la comparación de los valores experimentales obtenidos en este trabajo con los reportados en la referencia ya mencionada, en la Figura 3.1 se muestran en forma gráfica los resultados obtenidos en este trabajo junto con los reportados por Li y McKetta (1963) en coordenadas P vs $y_{\text{propileno}}$ en las fases mencionadas. Los símbolos abiertos son de la literatura y los símbolos llenos corresponden a los resultados obtenidos en este trabajo. Se incluyen valores de la concentración de propileno para la fase vapor cuando el sistema mostró dos (V2F) o tres (V3F), y de la fase líquida rica en el hidrocarburo (LHC), obviamente para cuando el sistema mostró el equilibrio líquido-líquido-vapor.

La observación de la Figura 3.1, da idea de la buena concordancia entre valores de la literatura y obtenidos en este trabajo, tanto de la presión como de las concentraciones de propileno ya mencionadas, lo que permitió llevar a cabo este tipo de mediciones a otras dos temperaturas. Resultados similares a los mostrados anteriormente se obtuvieron para el mismo sistema binario a la temperatura de 344.26 K. A esta temperatura Li y McKetta (1963) también reportan esos valores por lo que esto permitió llevar a cabo una comparación similar a la ya mostrada para la temperatura de 310.94 K. Los resultados obtenidos de la comparación son del mismo orden que los ya mencionados antes, por lo que se puede establecer hasta aquí que tanto la técnica como la metodología experimentales implementadas en este trabajo para llevar a cabo la determinación de los datos experimentales obtenidos para este tipo de sistemas bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y/o líquido-líquido-vapor son adecuadas para estos propósitos.

En la Tabla 3.3 se muestran resultados experimentales, para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 344.26 K. Se incluyen los valores de presión, concentración de los dos componentes, en el caso de la concentración del propileno se incluyen los errores absolutos correspondientes y el número de puntos considerado para obtener este error; los errores reportados para la concentración del propileno son los mismos que los que se deben manejar para la concentración del agua, dado que ésta última concentración se obtuvo por diferencia con respecto a la unidad de aquella correspondiente al propileno. Los valores de las cantidades mencionadas se reportan para puntos cuando el sistema mostró el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido-vapor. A esta temperatura, Li y McKetta (1963) reportan valores de las concentraciones de ambos componentes en las diferentes fases en equilibrio, que se emplean junto con los valores experimentales de este trabajo para llevar a cabo una comparación en forma gráfica, la cual se muestra en la Figura 3.2, al igual que para la temperatura de 310.94 K, se muestra la concentración del propileno a lo largo del intervalo de presión que cubre la región del equilibrio de dos y tres fases para este sistema. La comparación de los valores de concentración de propileno en el intervalo de presión en el cual este sistema muestra dos y tres fases en equilibrio mostró una diferencia promedio de 0.0026 y una desviación estándar de ± 0.0027 para la temperatura de 344.26 K, obtenida de acuerdo a lo

mencionado para la temperatura de 310.94 K. La Figura 3.3 muestra una gráfica de diferencias de concentración de propileno a lo largo del intervalo de presión cubierto en este estudio a esta temperatura. Se puede observar también en este caso una concordancia muy aceptable entre los valores de la literatura y aquellos obtenidos en este trabajo. Resultados similares fueron obtenidos para la temperatura de 310.94 K.

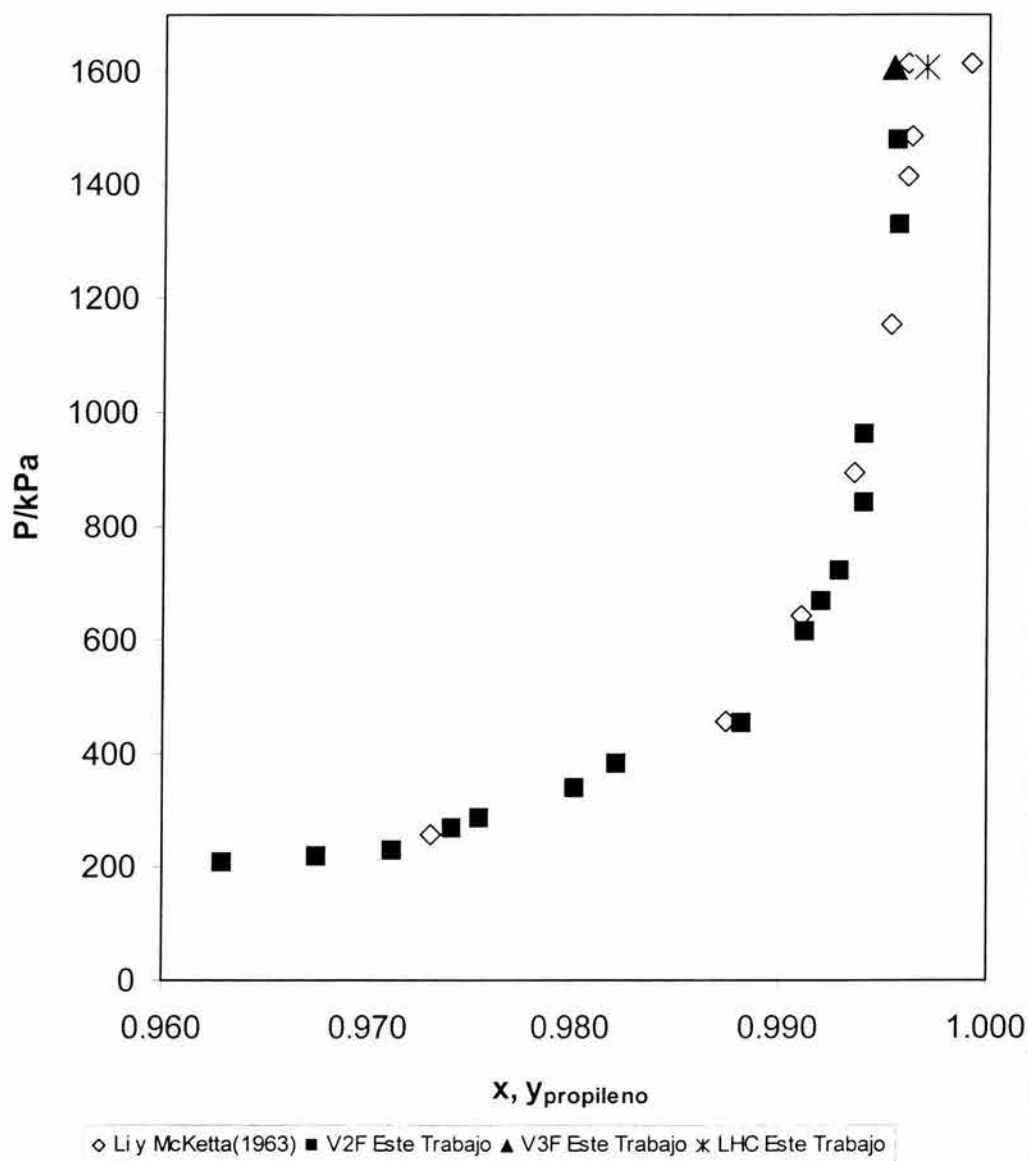


Figura 3.1. Comparación de resultados experimentales reportados por Li y McKetta(1963) y obtenidos en este trabajo, para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 310.94 K.

Tabla 3.3. Datos experimentales de concentración de propileno y agua, para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 344.26 K, de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y de la fase vapor y líquida rica en el propileno bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

| p/kPa | y_{C3} (\pm error absoluto) (#) | y_{H2O} | Muestra |
|------------------|--------------------------------------|-----------|---------|
| 478 (± 6) | 0.9274 (± 0.0068) (4) | 0.0726 | V2F |
| 642 (± 6) | 0.9398 (± 0.0071) (3) | 0.0602 | V2F |
| 871 (± 6) | 0.9625 (± 0.0070) (3) | 0.0375 | V2F |
| 1025 (± 6) | 0.9681 (± 0.0071) (4) | 0.0319 | V2F |
| 1295 (± 5) | 0.9768 (± 0.0068) (3) | 0.0232 | V2F |
| 1590 (± 5) | 0.9812 (± 0.0067) (4) | 0.0188 | V2F |
| 2040 (± 5) | 0.9865 (± 0.0068) (4) | 0.0135 | V2F |
| 2423 (± 5) | 0.9883 (± 0.0071) (3) | 0.0117 | V2F |
| 2686 (± 6) | 0.9898 (± 0.0068) (4) | 0.0102 | V2F |
| 3170 (± 6) | 0.9902 (± 0.0075) (7) | 0.0098 | V3F |

| p/kPa | x_{C3} (\pm error absoluto) (#) | x_{H2O} | Muestra |
|------------------|--------------------------------------|-----------|---------|
| 3170 (± 6) | 0.9938 (± 0.0073) (5) | 0.0062 | LHC |

V2F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor

V3F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor

LHC Muestra de la fase líquida rica en el hidrocarburo bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor

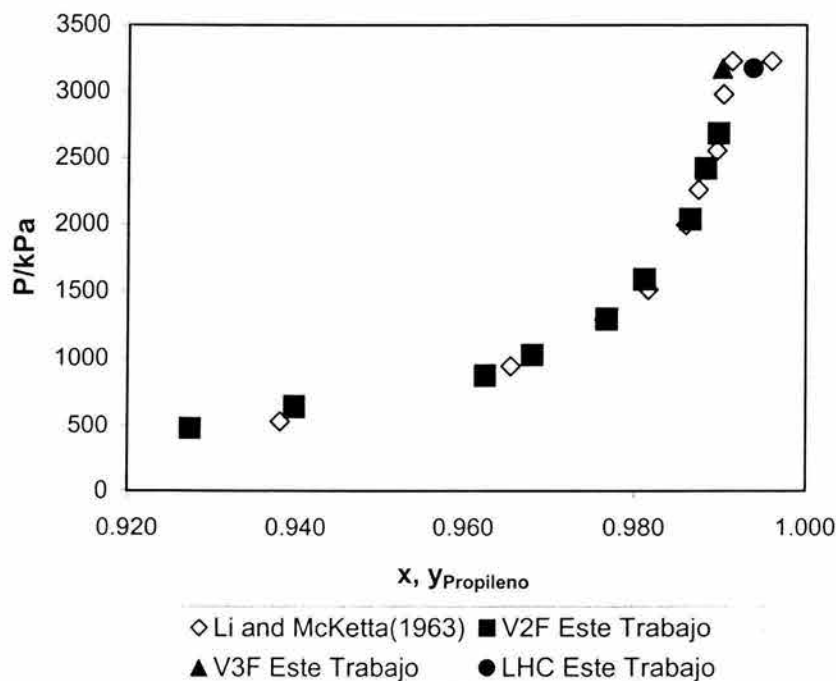


Figura 3.2. Comparación de resultados experimentales reportados por Li y McKetta(1963) y los obtenidos en este trabajo para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 344.26 K.

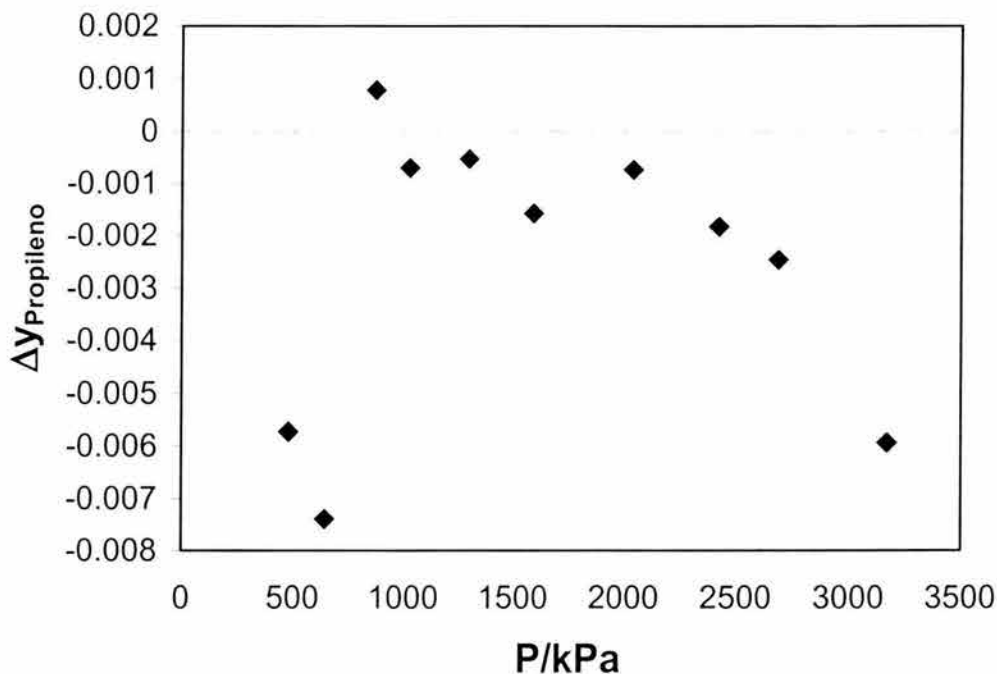


Figura 3.3. Gráfico de diferencias de la concentración del propileno en las fases ricas en el hidrocarburo como función de la presión, entre valores reportados por Li y McKetta (1963) y los obtenidos en este trabajo, para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 344.26 K.

Además, para el sistema binario agua + propileno, se obtuvieron resultados a 318.15 K similares a los reportados a las dos temperaturas ya mencionadas antes. La razón de estudiar esta temperatura es que ésta puede ser considerada promedio para la aplicación del endulzamiento de corrientes de hidrocarburos gaseosos o licuados empleando soluciones acuosas de alcanolaminas, tal como se comentó en la introducción.

Los resultados experimentales obtenidos para este sistema se reportan en la Tabla 3.4. Estos resultados se muestran en forma gráfica en la Figura 3.4. Como puede observarse, a esta temperatura la transición de un sistema que muestra dos fases (líquido-vapor) a tres fases (líquido-líquido-vapor) se manifiesta a 1832 kPa, la tendencia mostrada por los resultados experimentales de esta figura es similar a la reportada en las dos anteriores, por lo que estos resultados pueden considerarse consistentes con aquellos mostrados a las temperaturas de 310.94 y 344.26 K, y por lo tanto confiables, de acuerdo con las incertidumbres incluidas en esta tabla, las que son similares a las reportadas a las otras dos temperaturas a las que se estudió este sistema binario. Debe mencionarse que los errores experimentales obtenidos para la concentración del propileno son del mismo orden para las tres temperaturas que incluyó el estudio para el sistema binario agua + propileno.

Tabla 3.4. Datos experimentales de concentración de propileno y agua, para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 318.15 K, de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y de la fase vapor y líquida rica en el propileno bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

| Presión/kPa | y_{C_3} (\pm error absoluto) (#) | y_{H_2O} | Muestra |
|------------------|---------------------------------------|------------|---------|
| 207 (± 6) | 0.9370 (± 0.0070) (3) | 0.0630 | V2F |
| 243 (± 6) | 0.9426 (± 0.0070) (3) | 0.0573 | V2F |
| 305 (± 6) | 0.9554 (± 0.0070) (3) | 0.0446 | V2F |
| 401 (± 6) | 0.9666 (± 0.0071) (3) | 0.0334 | V2F |
| 441 (± 6) | 0.9694 (± 0.0072) (3) | 0.0306 | V2F |
| 514 (± 6) | 0.9757 (± 0.0073) (3) | 0.0243 | V2F |
| 599 (± 6) | 0.9773 (± 0.0073) (3) | 0.0227 | V2F |
| 673 (± 6) | 0.9814 (± 0.0068) (4) | 0.0186 | V2F |
| 861 (± 6) | 0.9842 (± 0.0069) (4) | 0.0158 | V2F |
| 973 (± 6) | 0.9872 (± 0.0075) (3) | 0.0128 | V2F |
| 1194 (± 6) | 0.9893 (± 0.0075) (3) | 0.0107 | V2F |
| 1519 (± 5) | 0.9902 (± 0.0070) (4) | 0.0098 | V2F |
| 1832 (± 5) | 0.9909 (± 0.0072) (4) | 0.0091 | V3F |

| p/kPa | x_{C_3} (\pm error absoluto) (#) | x_{H_2O} | Muestra |
|------------------|---------------------------------------|------------|---------|
| 1832 (± 5) | 0.9943 (± 0.0074) (3) | 0.0057 | LHC |

V2F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor

V3F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor

LHC Muestra de la fase líquida rica en el hidrocarburo bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

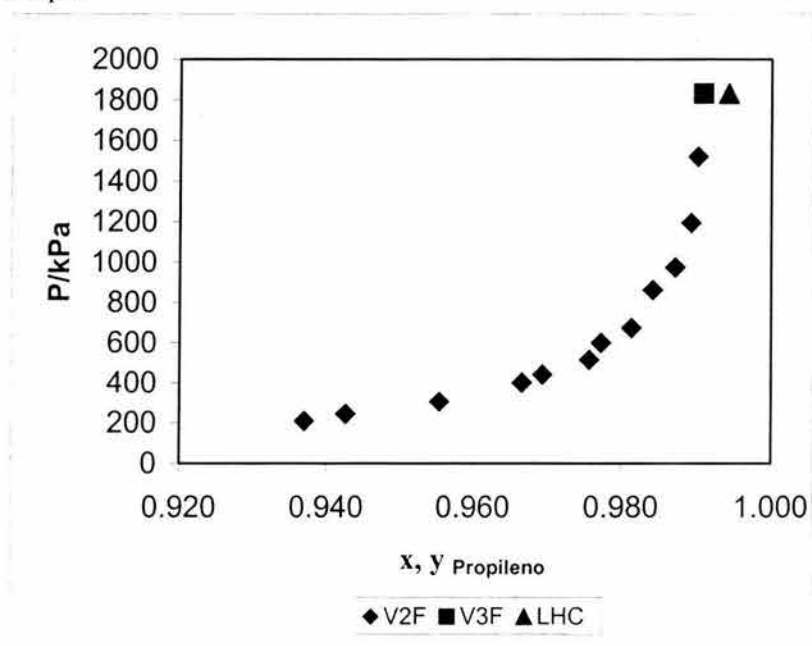


Figura 3.4. Resultados experimentales obtenidos en este trabajo, del equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido-vapor para el sistema binario agua + propileno a la temperatura de 318.15 K.

Curvas complementarias a las mostradas en las figuras presión en función de la concentración del propileno pueden construirse también para la concentración del agua a las tres temperaturas ya mencionadas. El comportamiento que se observa es muy similar, sólo que en el otro extremo de la concentración del sistema binario. Los detalles observados en las figuras P vs $x, y_{\text{propileno}}$, como la curva que se construye cuando el sistema muestra el equilibrio líquido-vapor, hasta llegar a la presión donde aparece la segunda fase líquida donde se muestra, a la misma presión, la concentración de las dos fases ricas en el hidrocarburo se presentan de manera congruente para las tres temperaturas a las que se estudió el sistema binario.

Resultados experimentales obtenidos para las coordenadas presión como función de la temperatura a lo largo de la línea de equilibrio de tres fases líquido-líquido-vapor se incluyen en la Tabla 3.5. Esta tabla incluye los valores de temperatura y presión reportados por Li y McKetta (1963) y los obtenidos en este trabajo. Como puede observarse, en este trabajo se logró establecer las coordenadas P vs T a temperaturas menores que las reportadas por los autores mencionados antes. La tabla muestra las incertidumbres en presión obtenidas en este trabajo, las que son comparables a la incertidumbre reportada por Li y McKetta que fue de ± 8 kPa. En la figura 3.5 se muestra una comparación con los valores de temperatura y presión mostrados en la Tabla 3.5. Esta comparación se hace en coordenadas p como función de T a lo largo de la línea de tres fases líquido-líquido-vapor para este sistema binario. En esta figura se muestran con una línea continua los valores reportados por Li y McKetta, y con símbolos los valores obtenidos en este trabajo. Como puede observarse, los resultados obtenidos en este trabajo reproducen satisfactoriamente el comportamiento mostrado por los datos de Li y McKetta (1963).

Tabla 3.5. Valores de temperatura y presión a lo largo de la curva de equilibrio de tres fases líquido-líquido-vapor del sistema binario agua + propileno, reportados por Li y McKetta (1963), y obtenidos en este trabajo.

| Li y McKetta (1963) | | Este Trabajo | | | |
|---------------------|-------|--------------|------------------|--------|------------------|
| T/K | P/kPa | T/K | P/kPa | T/K | P/kPa |
| 311.1 | 1615 | 289.54 | 877 (± 6) | 319.49 | 1867 (± 5) |
| 322.9 | 2106 | 291.91 | 937 (± 6) | 320.60 | 1928 (± 5) |
| 333.9 | 2620 | 292.37 | 952 (± 6) | 322.90 | 2105 (± 5) |
| 344.5 | 3225 | 292.76 | 972 (± 6) | 332.38 | 2436 (± 5) |
| 356.5 | 3986 | 293.28 | 978 (± 6) | 333.90 | 2620 (± 6) |
| 363.5 | 4557 | 293.85 | 984 (± 6) | 334.42 | 2654 (± 6) |
| 365.3 | 4657 | 310.94 | 1532 (± 5) | 342.14 | 3015 (± 6) |
| 365.32 | 4661 | 311.10 | 1615 (± 5) | 344.20 | 3161 (± 6) |
| | | 318.15 | 1846 (± 5) | 344.50 | 3225 (± 6) |
| | | 318.15 | 1851 (± 5) | 345.80 | 3230 (± 6) |

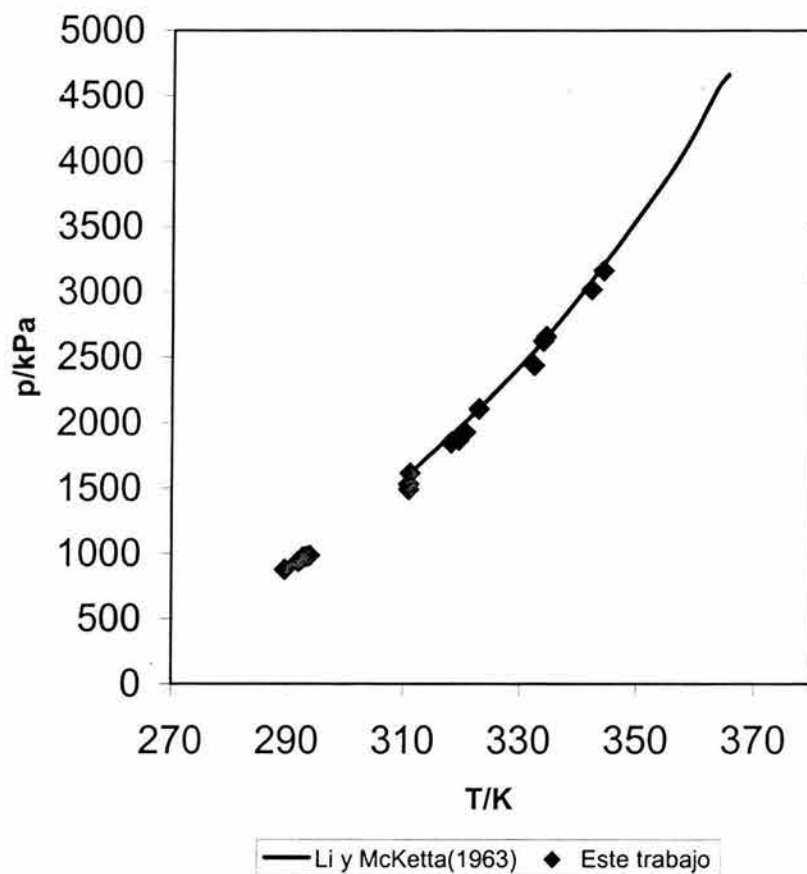


Figura 3.5. Resultados experimentales, de este trabajo y de literatura, de presión como función de temperatura del sistema agua + propileno, correspondientes a la curva de tres fases líquido-líquido-vapor.

Para complementar la información experimental mostrada en esta sección para el sistema binario agua + propileno, se incluyen a continuación dos diagramas esquemáticos que dan idea del tipo de diagrama de fases global que se espera observar al estudiar sistemas formados por agua + hidrocarburo. En la figura 3.6 se muestra un escenario general en coordenadas presión como función de temperatura. Este diagrama puede leerse mejor si se considera una temperatura alrededor de donde se encuentra el letrero de “vapor”; aquí, a una presión baja el sistema muestra solamente la fase vapor, a medida que se avanza a presiones mayores aparece inicialmente la primera gota de la fase líquida rica en agua con lo que se llega a la línea de “puntos de rocío” de la fase rica en agua y a una región de equilibrio entre fases “Líquido acuoso” + vapor rico en hidrocarburo. Continuando con el aumento en presión se llega a otra línea de rocío pero ahora de la fase líquida rica en el hidrocarburo, con lo que ingresamos a la región del equilibrio líquido-líquido-vapor.

Incrementando aún más la presión, se llega a la línea de “puntos de burbuja” de tres fases líquido-líquido-vapor de este tipo de sistemas donde, la fase vapor desaparece para dar paso a un equilibrio líquido-líquido a presiones más altas. Todo esto se puede analizar con mezclas de composición inicial conocida partiendo, a una temperatura dada, de una región de presión baja donde la mezcla se encuentra en la fase vapor, y con el incremento en la temperatura se pasa por las diversas regiones mostradas esquemáticamente en esta figura. Comparando las figuras de los resultados obtenidos en este trabajo con la Figura 3.6, se puede mencionar que para el sistema agua + propileno se logró cubrir la región de equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido-vapor a una temperatura dada, por lo que se pasó a través de la línea de puntos de rocío mostrada en la Figura 3.6. De hecho, la línea que se muestra en la Figura 3.5 corresponde esta línea de “puntos de rocío” de la fase líquida rica en hidrocarburo, lo cual permitió ingresar a la región del equilibrio líquido-líquido-vapor.

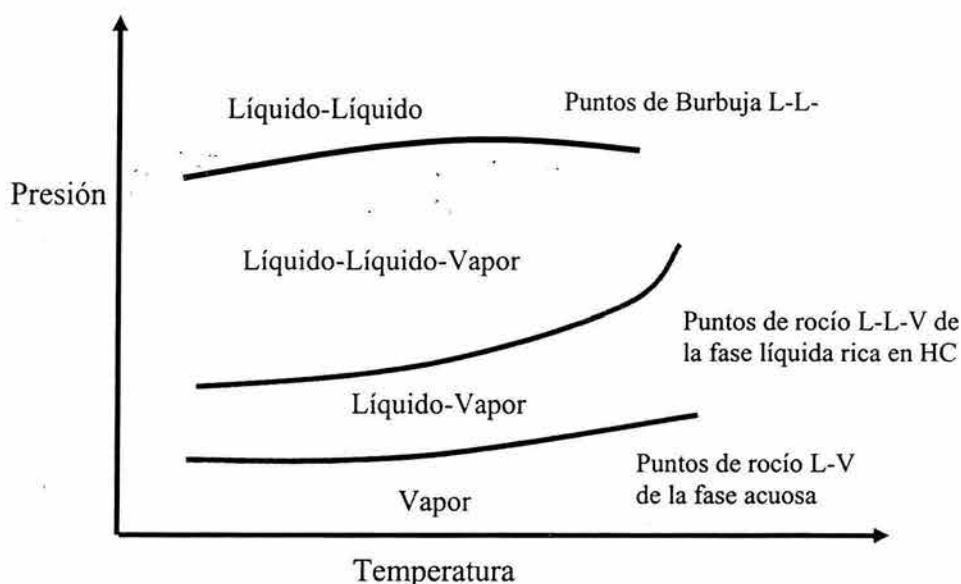


Figura 3.6 Diagrama esquemático que muestra el panorama (Presión-Temperatura) general sobre los equilibrios entre fases que puede mostrar un sistema binario agua + hidrocarburo.

Considerando que los experimentos que se llevaron a cabo en este trabajo fueron isotérmicos, se presenta en la Figura 3.7 un diagrama esquemático del equilibrio de fases que se espera observar a una temperatura dada en coordenadas presión como función de la concentración de uno de los componentes. En esta figura se muestran diversas regiones donde el sistema muestra los siguientes equilibrios entre fases: sólo vapor, a presiones bajas; al aumentar la presión, dependiendo de la concentración inicial global del sistema, es factible arribar a una zona de equilibrio líquido vapor ($\alpha - V$ y $\beta - V$), la cual se ve interrumpida por la manifestación del equilibrio líquido-líquido-vapor, el cual se da a una presión única, a una temperatura dada, para un sistema binario, de acuerdo a

lo discutido cuando se empleó la Regla de las Fases de Gibbs para interpretar esta situación. Desplazándose a presiones mayores sólo se observará el equilibrio líquido-líquido (Sandler, 1994).

Un detalle que debe mencionarse tiene que ver con la comparación de los valores obtenidos en este trabajo de la solubilidad del agua en las fases ricas en el hidrocarburo con los valores reportados por Li y McKetta (1963), los obtenidos en este trabajo fueron, en la mayoría de los casos, ligeramente mayores que los de la referencia, en alrededor de 0.0003 en fracción molar. Como parte de la revisión bibliográfica continua llevada a cabo sobre este tema, Plyasunov y Shock (2000) hacen un comentario relacionado con este hecho. En esta referencia se anota: “Creemos que los resultados experimentales de Li y McKetta (1963) sobre la solubilidad de agua en propileno líquido tienen error. De hecho, de acuerdo con lo encontrado por Economou et al. (1997), las solubilidades del agua en la fase líquida rica (bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor) en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno son muy similares, en el orden de $(1.5 - 1.6) \cdot 10^{-3}$ en fracción molar a 311 K y presiones moderadas (i.e., alejadas de la correspondiente al punto crítico terminal superior correspondientes), pero igual a $(0.8 - 0.9) \cdot 10^{-3}$ en fracción molar para el sistema agua + propileno a las mismas condiciones”, lo cual concuerda con lo observado en este trabajo.

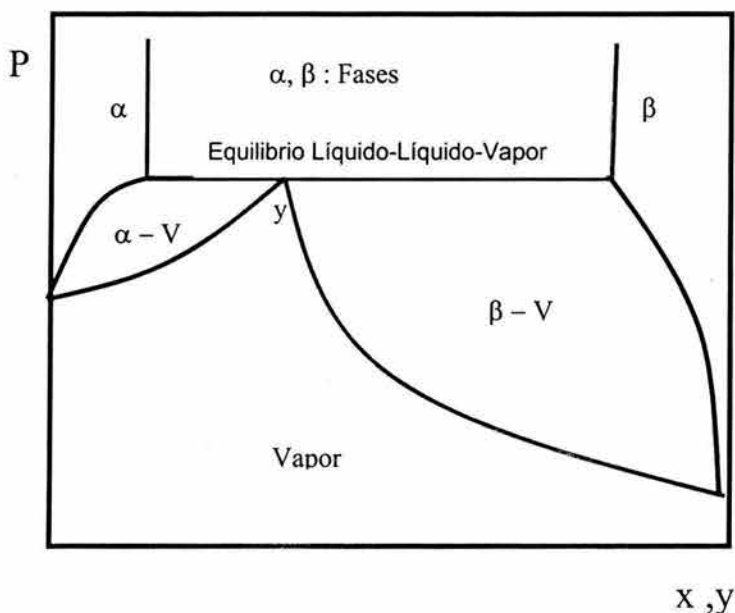


Figura 3.7 Diagrama esquemático isotérmico que muestra el panorama (Presión-Concentración) general sobre los equilibrios entre fases que puede manifestar un sistema binario agua + hidrocarburo a una temperatura dada.

A manera de conclusión de esta sección se puede mencionar que la información experimental obtenida para el sistema binario agua + propileno, la cual permitió “calibrar” el dispositivo experimental diseñado y construido en este trabajo es confiable y de calidad, de acuerdo con las cantidades estadísticas descritas en las secciones

correspondientes, lo cual permitió a su vez contar con la suficiente confianza para obtener datos experimentales a una temperatura diferente a las empleadas para la “calibración”, así como atacar el problema que implicó el sistema cuaternario, para el cual se describen los resultados experimentales correspondientes en la sección siguiente.

3.2 Resultados experimentales del sistema cuaternario: agua + [Metildietanolamina (MDEA) + Dietanolamina (DEA) 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1] + propileno

En esta sección se incluyen los resultados experimentales de los equilibrios entre fases (líquido-vapor y líquido-líquido-vapor) del sistema cuaternario: agua + [Metildietanolamina (MDEA) + Dietanolamina (DEA) 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1] + propileno. Para este sistema se obtuvieron resultados isotérmicos a tres temperaturas diferentes: 313, 323 y 333.15 K. Estas temperaturas se eligieron por ser las que permiten abarcar el intervalo de la aplicación industrial de este tipo de soluciones en el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos empleando la absorción con soluciones acuosas de alcanolaminas.

La selección de la solución acuosa de alcanolaminas, motivo de este estudio, con la concentración total ya mencionada de éstas tiene como base un análisis de la información reportada previamente en la literatura abierta, donde manejan para el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos líquidos, concentraciones del 25 al 35 % masa de alcanolamina (Holmes et al., 1984; Fleming et al., 1988; Nielsen et al., 1997).

De la revisión bibliográfica correspondiente, se encontró que no existen resultados similares previos para sistemas que incluyan dos alcanolaminas; prácticamente todos los trabajos reportados anteriormente estudian soluciones acuosas de una alcanolamina + un hidrocarburo. El único trabajo estudiado con la complejidad que la aplicación industrial lo requiere es el reportado por Jou et al. (1995) quienes reportan una investigación experimental del equilibrio entre fases para el sistema: CO₂ + propano + solución acuosa de MDEA, 3 Molar.

Los resultados experimentales obtenidos para el sistema cuaternario corresponden básicamente a valores de la concentración de agua en las fases vapor (bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio), y en la fase líquida rica en el hidrocarburo. Se incluyen además algunos valores de la concentración de propileno en la fase líquida rica en la solución acuosa de alcanolaminas, bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido-vapor.

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados experimentales obtenidos para el sistema cuaternario ya mencionado, a la temperatura de 313.15 K. Los valores que se incluyen en esta tabla son los de la concentración de propileno y agua en, la fase vapor, bajo condiciones de dos (V2F) y vapor y líquida rica en el hidrocarburo bajo condiciones de tres (V3F) fases en equilibrio, junto con algunos valores de la concentración del

propileno en la fase líquida rica en la solución acuosa de alcanolaminas. El intervalo de presión cubierto por estos resultados va de alrededor de 250 kPa, en la región donde el sistema muestra el equilibrio líquido-vapor, pasando por la región de transición de dos a tres fases en equilibrio, alrededor de 1500 kPa, y hasta alrededor de 2500 kPa ya en la región del equilibrio líquido-líquido-vapor.

Una forma de visualizar mejor los valores incluidos en la Tabla 3.6, se muestra en la Figura 3.8 donde se presentan los resultados correspondientes a la concentración del agua en las fases ricas en el hidrocarburo, a diferencia de lo mostrado para el sistema binario donde la concentración incluida en las figuras correspondientes fue la del propileno, en todo el intervalo de presión cubierto en este estudio. Como puede observarse, en esta figura se pueden distinguir tres curvas: dos de estas curvas definen una región de equilibrio líquido-líquido-vapor por arriba de los 1500 kPa de presión, esta región está limitada por los puntos correspondientes a la fase vapor y líquida rica en el hidrocarburo, bajo condiciones del equilibrio líquido-líquido-vapor y otra por debajo de los 1500 kPa que corresponde a la región donde el sistema en estudio mostró el equilibrio líquido-vapor. Tal como se comentó antes, estas concentraciones para la región de presión por arriba de 1500 kPa corresponden al contenido de “humedad” en las fases ricas en el hidrocarburo.

Los resultados experimentales obtenidos para el sistema cuaternario a la temperatura de 313.15 K siguieron el tratamiento empleado para el sistema binario, por lo que se obtuvieron los errores experimentales, en concentración del propileno, correspondientes a cada punto, los cuales no se incluyen en esta tabla por simplicidad, sólo se menciona que el valor promedio de estos errores obtenido para la concentración del propileno fue de 0.0074 con una desviación estándar de ± 0.0010 para este valor promedio.

Por otro lado, la concentración de agua, junto con las trazas de alcanolaminas, en el vapor bajo condiciones de dos fases en equilibrio (líquido-vapor), esto es, por debajo de 1500 kPa, disminuye a medida que se aumenta la presión debido a que, para generar este incremento en la presión se requiere adicionar una mayor cantidad del hidrocarburo gaseoso, lo cual hace que se desplace una mayor cantidad de agua hacia la fase líquida, hasta una presión tal que permite la licuefacción del hidrocarburo lo que genera a su vez la aparición de la segunda fase líquida rica en el hidrocarburo. Este hecho da idea de la alta no idealidad de este tipo de sistemas, la cual es una manifestación de las interacciones moleculares débiles entre el hidrocarburo y la solución acuosa de alcanolaminas.

De la Figura 3.8 se puede observar que, para el caso de los resultados experimentales obtenidos a una presión superior a los 1500 kPa, los cuales corresponden a muestras de las fases ricas en el hidrocarburo bajo condiciones de tres fases en equilibrio líquido-líquido-vapor, la concentración del agua (+ las alcanolaminas) se incrementa a medida que se incrementa la presión del sistema, tanto en la fase vapor como en la fase líquida rica en el hidrocarburo, siendo mayor la concentración de agua en la fase vapor que en la fase líquida rica en el hidrocarburo, a una temperatura dada, lo cual puede explicarse por

la manifestación de la alta hidrofobicidad del hidrocarburo, la cual se manifiesta en mayor medida en esta fase líquida, lo que no permite que el agua se solubilice en la misma. Este comportamiento se observó a las tres temperaturas a las que se llevó a cabo el estudio para el sistema cuaternario.

Las implicaciones de lo descrito en el párrafo anterior pueden tener dos vertientes: una fisicoquímica, que de manera directa interpreta la manifestación de la miscibilidad parcial de las fases líquidas (rica en la solución acuosa y rica en el propileno) a la alta no-idealidad del sistema; y otra relacionada con el proceso de endulzamiento que tiene que ver con el tipo de contacto que debe llevarse a cabo durante el endulzamiento de una corriente de hidrocarburo licuado, así como las condiciones de temperatura y presión que deben considerarse para el diseño, construcción y operación del equipo industrial.

Tal como se mencionó antes, se incluyen también algunos valores de la concentración del propileno en la fase líquida rica en la solución acuosa de alcanolaminas. Revisando la literatura abierta se encontraron datos experimentales de la solubilidad de metano y etano en una solución acuosa de MDEA 3.0 M a la temperatura de 313.15 K, bajo condiciones de presión donde el sistema muestra los equilibrios entre fases líquido-vapor y líquido-líquido-vapor, reportados por Jou et al. (1998), los que se emplearon para tener idea del comportamiento esperado para esta cantidad. En la Figura 3.9 se muestran los valores reportados en la literatura junto con los obtenidos para el propileno en la solución acuosa de dos alcanolaminas de este trabajo. La comparación muestra que los resultados obtenidos en este trabajo siguen un comportamiento similar al mostrado por los otros dos gases ya citados, esto es, la concentración del hidrocarburo en la fase líquida rica en la solución acuosa de alcanolaminas aumenta a medida que se incrementa la presión del sistema. Los resultados obtenidos en este trabajo para la solubilidad del propileno en la solución acuosa de alcanolaminas, que se muestran en la Figura 3.9, se obtuvieron a presiones bajo las cuales el sistema mostró el equilibrio líquido-líquido-vapor. Como puede observarse en la Figura 3.9, la solubilidad de los tres hidrocarburos es pequeña lo cual es deseable en el endulzamiento de hidrocarburos, donde la intención es que sean los gases ácidos los que se disuelvan selectivamente en la solución acuosa de alcanolaminas.

Otra comparación que puede hacerse para tener idea del comportamiento esperado respecto a una o todas las fases presentes durante el equilibrio de fases de un sistema bajo estudio es aquella para la solubilidad del propileno en la solución acuosa de MDEA + DEA estudiada en este trabajo. En la Figura 3.10 se presentan valores de la solubilidad del propano en una solución acuosa de DEA y de MDEA 3M (alrededor de 30% masa de alcanolamina) (Jou et al., 2002) que fue el valor más cercano de concentración total de alcanolamina al estudiado en este trabajo, el cual fue de 25% masa total de alcanolaminas, bajo condiciones de presión que permitieron que el sistema en estudio mostrara el equilibrio líquido-líquido-vapor. Esta figura incluye también los valores de la solubilidad del propileno en la solución acuosa de dos alcanolaminas, obtenidos en este trabajo. Los valores obtenidos en este trabajo son similares en magnitud a los reportados por Jou et al (2002). Debe mencionarse que esta figura presenta los valores

de solubilidad obtenidos, todos, a 313.15 K. Como puede notarse en esta figura, los valores obtenidos comparan de manera congruente con lo reportado por la referencia ya citada.

Debido a que la literatura abierta no reporta valores de la solubilidad del propileno en la solución acuosa de las alcanolaminas consideradas en este estudio, no se pudo llevar a cabo una comparación directa de esta cantidad ni a la concentración total de alcanolaminas, o al intervalo de presión a los cuales se obtuvieron los valores experimentales de este trabajo.

Tabla 3.6. Resultados experimentales de la concentración de (agua+MDEA+DEA) y propileno en las fases ricas en el hidrocarburo, bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, y de la concentración de propileno y agua en la fase líquida rica en solución acuosa de alcanolaminas del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1]] + propileno, a la temperatura de 313.15 K.

| y_{C3} | $y_{H2O+MDEA+DEA}$ | P/kPa | MUESTRA |
|----------|--------------------|-----------|---------|
| 0.9987 | 0.0013 | 1490 (±5) | V2F |
| 0.9982 | 0.0019 | 1163 (±5) | V2F |
| 0.9978 | 0.0022 | 986 (±6) | V2F |
| 0.9973 | 0.0027 | 840 (±6) | V2F |
| 0.9960 | 0.0040 | 605 (±6) | V2F |
| 0.9936 | 0.0064 | 341 (±6) | V2F |
| 0.9923 | 0.0077 | 334 (±6) | V2F |
| 0.9919 | 0.0081 | 300 (±6) | V2F |
| 0.9911 | 0.0089 | 279 (±6) | V2F |
| 0.9892 | 0.0109 | 264 (±6) | V2F |
| 0.9965 | 0.0035 | 2536 (±5) | V3F |
| 0.9973 | 0.0027 | 2104 (±5) | V3F |
| 0.9982 | 0.0018 | 1995 (±5) | V3F |
| 0.9985 | 0.0015 | 1835 (±5) | V3F |
| 0.9990 | 0.0010 | 1664 (±5) | V3F |
| 0.9990 | 0.0010 | 1665 (±5) | V3F |
| 0.9992 | 0.0008 | 1650 (±5) | V3F |
| 0.9988 | 0.0012 | 2104 (±5) | LHC |
| 0.9991 | 0.0009 | 1995 (±5) | LHC |
| 0.9993 | 0.0007 | 1668 (±5) | LHC |
| 0.9993 | 0.0007 | 1664 (±5) | LHC |

Tabla 3.6. Resultados experimentales... (Continuación)

| x_{C3} | $x_{H2O+MDEA+DEA}$ | | |
|----------|--------------------|------------------|---------|
| 0.0011 | 0.9989 | 2536 (± 5) | SOLAM3F |
| 0.0011 | 0.9989 | 1851 (± 5) | SOLAM3F |
| 0.0005 | 0.9995 | 1668 (± 5) | SOLAM3F |
| 0.0006 | 0.9994 | 1664 (± 5) | SOLAM3F |

V2F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor.

V3F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

LHC Muestra de la fase líquida rica en el hidrocarburo bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

SOLAM3F. Muestra de la fase líquida en la solución acuosa de alcanolaminas, bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

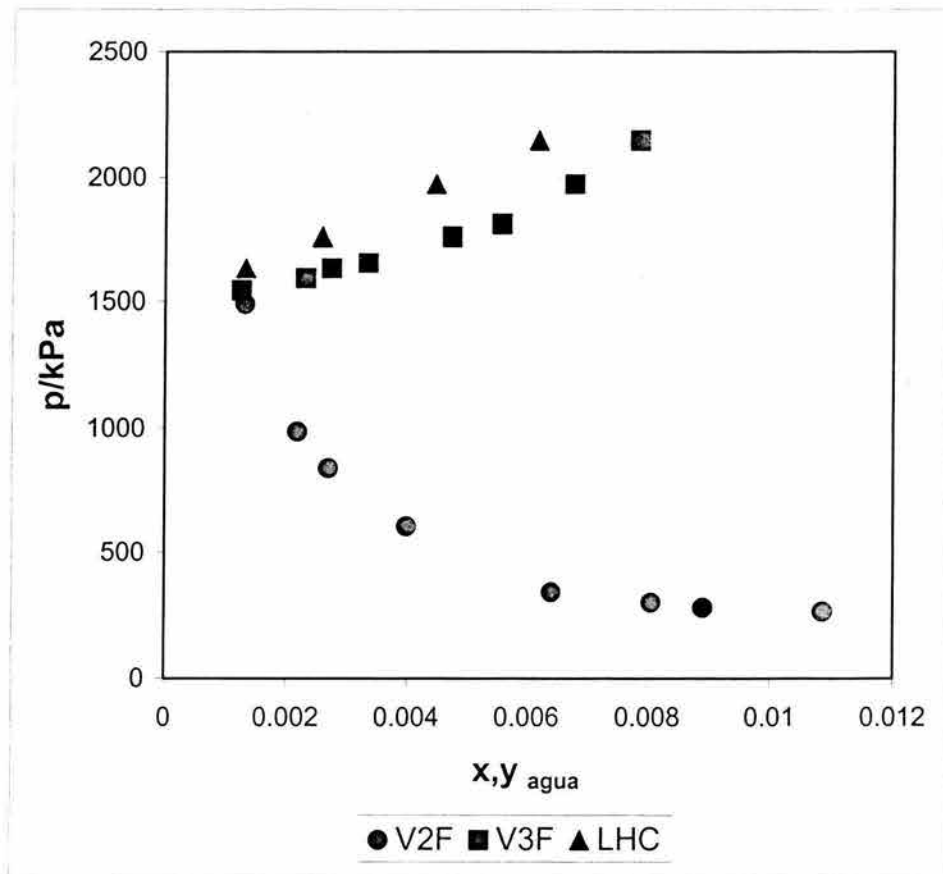


Figura 3.8. Resultados experimentales de la concentración de agua+MDEA+DEA en las fases ricas en el hidrocarburo, bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1] + propileno, a la temperatura de 313.15 K.

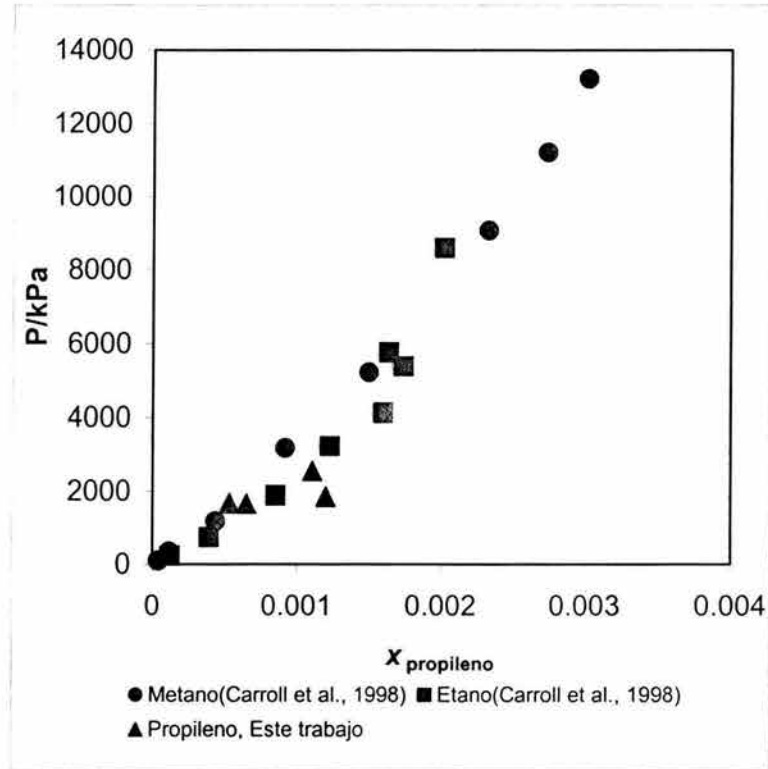


Figura 3.9. Resultados experimentales de la concentración de propileno, etano y metano en la fase líquida rica en solución acuosa de alcanolaminas (MDEA+DEA, propileno), (MDEA 3.0 M, etano y metano) bajo condiciones de presión a las que el sistema mostró el equilibrio líquido-líquido-vapor.

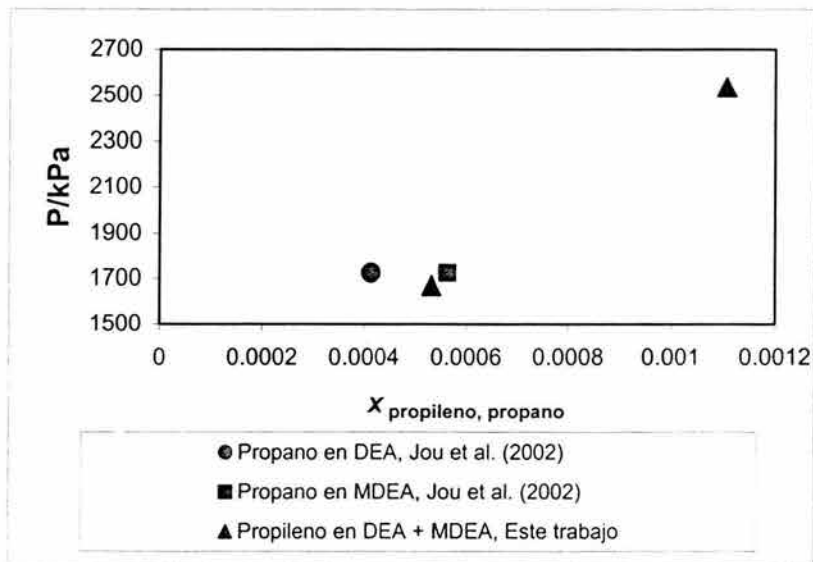


Figura 3.10. Resultados experimentales de la concentración de propileno en la fase líquida rica en la solución acuosa de alcanolaminas bajo condiciones de presión a las que el sistema mostró tres fases en equilibrio ($T= 313.15\text{ K}$) de este trabajo y reportados en la literatura para la solubilidad del propano en una solución acuosa de DEA o MDEA 3.0 M, a la misma temperatura.

En la Tabla 3.7 se presentan los valores de concentración de agua +MDEA+DEA y agua en las fases ricas en el hidrocarburo junto con los de la concentración de propileno en la solución acuosa de alcanolaminas, de muestras obtenidas para la fase vapor y líquidas bajo condiciones de presión a las cuales el sistema mostró el equilibrio líquido-vapor o líquido-líquido-vapor a la temperatura de 323.15 K. Para los resultados experimentales obtenidos a esta temperatura el valor promedio de los errores para la concentración del propileno fue de 0.0078 con una desviación estándar de ± 0.0006 en fracción molar para este valor promedio. Si se comparan estos valores con los mencionados antes para la temperatura de 313.15 K se puede observar que son del mismo orden de magnitud.

Para tener una mejor visualización de la información contenida en la Tabla 3.7, en la Figura 3.11 se muestra esta información en coordenadas de concentración de agua en las fases ricas en el hidrocarburo a lo largo del intervalo de presión estudiado, el cual cubre la región donde el sistema mostró 2 y 3 fases en equilibrio. La presión a la cual se lleva a cabo esta transición se localiza alrededor de 1900 kPa, de acuerdo con la observación visual de esta figura. También, de la observación de esta figura se puede afirmar que, cuando el sistema muestra tres fases en equilibrio, la concentración de agua en el vapor de dos fases se incrementa a medida que la presión total del sistema disminuye, mientras que esta concentración se incrementa con el incremento de la presión para el caso del intervalo de presión por arriba de aquella donde aparece la segunda fase líquida. Este comportamiento es similar al observado a la temperatura de 313.15 K.

Tabla 3.7. Resultados experimentales de la concentración de agua+MDEA+DEA y propileno en las fases ricas en el hidrocarburo bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, y de la concentración de propileno en la fase líquida rica en solución acuosa de alcanolaminas del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1]] + propileno, a la temperatura de 323.15 K.

| Y_{C3} | $Y_{H_2O+MDEA+DEA}$ | P/kPa | MUESTRA |
|----------|---------------------|------------------|---------|
| 0.9941 | 0.0059 | 1776 (± 5) | V2F |
| 0.9941 | 0.0059 | 1658 (± 5) | V2F |
| 0.9940 | 0.0060 | 1599 (± 5) | V2F |
| 0.9940 | 0.0060 | 1552 (± 5) | V2F |
| 0.9939 | 0.0061 | 1484 (± 5) | V2F |
| 0.9939 | 0.0061 | 1469 (± 5) | V2F |
| 0.9939 | 0.0061 | 1385 (± 5) | V2F |
| 0.9939 | 0.0061 | 1367 (± 5) | V2F |
| 0.9937 | 0.0063 | 1276 (± 5) | V2F |
| 0.9934 | 0.0066 | 992 (± 6) | V2F |
| 0.9928 | 0.0072 | 427 (± 6) | V2F |
| 0.9922 | 0.0078 | 299 (± 6) | V2F |

Tabla 3.7. Resultados experimentales... (Continuación)

| y_{C3} | $y_{H2O+MDEA+DEA}$ | P/kPa | MUESTRA |
|----------|--------------------|-----------|---------|
| 0.9905 | 0.0095 | 2270 (±5) | V3F |
| 0.9905 | 0.0095 | 2258 (±5) | V3F |
| 0.9899 | 0.0101 | 2524 (±5) | V3F |
| 0.9901 | 0.0099 | 2421 (±5) | V3F |
| 0.9902 | 0.0098 | 2376 (±5) | V3F |
| 0.9904 | 0.0096 | 2310 (±5) | V3F |
| 0.9908 | 0.0092 | 2173 (±5) | V3F |
| 0.9910 | 0.0090 | 2128 (±5) | V3F |
| 0.9913 | 0.0087 | 2091 (±5) | V3F |
| 0.9914 | 0.0086 | 2082 (±5) | V3F |
| 0.9917 | 0.0083 | 2059 (±5) | V3F |
| 0.9918 | 0.0082 | 2055 (±5) | V3F |
| 0.9919 | 0.0081 | 2051 (±5) | V3F |
| 0.9923 | 0.0077 | 2046 (±5) | V3F |
| 0.9925 | 0.0075 | 2045 (±5) | V3F |
| 0.9927 | 0.0073 | 2044 (±5) | V3F |
| 0.9928 | 0.0072 | 2043 (±5) | V3F |
| 0.9929 | 0.0071 | 2041 (±5) | V3F |
| 0.9930 | 0.0070 | 2039 (±5) | V3F |
| 0.9931 | 0.0069 | 2035 (±5) | V3F |
| 0.9934 | 0.0066 | 2017 (±5) | V3F |
| 0.9935 | 0.0065 | 2009 (±5) | V3F |
| 0.9938 | 0.0062 | 1970 (±5) | V3F |
| 0.9940 | 0.0060 | 1933 (±5) | V3F |
| 0.9941 | 0.0059 | 1911 (±5) | V3F |
| x_{C3} | $x_{H2O+MDEA+DEA}$ | P/kPa | MUESTRA |
| 0.9912 | 0.0088 | 2553 (±5) | LHC |
| 0.9921 | 0.0079 | 2311 (±5) | LHC |
| 0.9927 | 0.0073 | 2258 (±5) | LHC |
| 0.9931 | 0.0069 | 2128 (±5) | LHC |
| 0.9931 | 0.0069 | 2086 (±5) | LHC |
| 0.9934 | 0.0066 | 2068 (±5) | LHC |
| 0.9934 | 0.0066 | 2065 (±5) | LHC |
| 0.9934 | 0.0066 | 2063 (±5) | LHC |
| 0.9933 | 0.0067 | 2061 (±5) | LHC |
| 0.9935 | 0.0065 | 2057 (±5) | LHC |
| 0.9936 | 0.0064 | 2056 (±5) | LHC |
| 0.9936 | 0.0064 | 2057 (±5) | LHC |
| 0.9941 | 0.0059 | 2057 (±5) | LHC |

Tabla 3.7. Resultados experimentales... (Continuación)

| $x_{\text{propileno}}$ | $x_{\text{H}_2\text{O}+\text{MDEA}+\text{DEA}}$ | p/kPa | MUESTRA |
|------------------------|---|------------------|---------|
| 0.0006 | 0.9994 | 2310 (± 5) | SOLAM3F |
| 0.0006 | 0.9994 | 2258 (± 5) | SOLAM3F |
| 0.0005 | 0.9995 | 2128 (± 5) | SOLAM3F |
| 0.0005 | 0.9995 | 2095 (± 5) | SOLAM3F |

V2F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor.

V3F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

LHC Muestra de la fase líquida rica en el hidrocarburo bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

SOLAM3F. Muestra de la solución acuosa de alcanolaminas bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

En la Figura 3.12 se presentan los resultados de la concentración de propileno en la fase líquida en la solución acuosa de alcanolaminas cuando el sistema mostró tres fases en equilibrio a la temperatura de 323.15 K. Como puede observarse en esta figura, la concentración del propileno en esta fase líquida se incrementa a medida que aumenta la presión total del sistema, lo cual es consistente con la información obtenida a la temperatura de 313.15 K, aunque no se alcanza a establecer una funcionalidad con la presión.

Una de las razones de no haber obtenido más puntos de la información experimental para la fase líquida rica en la solución acuosa de alcanolaminas tiene que ver con la gran dificultad que representa el poder llevar a cabo el muestreo y análisis de esta fase, a diferencia de cuando se trabajó en el muestreo y análisis de las fases ricas en el hidrocarburo. Al parecer la falta de reproducibilidad tiene que ver con la adsorción de las alcanolaminas en la línea que conecta el puerto de muestreo con la válvula cromatográfica de líquidos empleada.

Resultados similares a los mostrados antes para el sistema cuaternario estudiado en este trabajo, a las temperaturas de 313.15 y 323.15 K, se muestran en forma numérica en la Tabla 3.8, para la temperatura de 333.15 K. Para los resultados experimentales obtenidos a esta temperatura el valor promedio de los errores experimentales para la concentración del propileno fue de 0.0077 con una desviación estándar de ± 0.0005 en fracción molar para este valor promedio. Este error promedio para la concentración del propileno es el mismo que para la concentración del agua, dado que ésta última se deriva de la anterior; lo que hace que el error promedio mostrado sea muy superior a varios de los valores de concentración del agua mostrados en esta tabla. No obstante lo anterior, fue la mejor información que pudo obtenerse para estos sistemas.

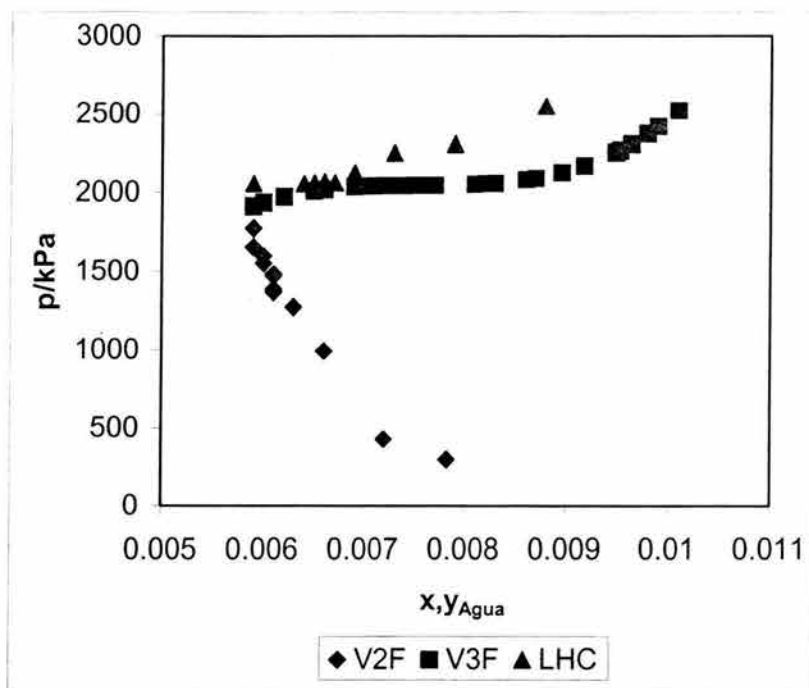


Figura 3.11. Resultados experimentales de la concentración de agua en las fases ricas en el hidrocarburo, bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1] + propileno, a la temperatura de 323.15 K.

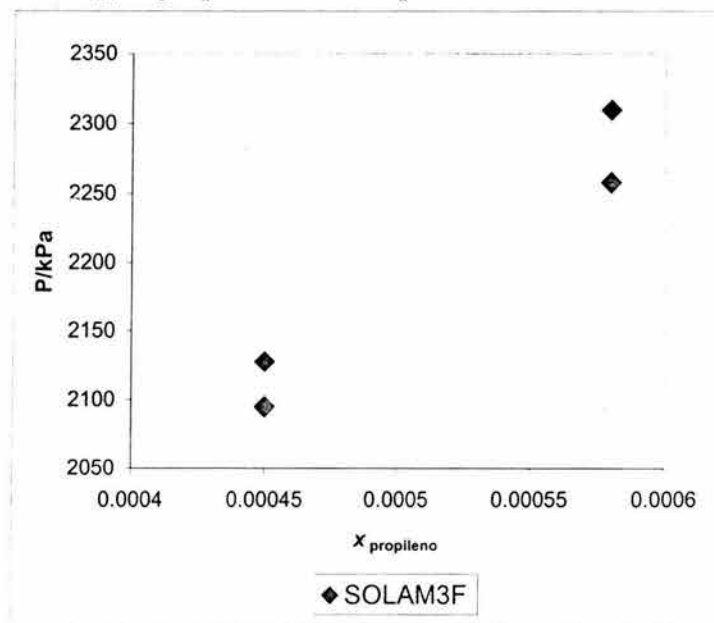


Figura 3.12. Resultados experimentales de la concentración de propileno en la fase líquida rica en la solución acuosa de alcanolaminas, bajo condiciones de presión a las que el sistema mostró tres fases en equilibrio, a la temperatura de 323.15 K.

De manera gráfica, los resultados experimentales incluidos en la Tabla 3.8 se muestran en las Figuras 3.13 y 3.14. En la Figura 3.13 se presentan los resultados correspondientes a la concentración de agua en las fases ricas en el propileno como función de la presión, la cual abarca tanto la región de los equilibrios entre fases líquido-vapor y líquido-líquido-vapor, en esta figura se puede observar nuevamente que a presiones por arriba de aquella correspondiente a la transición de dos (líquido-vapor) a tres fases (líquido-líquido-vapor), alrededor de 2250 kPa, la solubilidad del agua se incrementa en las fases líquidas ricas en el hidrocarburo, y se observa el comportamiento inverso por debajo de esta presión, esto es, a medida que disminuye la presión, se incrementa la concentración del agua en la fase vapor.

En la Figura 3.14 se muestran los valores correspondientes a la concentración de propileno en la fase líquida en la solución acuosa, en este caso se incluyen los valores correspondientes a la región de presión bajo la cual el sistema mostró el equilibrio líquido-vapor, representados con los triángulos, mientras que los correspondientes a la región de presión donde el sistema mostró el equilibrio líquido-líquido-vapor se representan con rombos. El comportamiento experimental mostrado en esta figura, para el caso de los resultados bajo condiciones de tres fases en equilibrio es similar al mostrado a las otras dos temperaturas por el mismo sistema cuaternario, esto es, la concentración de agua en las fases ricas en el hidrocarburo se incrementa a medida que aumenta la presión total del sistema. Los puntos experimentales restantes muestran que la concentración de agua en la solución acuosa de alcanolaminas cuando el sistema mostró dos fases en equilibrio también se incrementa a medida que aumenta la presión total del sistema, sólo que con una pendiente menos pronunciada, lo cual corrobora la idea lógica de que a mayor presión es factible incorporar una mayor cantidad del hidrocarburo en la fase líquida rica en la solución acuosa de alcanolaminas. Este comportamiento es similar al mostrado en la Figura 3.9, donde se presentaron valores de la cantidad de metano y etano solubilizado en una solución acuosa de MDEA a la temperatura de 313.15 K.

Tabla 3.8. Resultados experimentales de la concentración de agua+MDEA+DEA y propileno en las fases ricas en el hidrocarburo bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, y de la concentración de propileno en la fase líquida rica en solución acuosa de alcanolaminas del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1]] + propileno, a la temperatura de 333.15 K.

| Y_{C3} | $Y_{H2O+MDEA+DEA}$ | P/kPa | MUESTRA |
|----------|--------------------|------------------|---------|
| 0.9984 | 0.0016 | 2194 (± 5) | V2F |
| 0.9983 | 0.0017 | 2154 (± 5) | V2F |
| 0.9980 | 0.0020 | 2058 (± 5) | V2F |
| 0.9978 | 0.0022 | 2030 (± 5) | V2F |
| 0.9977 | 0.0023 | 1965 (± 5) | V2F |
| 0.9939 | 0.0061 | 1327 (± 5) | V2F |
| 0.9939 | 0.0061 | 1297 (± 5) | V2F |
| 0.9927 | 0.0073 | 934 (± 6) | V2F |

Tabla 3.8. Resultados experimentales... (Continuación)

| Y_{C3} | $Y_{H2O+MDEA+DEA}$ | P/kPa | MUESTRA |
|----------|--------------------|-----------|---------|
| 0.9912 | 0.0088 | 3240 (±6) | V3F |
| 0.9921 | 0.0079 | 2927 (±6) | V3F |
| 0.9924 | 0.0076 | 2894 (±6) | V3F |
| 0.9938 | 0.0062 | 2768 (±6) | V3F |
| 0.9958 | 0.0042 | 2674 (±6) | V3F |
| 0.9960 | 0.0040 | 2673 (±6) | V3F |
| 0.9960 | 0.0040 | 2671 (±6) | V3F |
| 0.9964 | 0.0036 | 2646 (±6) | V3F |
| 0.9967 | 0.0033 | 2631 (±5) | V3F |
| 0.9975 | 0.0025 | 2576 (±5) | V3F |
| 0.9975 | 0.0025 | 2573 (±5) | V3F |
| 0.9976 | 0.0024 | 2569 (±5) | V3F |
| 0.9977 | 0.0023 | 2562 (±5) | V3F |
| 0.9979 | 0.0021 | 2558 (±5) | V3F |
| 0.9978 | 0.0022 | 2555 (±5) | V3F |
| 0.9980 | 0.0020 | 2550 (±5) | V3F |
| 0.9979 | 0.0021 | 2542 (±5) | V3F |
| 0.9983 | 0.0017 | 2495 (±5) | V3F |
| 0.9982 | 0.0018 | 2459 (±5) | V3F |
| 0.9984 | 0.0016 | 2330 (±5) | V3F |
| 0.9984 | 0.0016 | 2280 (±5) | V3F |
| 0.9984 | 0.0016 | 2409 (±5) | V3F |
| X_{C3} | $X_{H2O+MDEA+DEA}$ | P/kPa | MUESTRA |
| 0.9954 | 0.0046 | 2927 (±6) | LHC |
| 0.9958 | 0.0042 | 2894 (±6) | LHC |
| 0.9967 | 0.0033 | 2768 (±6) | LHC |
| 0.9970 | 0.0030 | 2759 (±6) | LHC |
| 0.9976 | 0.0024 | 2671 (±6) | LHC |
| 0.9979 | 0.0021 | 2646 (±6) | LHC |
| 0.9981 | 0.0019 | 2631 (±6) | LHC |
| X_{C3} | $X_{H2O+MDEA+DEA}$ | P/kPa | MUESTRA |
| 0.0011 | 0.9989 | 1327 (±5) | SOLAM2F |
| 0.0010 | 0.9990 | 1297 (±5) | SOLAM2F |
| 0.0006 | 0.9994 | 934 (±6) | SOLAM2F |
| 0.0007 | 0.9993 | 3240 (±6) | SOLAM3F |
| 0.0006 | 0.9994 | 2852 (±6) | SOLAM3F |
| 0.0006 | 0.9994 | 2532 (±6) | SOLAM3F |

V2F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor.

V3F Muestra de la fase vapor bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

LHC Muestra de la fase líquida rica en el hidrocarburo bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

SOLAM2F. Solución acuosa de alcanolaminas bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor.

SOLAM3F. Solución acuosa de alcanolaminas bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor.

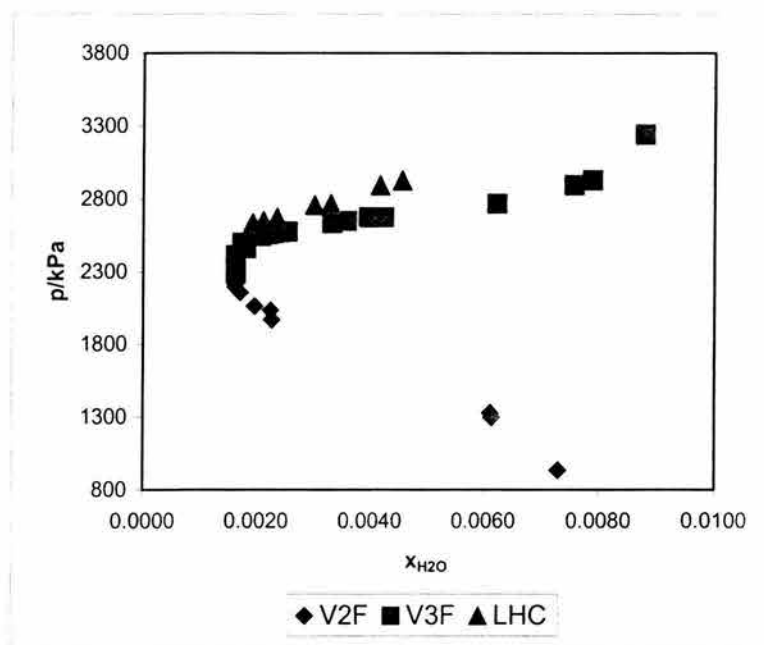


Figura 3.13. Resultados experimentales de la concentración de agua(+MDEA+DEA) en las fases ricas en el hidrocarburo, bajo condiciones de dos y tres fases en equilibrio, del sistema cuaternario agua + [MDEA + DEA 25 % masa total, con relación de alcanolaminas 2.6/1] + propileno a la temperatura de 333.15 K.

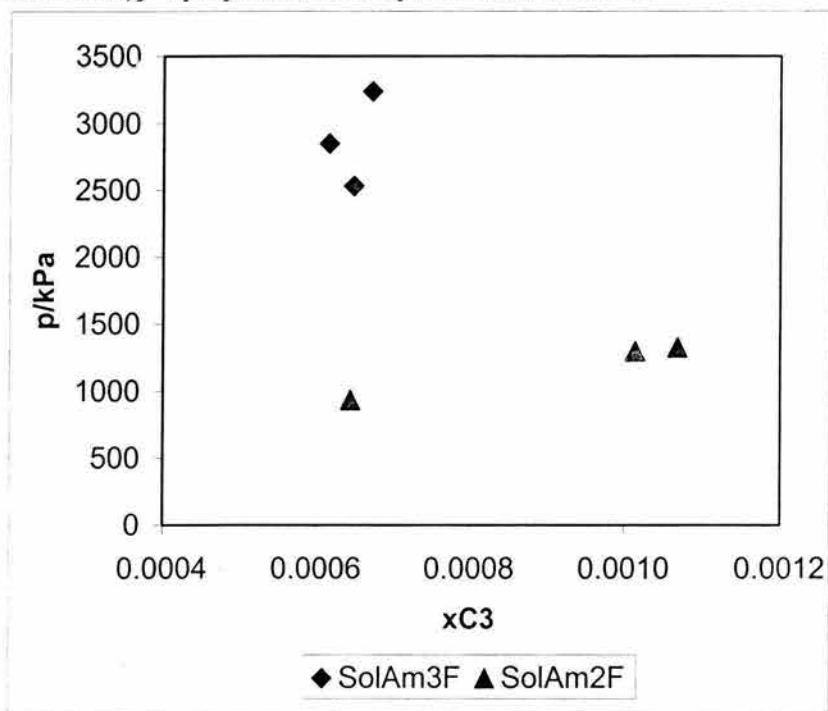


Figura 3.14. Resultados experimentales de la concentración de propileno en la fase líquida rica en la solución acuosa de MDEA + DEA bajo condiciones de presión a las que el sistema mostró dos y tres fases en equilibrio, a la temperatura de 333.15 K.

3.3. Discusión de los resultados experimentales

Con base en lo que se incluye en este capítulo, éste contiene la principal contribución del trabajo desarrollado en este trabajo doctoral, ya que se logró diseñar, construir, calibrar y operar un dispositivo experimental que permite la determinación de los equilibrios entre fases líquido-vapor y líquido-líquido-vapor de sistemas multicomponentes. Los sistemas incluidos en este estudio son aquellos conformados por agua + hidrocarburo o solución acuosa de dos alcanolaminas + hidrocarburo. El dispositivo experimental emplea el método estático, en el que se utiliza una celda de equilibrio en “batch”, para lo cual se adaptó un indicador de nivel con dos ventanas de vidrio, lo que permite la observación visual de las interfases que se forman al moverse en presión con el sistema bajo estudio. A esta celda de equilibrio se adaptaron puertos de muestreo en diferentes puntos del cuerpo de la celda los que permiten tomar las muestras de las fases en equilibrio, para su análisis posterior. Se adaptó la técnica cromatográfica para el análisis en línea de las muestras ricas en el hidrocarburo. Se implementó también una metodología experimental que permite la cuantificación de la concentración del propileno disuelto en la solución acuosa de alcanolaminas. Esto representa un resultado importante de este trabajo

Con respecto a los sistemas estudiados en este trabajo, se puede mencionar que el sistema binario agua + propileno resultó un sistema adecuado para “calibrar” el dispositivo experimental desarrollado. También, permitió entender el comportamiento del equilibrio de fases para cuando se llegó a la presión a la cual el propileno logró licuarse para que el sistema mostrara tres fases en equilibrio (dos líquidas y una vapor) lo cual ocurrió a una presión dada para cada una de las temperaturas (310.94, 344.26 y 318.15 K) que se incluyeron en este estudio. Lo observado experimentalmente resultó congruente con lo esperado, de acuerdo con la aplicación de la Regla de las Fases de Gibbs. Para un sistema binario que muestra dos y tres fases en equilibrio, los grados de libertad correspondientes son 2 y 1, respectivamente, por lo que se espera que a una temperatura dada, se obtengan valores diferentes de presión a medida que se agrega propileno al sistema, bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor, mientras que para el caso de la presión a la cual el sistema muestra el equilibrio líquido-líquido-vapor, el agregar más propileno al sistema no modifica el valor de presión al equilibrio, sino que sólo se modifica el tamaño de la fase líquida rica en este hidrocarburo.

Debe resaltarse el hecho que, los resultados obtenidos para el sistema binario agua + propileno a 318.15 son originales de este trabajo doctoral.

Tal como se comentó al principio de este capítulo, los resultados experimentales obtenidos en este trabajo representan un avance con respecto al estudio de sistemas experimentales de interés relacionados con el endulzamiento de corrientes gaseosas y licuadas de hidrocarburos. En este sentido, se trabajó con sistemas que mostraron dos (líquido-vapor) y tres fases (líquido-líquido-vapor) en equilibrio haciendo énfasis en una solución acuosa de alcanolaminas [Metildietanolamina (MDEA) + Dietanolamina

(DEA)] con una concentración de 45 % en masa total de alcanolaminas y con relación 2.6/1 de MDEA/DEA, la cual fue probada con éxito a nivel industrial en 1998 en el endulzamiento de corrientes de gas natural en el Complejo de Gas de Cactus en Chiapas, por parte de PEMEX. El hecho de haber incluido un hidrocarburo insaturado en este trabajo, el propileno, tiene como base un reporte de un análisis cromatográfico a una muestra de gas licuado del petróleo de la endulzadora de Salamanca, Gto.

Debe mencionarse aquí que para el sistema cuaternario, para el caso de las fases ricas en el hidrocarburo, vapor de dos y tres fases en equilibrio y líquida rica en el hidrocarburo, no se determinó la presencia de ninguna de las dos alcanolaminas, esto es, empleando el dispositivo experimental con análisis en línea hacia el cromatógrafo de estas dos fases ricas en el hidrocarburo, los límites de detección del sistema cromatográfico para las dos alcanolaminas no fue suficiente para cuantificar las cantidades que se esperan de estas dos sustancias. Para esto se generó la calibración que se describe en la sección 2.4.1.2. No obstante lo anterior, se intuye la presencia de estas alcanolaminas en las fases ricas en el hidrocarburo, sólo que a nivel de trazas. Un razonamiento que refuerza lo anterior tiene que ver con el comportamiento mostrado por los resultados experimentales obtenidos para este sistema, el cual, a diferencia del mostrado por el binario, el cual mantenía un valor de presión una vez que se alcanzó la correspondiente a la aparición de la segunda fase líquida rica en el hidrocarburo, el sistema cuaternario muestra una funcionalidad de la concentración de los componentes con la presión, una vez que el mismo muestra tres fases en equilibrio, tal como se dedujo en el Capítulo 1 donde se discutió la aplicación de la Regla de las Fases de Gibbs.

Por otro lado, a pesar de que el sistema cuaternario incluye dos componentes diferentes con respecto al binario, de manera general se puede mencionar que la metodología experimental es básicamente la misma empleada con el binario. Cabe resaltar aquí que, de acuerdo con la Regla de las Fases de Gibbs, el comportamiento experimental esperado tiene variación con respecto al mostrado por el binario dado que se incrementan los grados de libertad del sistema a 4 (bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor) y a 3 (bajo condiciones de equilibrio líquido-líquido-vapor). De hecho, una diferencia importante en el comportamiento observado en el sistema cuaternario respecto al del binario cuando se muestran los resultados correspondientes a la concentración de agua en las fases vapor y líquida rica en el hidrocarburo bajo condiciones de equilibrio de tres fases líquido-líquido-vapor es que, a diferentes presiones se observan cantidades diferentes de agua en las fases ya mencionadas, a diferencia del binario y de acuerdo con lo anotado al final del párrafo anterior. En el sistema cuaternario, una vez que se alcanzó un valor de presión, adicionando el hidrocarburo, al cual apareció la segunda fase líquida en el sistema, la adición subsecuente de hidrocarburo incrementó el valor de presión en el sistema manteniendo las tres fases en equilibrio.

Los resultados experimentales mostrados en este capítulo pueden analizarse bajo perspectivas diferentes, pero lo que resulta un hecho cierto es que, de la investigación bibliográfica continua que se llevó a cabo sobre el tema, se llegó a la conclusión de que los resultados experimentales de esta naturaleza y para este tipo de sistemas son

limitados, lo que muchas veces provoca que se tengan limitaciones sobre la identificación y entendimiento del tipo e intensidad de las interacciones entre las moléculas de los sistemas estudiados, que provocan este tipo de comportamiento experimental, como el hecho de mostrar tres fases en equilibrio. Como se sabe, la presencia de dos fases líquidas en un sistema bajo estudio es un claro indicativo de la alta no idealidad del comportamiento mostrado por el mismo.

Sin duda, un estudio como el desarrollado en este trabajo implica un gran esfuerzo debido a que, cuando no se cuenta con un dispositivo experimental para llevar a cabo el estudio, es necesario desde el diseño del mismo, la construcción o adaptación de las celdas necesarias, el ensamble, la operación, etc., lo que implica un trabajo de muchas horas atrás de un dispositivo experimental. Otro factor que debe ser tomado en cuenta está relacionado con la complejidad de los sistemas bajo estudio de este trabajo ha provocado que a nivel de laboratorio éstos sean, en la mayoría de los casos, representativos de la aplicación industrial a la cual se enfoca el estudio. Los resultados mostrados en este capítulo deben dar idea de la gran cantidad de trabajo llevado a cabo para obtener estos resultados para sistemas donde no se incluyó un gas ácido como el H_2S o el CO_2 , sino que se estableció el reparto del hidrocarburo en las diferentes fases mostradas al equilibrio por los mismos, lo que también resulta de interés para establecer, como en este caso, que las alcanolaminas no se arrastrarán junto con la corriente de hidrocarburos en un proceso industrial, y también, como función de los resultados obtenidos de la concentración del propileno en la solución acuosa de alcanolaminas, que éste no será arrastrado por esta solución acuosa a la etapa de regeneración del disolvente, con la consecuente pérdida del hidrocarburo.

REFERENCIAS

Economou, I.J., Heidman, J.L., Tsonopolous, C., y Wilson G.M., 1997. Mutual solubilities of hydrocarbons and water: III. 1-hexene, 1-octene, C10-C12 hydrocarbons. *AICHE J.*43: 535-546.

Fleming, K.B., Spears, M.L., y Bullin, J.A., 1988. Design alternatives for sweetening LPG's and liquid hydrocarbons with amines. Paper presented at the 63rd Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Houston, TX., October 2-5.

Holmes, J.W., Spears, M.L., y Bullin, J.A., 1984. Sweetening LPG's with amines. *Chem. Eng. Prog.*, May: 47-50.

Jou, F-Y, Carroll, J.J., Mather, A.E., y Otto, F.D., 1998. Solubility of methane and ethane in aqueous solutions of methyl-diethanolamine. *J. Chem. Eng. Data*, 43: 781-784.

Jou, F.-Y., Mather, A.E., Otto, F.D., y Carroll, J.J., 1995. Experimental investigation of the phase equilibria in the carbon dioxide - propane - 3M MDEA system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34: 2526-2529.

Jou, F.-Y., Ng, H. J., Critchfield, J.E., y Mather, A.E., 2002. Solubility of propane in aqueous alkanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197: 825-830.

Klov, T., 1997. Water dissolved in natural gas. Reporte publicado en la siguiente dirección electrónica: <http://iptnts.ipt.ntnu.no/jsgfag/gass/abstracts/klov.html>.

Li, C.C. y McKetta, J.J., 1963. Vapor-liquid equilibrium in the propylene-water system. *J. Chem. Eng. Data*, 8: 271-275.

Nielsen, R.B., Rogers, J., Bullin, J.A., y DUEwall, K.J., 1997. Treat LPG's with amines. *Hydrocarbon Process.*, september: 49-59.

Plyasunov, A.V., y Everett, L., 2000. Standard state Gibbs energies of hydration of hydrocarbons at elevated temperatures as evaluated from experimental phase equilibria studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 2811 – 2833.

CAPÍTULO 4. CÁLCULO Y CORRELACIÓN DE LA PRESIÓN PARCIAL DEL CO₂ Y/O H₂S EN SOLUCIONES LÍQUIDAS EMPLEANDO EL MODELO DE KENT-EISENBERG MODIFICADO

En este capítulo se incluyen los resultados obtenidos de otra de las contribuciones importantes de este trabajo, relacionados con el endulzamiento de corrientes de gases, los que tienen que ver con la representación, empleando un modelo matemático, de las reacciones que se llevan a cabo entre los componentes involucrados en un sistema representativo de este tipo de aplicaciones, y su utilización para representar la presión parcial del gas ácido como función de la carga del mismo en la solución.

De manera tradicional, para remover los gases ácidos Ácido Sulfhídrico (H₂S) y Dióxido de Carbono (CO₂) de corrientes de hidrocarburos, se hace uso de la absorción líquida empleando soluciones acuosas de alcanolaminas como la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), y metildietanolamina (MDEA) y algunas otras, especialmente cuando la concentración de los gases ácidos es baja. El proceso de absorción se lleva a cabo a una temperatura alrededor de 313 K, mientras que en la etapa de regeneración del disolvente, la temperatura típica es de 393 K, este intervalo de temperaturas es en principio el de interés para el endulzamiento de corrientes gaseosas y líquidas de hidrocarburos. La presión parcial del(os) gas(es) ácido(s) puede variar desde prácticamente 0 hasta 2500 kPa (Fleming et al., 1988; Colmes et al., 1984; Nielsen et al., 1997).

La mayoría de los estudios experimentales reportan información sobre la solubilidad de los gases ácidos mencionados en disolventes que básicamente consisten de una solución acuosa de una o más de las alcanolaminas mencionadas. Para representar la información experimental disponible relacionada con la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de alcanolaminas, se empleó una versión modificada por Hu y Chakma (1990a,b) y Li y Shen(1993) al modelo de Kent y Eisenberg (1976). Las ecuaciones, el método y los resultados correspondientes se presentan en la sección 4.1

Un intento adicional para proponer disolventes alternos a las soluciones acuosas de alcanolaminas tiene que ver con el empleo de mezclas de disolventes formadas por uno físico (que no involucra reacción química alguna durante el contacto con los gases ácidos) y uno químico (que sí involucra una reacción química, irreversible, al ponerse en contacto con los gases ácidos), de hecho se reporta la existencia de un proceso industrial con esta idea, el Sulfinol (Shell, 2000). En este caso, se intenta aprovechar la mayor capacidad de absorción que muestran algunos disolventes físicos hacia los gases ácidos, sin disminuir la capacidad que tienen éstos para reaccionar con las alcanolaminas.

La absorción física representa el mecanismo primario que permite a muchos disolventes separar mezclas de componentes ligeros, particularmente los gases ácidos mencionados en párrafos anteriores. El empleo de un disolvente físico dado, con características físicas

y químicas particulares, da origen a un disolvente con características de separación selectiva hacia los gases ácidos, también particulares, que dictan diferencias muchas veces dramáticas en las condiciones de operación (temperatura, presión, y concentración) que permiten optimizar la separación de estos gases ácidos. De modo que la selección de las condiciones de operación del proceso de absorción de gases ácidos está íntimamente ligada a la selección del disolvente y a la corriente de gases a ser procesada (England, 1986).

Como se sabe, la capacidad de absorción mostrada por disolventes como el sulfolano, la n-metilpirrolidona (NMP), y otros disolventes físicos, para absorber sin reaccionar los gases ácidos ya mencionados es superior a la del agua pura. Las diferencias en capacidad de absorción mostradas por los diferentes disolventes físicos hacia los gases ácidos, son consecuencia de las diferencias en las energías de interacción entre las moléculas del sistema de interés (England, 1986). El Laboratorio del Área de Investigación en Termofísica (Laboratorio Termodinámica PVT) del IMP ha realizado algunas contribuciones relacionadas con la solubilidad de los gases ácidos mencionados ya, en algunos disolventes físicos como la NMP, el sulfolano, y el carbonato de propileno (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984; Murrieta-Guevara, et al., 1988).

Esa cualidad de los disolventes físicos es la que se intenta aprovechar en mezclas con una alcanolamina. Dada la existencia de una cantidad considerable de información experimental relacionada con la solubilidad de los gases ácidos CO₂ y H₂S en mezclas de disolventes químicos como las alcanolaminas, principalmente del laboratorio del Área de Investigación en Termofísica (Laboratorio Termodinámica PVT) del IMP (Murrieta-Guevara *et al.*, 1989; 1992a; 1992b; 1994), se incluye, como parte de este trabajo, la correlación de este tipo de información empleando un esquema similar al empleado para el caso cuando el disolvente es una solución acuosa de alcanolaminas, esto es, se emplea una versión modificada del modelo de Kent y Eisenberg (1976), para obtener la representación de datos de la presión parcial del gas ácido como función de la carga (mol de gas ácido/mol de disolvente) de éste en el sistema bajo estudio, a diversas temperaturas, y como función de la concentración de la alcanolamina. Resultados relacionados con este tipo de sistemas se muestran en la Sección 4.2 de este capítulo

4.1. Presión parcial del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de dos alcanolaminas: Primaria o Secundaria + Terciaria.

La remoción de gases ácidos de corrientes industriales de gases (naturales y sintéticos), se ha llevado a cabo tradicionalmente utilizando disolventes acuosos para su absorción. Entre estos disolventes, las soluciones acuosas de alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias son las más ampliamente empleadas.

La diferencia en la eficiencia de una solución acuosa de una alcanolamina dada para remover los gases ácidos tiene que ver con su reactividad, la cual va en el orden,

primaria>secundaria>terciaria, de mayor a menor reactividad con el CO₂ en solución acuosa (Lawson y Garst, 1976; Carson et al., 2000; Zhang, et al., 2002). Las alcanolaminas primarias y secundarias, como la MEA y la DEA, respectivamente, muestran una alta reactividad cuando se ponen en contacto con un gas ácido en solución acuosa, este hecho hace que este tipo de componentes muestre tasas altas de remoción de los gases ácidos.

Sin embargo, la formación de carbamatos con el CO₂ limita estequiométricamente la carga de gas ácido (α_{CO_2}) a 0.5 moles de CO₂/mol de alcanolamina. Las alcanolaminas terciarias, como la MDEA no forman ese tipo de sales térmicamente estables conocidas como carbamatos, de modo que pueden ser empleadas para remover contenidos mayores de CO₂ total, aunque a velocidades de absorción menores. Considerando lo anterior, en la aplicación industrial de las soluciones acuosas que contienen exclusivamente MDEA, o en mezcla con alguna otra alcanolamina, como consecuencia de su baja reactividad con el CO₂, las alcanolaminas terciarias pueden ser empleadas para remover selectivamente al H₂S.

Además, los procesos de absorción que emplean la MDEA, siendo ésta menos reactiva con el CO₂, se caracterizan por tener requerimientos menores de energía, durante la etapa de regeneración del disolvente, que los procesos que emplean MEA o DEA (Fatai y Meisen, 1994; Li y Shen, 1993; Murrieta et al., 1996). Recientemente, la atención se ha enfocado al empleo de mezclas de alcanolaminas con el fin de ajustar la concentración de las mismas en la solución para cumplir con las especificaciones de producto. Los objetivos específicos con el empleo de mezclas de alcanolaminas consisten en contar con soluciones acuosas de alcanolaminas terciaria + secundaria o terciaria + primaria, las que puedan mostrar: alta capacidad de absorción y/o selectividad hacia los gases ácidos de interés, bajos costos de regeneración (similares a los mostrados por los procesos basados en soluciones acuosas de alcanolaminas terciarias), menor corrosividad, o requieran volúmenes menores de solución recirculando para alcanzar un nivel de endulzamiento de acuerdo con las especificaciones de producto, que por lo general van hasta 5 ppm de H₂S y hasta 1500 ppm de CO₂ en el gas dulce (Fatai y Meisen, 1994).

La correlación de datos experimentales de la solubilidad de gases ácidos en soluciones acuosas de alcanolaminas es de la más alta importancia debido a la posibilidad de incluir los esquemas de cálculo que puedan permitir la representación de este tipo de información para sistemas empleados a un nivel industrial, los que a su vez son desarrollados para diferentes sistemas modelo de este tipo de corrientes. Esta representación implica el uso de modelos empíricos o semi-empíricos, los que en algunos casos permiten el cálculo directo de la presión parcial del (o los) gas(es) ácido(s) presentes en la solución acuosa de alcanolamina como función de la carga del gas ácido (α_{CO_2}) expresada en términos de la cantidad de gas ácido absorbido en mol por cantidad de alcanolamina en mol, tal como se hace con el modelo de Kent y Eisenberg (1976), o tratando el problema como uno del equilibrio entre fases, empleando un

modelo de soluciones apropiado para la fase líquida, junto con una ecuación de estado para la fase vapor. En este trabajo se emplea la primera metodología, para esto, se trabaja con la modificación de Hu y Chakma (1990a,b) y Li y Shen (1993) al esquema de correlación propuesto originalmente por Kent y Eisenberg (1976).

Los resultados obtenidos en este trabajo corresponden a dos niveles de cálculo que pueden manejarse empleando las ecuaciones que se describen más adelante. En el primer caso, se obtienen valores de la presión parcial del CO₂ como función de la carga del CO₂ en el sistema, conociendo de antemano los valores de los parámetros de las constantes de equilibrio aparente correspondientes. Esto se efectuó para calcular la presión parcial del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de MEA + MDEA para lo cual se utilizan los parámetros de las ecuaciones que representan las constantes de equilibrio de estas alcanolaminas en solución acuosa, reportados previamente por Li y Shen (1993). Con esto, el problema se limita a resolver el sistema de ecuaciones que se genera de los balances de materia y electroneutralidad generados de la combinación de las expresiones para las constantes de equilibrio aparente, y la incorporación de la expresión de la constante de la Ley de Henry, la cual relaciona la absorción física del CO₂ a su presión parcial en el sistema. Los resultados incluidos para estos sistemas cubren los siguientes intervalos: temperatura, 313 a 373 K, presión parcial del CO₂ en el sistema hasta 2000 kPa. La concentración de las alcanolaminas de las soluciones acuosas empleadas por Li y Shen (1993) para obtener los parámetros de las constantes de equilibrio aparente que reportan en su artículo muestran los siguientes pares de valores (30:0; 24:6; 18:12; 12:18; 6:24) donde el primer valor representa la concentración de MEA y el segundo a la de la MDEA en la solución, ambas en fracción masa.

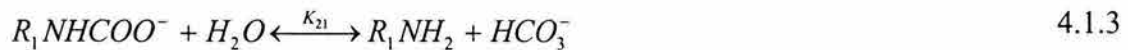
En el segundo caso, se aprovecha la existencia de datos experimentales de la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de dos alcanolaminas, pero no de los parámetros que se involucran en las reacciones que representan la cinética de estas reacciones, este es el caso de sistemas donde las dos alcanolaminas en solución acuosa son la MDEA y la DEA, para los que, aparte de llevar a cabo la solución del sistema de ecuaciones que permite obtener valores de la presión parcial del CO₂ en el sistema como función de la carga del gas ácido, a diferentes temperaturas, es necesario llevar a cabo un proceso de optimización para obtener los parámetros de las constantes de equilibrio aparente correspondientes. Para esto, se construyó otro programa de cómputo con el cual se obtiene los parámetros ajustables involucrados en las constantes de equilibrio aparente para: a) la disociación de la DEA (k_{12}); b) la formación del carbamato de la DEA (k_{22}); y c) la disociación de la MDEA (k_{13}). La función objetivo expresada en términos de las diferencias entre la presión parcial del CO₂ en el sistema, experimental y calculada, es minimizada empleando la técnica de mínimos cuadrados junto con el método de optimización de Gauss-Newton. Para el caso del sistema con solución acuosa de DEA + MDEA, la optimización mostró una diferencia promedio entre las presiones parciales del CO₂ experimentales y calculadas de 82 kPa para los 107 puntos experimentales considerados.

Los valores de presión parcial del CO₂, para cualquiera de los sistemas ya mencionados, permiten construir las curvas de solubilidad correspondientes en términos de la presión parcial del CO₂ como función de la carga del CO₂, a diferentes temperaturas entre las cuales se encuentran las de la aplicación industrial correspondiente, esto es, 313 y 393 K, mismas que corresponden a las etapas de absorción del gas ácido y regeneración de la solución acuosa, respectivamente. Con el esquema mostrado, es posible también construir curvas de la presión parcial del CO₂ como función de la proporción de alcanolaminas en la solución acuosa, esto se puede hacer para diversas de carga de CO₂ constante, con lo que se puede obtener una relación de alcanolaminas óptima para cada valor de carga de CO₂.

Programas de cálculo de esta naturaleza son importantes para su incorporación como módulos en simuladores de procesos que puedan generarse en casa donde, para llevar a cabo los balances de materia correspondientes, se requiere conocer la cantidad de CO₂ que puede ser eliminada por una solución acuosa de alcanolaminas dada, como es el caso de la absorción de gases ácidos empleando la absorción líquida.

4.1.1. Relaciones del equilibrio químico y físico

Las ecuaciones más relevantes empleadas para modelar el sistema acuoso en equilibrio: CO₂ + MEA o DEA + MDEA, con R₁NH₂, R₂NH y R₃N representando a MEA, DEA y MDEA, respectivamente, son las siguientes, se considera además que todas las reacciones son reversibles (Li y Shen, 1993):



Las ecuaciones 4.1.1 a 4.1.2 corresponden a las reacciones de disociación de las alcanolaminas en la solución acuosa, R₁, R₂ y R₃ representan al grupo alcohol de una amina primaria, una secundaria y una terciaria, respectivamente. El ión carbamato se formará en las reacciones del CO₂ con MEA, ecuación 4.1.3 y con DEA, ecuación 4.1.3', no así con MDEA (Li y Shen, 1993). El resto de las reacciones representan la disociación del CO₂ en el agua, la disociación del agua, y la disociación del carbonato ácido en la solución acuosa, respectivamente (Barth et al., 1981; Bosch et al., 1989).

Las expresiones correspondientes para las constantes de equilibrio aparente de las ocho reacciones anteriores, de acuerdo con el esquema de correlación utilizado por Kent y Eisenberg (1976), son:

$$K_{11} = [H^+][R_1NH_2]/[R_1NH_3^+] \quad 4.1.7$$

$$K_{12} = [H^+][R_2NH]/[R_2NH_2^+] \quad 4.1.7'$$

$$K_{13} = [H^+][R_3N]/[R_3NH^+] \quad 4.1.8$$

$$K_{21} = [R_1NH_2][HCO_3^-]/[R_1NHCOO^-] \quad 4.1.9$$

$$K_{22} = [R_2NH][HCO_3^-]/[R_2NCOO^-] \quad 4.1.9'$$

$$K_3 = [H^+][HCO_3^-]/[CO_2] \quad 4.1.10$$

$$K_4 = [H^+][OH^-] \quad 4.1.11$$

$$K_5 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] \quad 4.1.12$$

En las expresiones anteriores, los términos entre corchetes representan la concentración de las especies iónicas involucradas en las diferentes reacciones consideradas.

En el esquema de correlación propuesto por Kent y Eisenberg (1976), la idea principal tiene que ver con la utilización de la información disponible en la literatura abierta, de la solubilidad del gas ácido bajo estudio, en soluciones acuosas empleadas para su absorción. La información importante en este esquema se relaciona con la posibilidad de representar la presión parcial del gas ácido en la solución acuosa como función de su concentración en la misma solución a través de la Ley de Henry. La concentración del gas ácido en la solución se determina a su vez a través de un equilibrio iónico en la fase líquida.

De acuerdo con la Ley de Henry, la presión parcial del CO₂ (p_{CO_2}) puede relacionarse directamente a la concentración del gas ácido [CO₂], disuelto físicamente en la solución, utilizando la constante de la Ley de Henry (H_{CO_2}) de acuerdo con la siguiente expresión (Hu y Chakma, 1990a,b; Li y Shen, 1993):

$$p_{CO_2} = H_{CO_2} [CO_2] \quad 4.1.13$$

Se utilizan también, las siguientes ecuaciones de balance de masa para las especies reaccionantes que involucran a las diferentes alcanolaminas:

con MEA:

$$m_1 = [R_1NH_2] + [R_1NH_3^+] + [R_1NHCOO^-] \quad 4.1.14$$

con DEA:

$$m_1 = [R_2NH] + [R_2NH_2^+] + [R_2NCOO^-] \quad 4.1.14'$$

con MDEA:

$$m_2 = [R_3N] + [R_3NH^+] \quad 4.1.15$$

Con m_1 la molaridad de la MEA ó de la DEA y m_2 la molaridad de la MDEA.

Trabajando con soluciones acuosas de mezclas de alcanolaminas, es posible escribir las ecuaciones siguientes, mismas que permiten relacionar la concentración de las alcanolaminas (m_1 y m_2) en la solución acuosa y la carga del gas ácido en la solución (α_{CO_2}) con las diferentes reacciones donde se involucra directamente al CO₂:

con MEA

$$(m_1 + m_2)\alpha_{CO_2} = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [R_1NHCOO^-] \quad 4.1.16$$

con DEA

$$(m_1 + m_2)\alpha_{CO_2} = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [R_2NCOO^-] \quad 4.1.16'$$

Un balance de electroneutralidad de las especies reaccionantes permite escribir las siguientes dos ecuaciones:

con MEA

$$[R_1NH_3^+] + [R_3NH^+] + [H^+] = [R_1NHCOO^-] + [HCO_3^{2-}] + [OH^-] \quad 4.1.17$$

con DEA

$$[R_1NH_3^+] + [R_3NH^+] + [H^+] = [R_2NCOO^-] + [HCO_3^{2-}] + [OH^-] \quad 4.1.17'$$

Para una solución de alcanolaminas con concentraciones conocidas de m_1 , m_2 y la carga del CO₂ (α_{CO_2}), las ecuaciones 4.1.7 a 4.1.17', 11 en total, pueden emplearse para ser resueltas para 11 incógnitas representadas por: la presión parcial del CO₂ (p_{CO_2}) y las concentraciones de las especies $[R_1NH_2]$ ó $[R_2NH]$, $[R_3N]$, $[R_1NH_3^+]$ ó $[R_2NH_2^+]$, $[R_3NH^+]$, $[R_1NHCOO^-]$ ó $[R_2NCOO^-]$, $[CO_2]$, $[HCO_3^{2-}]$, $[CO_3^{2-}]$, $[H^+]$ y $[OH^-]$. Las ecuaciones 4.1.7 a 4.1.17' pueden expresarse como la presión parcial del CO₂ (p_{CO_2}), como función de la carga del CO₂ (α_{CO_2}), mediante la siguiente expresión:

con MEA:

$$p_{CO_2} = (H_{CO_2} B [H^+]^2) / [K_3 K_5 (1 + [H^+] / K_5 + m_1 [H^+] / K_{21} K_5 K')] \quad 4.1.18$$

con DEA:

$$p_{CO_2} = (H_{CO_2} B [H^+]^2) / [K_3 K_5 (1 + [H^+] / K_5 + m_1 [H^+] / K_{22} K_5 K')] \quad 4.1.18'$$

donde:

con MEA:

$$[H^+] = [B(1 + K_{21} K_5 / (K_{21} K_5 + K_{21} [H^+] + m_1 [H^+] / K')) + K_4 / [H^+]] / (1 + m_1 / K_{11} K' + m_2 / K_{13} K'') \quad 4.1.19$$

$$B = (m_1 + m_2) \alpha_{CO_2} - p_{CO_2} / H_{CO_2} \quad 4.1.20$$

$$K' = 1 + [H^+] / K_{11} + p_{CO_2} K_3 / (K_{21} H_{CO_2} [H^+]) \quad 4.1.21$$

$$K'' = 1 + [H^+] / K_{13} \quad 4.1.22$$

con DEA:

$$[H^+] = [B(1 + K_{22} K_5 / (K_{22} K_5 + K_{22} [H^+] + m_1 [H^+] / K')) + K_4 / [H^+]] / (1 + m_1 / K_{12} K' + m_2 / K_{13} K'') \quad 4.1.19'$$

$$B = (m_1 + m_2) \alpha_{CO_2} - p_{CO_2} / H_{CO_2} \quad 4.1.20'$$

$$K' = 1 + [H^+] / K_{12} + p_{CO_2} K_3 / (K_{22} H_{CO_2} [H^+]) \quad 4.1.21'$$

$$K'' = 1 + [H^+] / K_{13} \quad 4.1.22'$$

En este trabajo se emplearon los valores de constantes de equilibrio para las ecuaciones 4.1.4 a 4.1.6 reportados en la literatura (Kent y Eisenberg, 1976; Li y Shen, 1993), como función de la temperatura, con una funcionalidad exponencial, tipo Arrhenius, similar a la empleada para representar esta funcionalidad para constantes de velocidad de reacción, de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$K_i = \exp(A + B/T + C/T^2 + D/T^3 + E/T^4) \quad 4.1.23$$

con T en K.

La expresión anterior se aplica también para calcular la constante de la Ley de Henry para el CO₂. Empleando la ecuación 4.1.23 junto con los coeficientes incluidos en la Tabla 4.1 (Kent y Eisenberg, 1976; Li y Shen, 1993) se obtienen los valores de las constantes K₃, K₄, K₅, (ecuaciones 4.1.10 - 4.1.12) así como la constante de la Ley de Henry para el CO₂ (ecuación 4.1.13), estos valores son válidos en el intervalo de temperatura de 298.15 a 413.15 K.

Tabla 4.1. Valores de coeficientes para las constantes de equilibrio (ecuaciones 4.1.4 a 4.1.6) y constante de la ley de Henry empleados en los diferentes cálculos que se incluyen en este trabajo.

| Constante | A | Bx10 ⁻⁴ | Cx10 ⁻⁸ | Dx10 ⁻¹¹ | Ex10 ⁻¹³ |
|------------------|----------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| K ₃ | -241.828 | 29.8253 | -1.48528 | 0.332648 | -0.282393 |
| K ₄ | 39.5554 | -9.879 | 0.568828 | -0.146451 | 0.136145 |
| K ₅ | -294.74 | 36.4385 | -1.84157 | 0.415793 | -0.354291 |
| H _{CO2} | 22.2819 | -1.38306 | 0.06913 | -0.015589 | 0.012037 |

Las constantes de equilibrio que gobiernan las reacciones principales de la alcanolamina, ecuaciones 4.1.1 a 4.1.3' se suponen función de la temperatura, concentración de amina y carga del CO₂ (αCO₂). La expresión para la constante de equilibrio en términos de actividades, K_a, para las reacciones que involucran a las alcanolaminas, ecuaciones 4.1.1 a 4.1.3', tiene la siguiente forma (Li y Shen, 1993):

$$K_a = K_c K_\gamma \quad 4.1.24$$

donde K_c es la constante de equilibrio aparente, expresada únicamente en términos de la concentración de las especies reaccionantes consideradas en este esquema de cálculo, como en las ecuaciones 4.1.7 - 4.1.9'; K_γ es la constante de equilibrio en términos de

coeficientes de actividad. La constante de equilibrio K_a es, en principio, sólo función de la temperatura. En este trabajo, se utiliza una funcionalidad para K_a de la forma (Li y Shen, 1993):

$$K_a = \exp(a_1 + a_2 / T + a_3 / T^3) \quad 4.1.25$$

en la expresión anterior, a_i son constantes.

La constante de equilibrio en términos de coeficientes de actividad, K_γ es una función de la temperatura, concentración de las especies y las interacciones entre las especies presentes en la solución. Un modelo riguroso para calcular los coeficientes de actividad de las especies, iones ó moléculas, es generalmente complicado y contiene muchos parámetros que caracterizan las interacciones binarias entre las especies, un ejemplo de esto lo representa el trabajo de Austgen et al. (1991), donde se reporta el modelado del equilibrio líquido-vapor de sistemas formados por soluciones acuosas de alcanolaminas con gases ácidos empleando el modelo NRTL para electrolitos. Un comentario interesante del trabajo de Austgen et al (1991) es que “debido a la poca concordancia de los datos experimentales empleados para obtener los parámetros de interacción del modelo empleado para la representación de la información experimental disponible para el sistema CO₂ + MDEA + H₂O, los valores de parámetros resultantes pueden no ser consistentes con el comportamiento del equilibrio real de este sistema, y por lo tanto, mostrarían resultados inconsistentes para sistemas donde se involucren los parámetros de interacción de los diferentes pares de especies mostradas por este sistema”. En otro trabajo, Li y Mather (1997) reportan un trabajo de correlación y predicción de la solubilidad del CO₂ y H₂S en soluciones acuosas de MDEA, en este trabajo emplean el modelo de Clegg y Pitzer; al igual que en el caso anterior, se mencionan “las discrepancias mostradas por las diferentes referencias que reportan los datos experimentales empleados para obtener los valores de parámetros de interacción correspondientes, dan pie a seleccionar sólo algunos de estos valores experimentales para obtener los valores de parámetros de interacción del modelo”. Esto último es algo que también se notó al momento de llevar a cabo los cálculos que se muestran más adelante.

En el método propuesto por Hu y Chakma (1990a,b) se emplea, de manera empírica y por contar con esta información, la concentración de alcanolamina y la concentración del CO₂ libre para correlacionar la constante de equilibrio K_γ . Como puede observarse, en la ecuación (4.1.13) la concentración del CO₂ libre se relaciona a la presión parcial del CO₂, la cual es función de la carga (α_{CO_2}) del CO₂. De modo que se ha empleado la concentración de alcanolamina y la carga (α_{CO_2}) del CO₂ para correlacionar K_γ . La expresión para K_γ tiene la siguiente forma:

$$K_\gamma = \exp(-b_1 \alpha_{CO_2} - b_2 / \alpha_{CO_2} - b_3 / \alpha_{CO_2}^2 - b_4 \ln m) \quad 4.1.26$$

donde las b_i son constantes y α_{CO_2} es la carga del CO₂. Las constantes a_i y b_i de las ecuaciones 4.1.25 y 4.1.26 se determinan, ajustándolas con datos experimentales de p_{CO_2} vs α_{CO_2} disponibles a diferentes temperaturas.

Combinando las ecuaciones (4.1.24)-(4.1.26) se obtiene que:

$$K_c = \exp(a_1 + a_2 / T + a_3 / T^3 + b_1 \alpha_{CO_2} + b_2 / \alpha_{CO_2} + b_3 / \alpha_{CO_2}^2 + b_4 \ln m) \quad 4.1.27$$

En la ecuación 4.1.27, m denota a m_1 , la concentración de MEA ó DEA, cuando se están calculando K_{11} ó K_{12} , y denota a m_2 , la concentración de MDEA, cuando se evalúa a K_{13} . Las constantes K_{11} , K_{13} y K_{21} , para el caso de sistemas con MEA, y K_{12} , K_{13} y K_{22} , en el caso de los sistemas con MDEA, de las ecuaciones 4.1.7 a 4.1.9' son las constantes de equilibrio aparente y se supone siguen la ecuación 4.1.27. El resto de las constantes de equilibrio involucradas en el esquema de cálculo descrito hasta aquí utilizan la funcionalidad con temperatura expresada en la ecuación 4.1.23, esto dado que las reacciones representadas con esta funcionalidad (ecuaciones 4.1.10 a 4.1.12) representan aquellas de la disociación de las especies CO₂ y H₂O en la solución acuosa, las cuales se consideran únicamente función de la temperatura. Las constantes de equilibrio restantes, junto con la constante de la Ley de Henry, utilizan la expresión 4.1.23, esto en función de que los valores correspondientes sólo son función de la temperatura, y se emplean los valores de parámetros de esta ecuación ya reportados por diferentes autores (Kent y Eisenberg, 1976; Hu y Chakma, 1990a,b; Li y Shen, 1993).

4.1.2. Cálculo de la presión parcial del CO₂, en la solución acuosa de MEA + MDEA

En esta sección se incluyen los resultados obtenidos del cálculo de la presión parcial del CO₂ en la solución acuosa de MEA + MDEA, para lo que cual se emplearon tanto el esquema de cálculo como los parámetros de las diferentes reacciones involucradas, reportadas por (Li y Shen, 1993).

El cálculo de la presión parcial del CO₂ como función de α_{CO_2} , la temperatura y las concentraciones de MEA y MDEA en la solución acuosa, expresadas en molaridad, se efectuó de una manera ligeramente diferente a la propuesta por Li y Shen (1993), quienes resuelven simultáneamente las ecuaciones 4.1.18 a 4.1.22, cinco en total. En este trabajo, se sustituyen las expresiones de las ecuaciones 4.1.20 a 4.1.22 en las correspondientes a 4.1.18 y 4.1.19, igualando con cero ambas expresiones, se cuenta ahora con un sistema de dos ecuaciones para dos incógnitas, la presión parcial del CO₂, p_{CO_2} , y la concentración de iones hidronio $[H^+]$, lo cual reduce el problema de resolver cinco ecuaciones a resolver simultáneamente sólo dos. Para resolver el sistema de ecuaciones se utilizó un método propuesto por Brown (Byrne y Hall, 1978). Con esto, se efectuaron diferentes cálculos para reproducir algunos de los resultados reportados por Li y Shen (1993). La Tabla 4.2 presenta los valores de coeficientes a_i y b_i que cumplen la funcionalidad expresada por la ecuación 4.1.27 para K_{11} , K_{13} y K_{21} , parámetros

utilizados para calcular la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de MEA(m₁) + MDEA(m₂) y reportados por Li y Shen (1993). Debe mencionarse aquí que el problema se redujo a conocer los valores de la presión parcial del CO₂ (p_{CO2}) y la concentración de los iones hidronio [H⁺] que hacen cero las ecuaciones 4.1.18 y 4.1.19; en este trabajo se utilizó el criterio de convergencia de 1e⁻⁶ para los ceros de las funciones generadas con las ecuaciones ya mencionadas. Este tipo de cálculo se realizó para reproducir cada uno de los puntos experimentales representados en las figuras que muestran los resultados obtenidos para la presión parcial del CO₂ en la solución acuosa de MEA + MDEA, los que se dan con más detalle en una sección posterior.

Tabla 4.2. Valores de parámetros a_i y b_i de las constantes aparentes de equilibrio, empleados para calcular la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de MEA (m₁) + MDEA (m₂).

| K _c | a ₁ | a ₂ x10 ⁴ | a ₃ x10 ⁸ | b ₁ | b ₂ | b ₃ | b ₄ |
|-----------------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| K ₁₁ | 13.24 | -1.221 | 2.157 | 2.502 | -2.643 | 0.2628 | -0.067 |
| K ₁₃ | -28.15 | 0.6614 | -4.473 | 0.6578 | 0.5645 | -0.1485 | 0.1673 |
| K ₂₁ | -13.071 | 0.7617 | -3.221 | 0.8808 | -2.537 | 0.8293 | -1.0935 |

Los valores de los coeficientes mostrados en la tabla anterior fueron obtenidos por Li y Shen (1993). Estos valores se obtuvieron cubriendo los siguientes intervalos de los parámetros relacionados con la información experimental disponible para este tipo de sistemas: temperatura (313 – 373) K, presión parcial del CO₂ en el sistema (hasta 2000) kPa, concentración de MEA (6 – 30) % masa, concentración de MDEA (0 – 24) % masa, número de puntos experimentales empleados (237), y la comparación reportada entre valores experimentales y calculados de la presión parcial del CO₂ en el sistema, expresada por la desviación absoluta promedio en porcentaje (PDA% = $|S| \frac{(\text{exp}-\text{cal})}{\text{exp}} \cdot 100$), con N el número total de puntos experimentales considerados, fue de 15.14%.

4.1.3. Correlación de datos de presión parcial del CO₂ en soluciones acuosas de DEA + MDEA

El trabajo desarrollado aquí para los sistemas formados por CO₂ + la solución acuosa de DEA + MDEA, consistió en la aplicación de la metodología ya descrita para el caso de los sistemas donde las alcanolaminas fueron MEA + MDEA, en este caso, las ecuaciones de trabajo son las expresadas con (') por lo que se emplean las ecuaciones 4.1.18' a 4.1.22'. Adicionalmente, para los sistemas donde las alcanolaminas contenidas en la solución acuosa son DEA + MDEA, fue necesario optimizar los coeficientes de la ecuación 4.1.27 para las constantes de equilibrio K₁₂, K₁₃ y K₂₂, ya que la literatura

abierta no reporta estos valores. En los párrafos siguientes se describe la metodología desarrollada para la correlación, junto con los resultados obtenidos.

Para conocer los valores de los parámetros, similares a los reportados en la Tabla 4.2, correspondientes al sistema que emplea una solución acuosa de DEA(m₁) + MDEA(m₂), se utilizó la técnica de mínimos cuadrados y el método de Gauss-Newton, para minimizar la siguiente función objetivo:

$$FO = \min \sum_i^N \left(p_{CO_2,i}^{exp} - p_{CO_2,i}^{cal} \right)^2 \quad 4.1.28$$

en la expresión anterior, p_{CO₂} es la presión parcial del CO₂ en el sistema bajo estudio, *exp* corresponde al valor experimental, *cal* a un valor calculado, *i* es el *i*-ésimo punto y *N* es el número total de puntos experimentales considerados para la correlación.

En el esquema de correlación desarrollado en este trabajo, se involucran todos los puntos experimentales disponibles en la literatura abierta, con lo que, se toman en cuenta puntos a diferentes temperaturas, cargas de CO₂ (α_{CO₂}), y concentración de alcanolaminas. En el proceso iterativo para obtener los valores de parámetros optimizados, para cada punto *i* se resuelve el sistema de ecuaciones, ya descrito en párrafos anteriores, para obtener los valores de p_{CO₂} y [H⁺] con los valores de parámetros correspondientes a la iteración *i*, hasta minimizar la función objetivo expresada en la ecuación 4.1.28. Es importante mencionar aquí que el hecho que sean p_{CO₂} y [H⁺] las variables a resolver con el sistema de ecuaciones de trabajo obedece exclusivamente a que estas fueron las variables que aparecen en las ecuaciones al final de aplicar el álgebra correspondiente para reducir el número de ecuaciones a resolver de cinco a dos. Al igual que en el caso de soluciones acuosas de MEA + MDEA (Li y Shen, 1993), para los sistemas con DEA + MDEA se requiere del ajuste de 21 parámetros, que corresponden a los coeficientes de la ecuación 4.1.27 para las constantes de equilibrio: K₁₂, K₁₃ y K₂₂. En la correlación de los datos experimentales de la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de DEA + MDEA se emplearon los valores de coeficientes para la funcionalidad con temperatura de los valores de H_{CO₂} reportados en la Tabla 4.1.

La calidad de la correlación se estableció empleando la desviación estándar, la cual se evalúa de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(p_{CO_2,i}^{exp} - p_{CO_2,i}^{cal} \right)^2}{N - n}} \quad 4.1.29$$

donde: σ_s es la desviación estándar, la cual se obtiene como función del cuadrado de las diferencias entre valores experimentales y calculados de la presión parcial del CO₂ en el sistema, *N* es el número de datos y *n* es el número de parámetros ajustados.

4.1.4. Resultados del cálculo y correlación de la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de alcanolaminas

En esta sección se incluyen los resultados obtenidos empleando los esquemas de cálculo y correlación de la presión parcial del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de dos alcanolaminas utilizando las dos metodologías descritas en párrafos anteriores.

Para el caso del sistema CO₂ en solución acuosa de MEA + MDEA, los resultados obtenidos en este trabajo corresponden a la estimación de las presiones parciales del CO₂ en la solución acuosa de alcanolaminas. Para comparar los resultados obtenidos en este trabajo, se reprodujeron algunas de las curvas reportadas por Li y Shen (1993). A manera de ejemplo, del tipo de resultados que pueden esperarse con el esquema de estimación de la presión parcial del CO₂ en el sistema, descrito en párrafos anteriores, la Figura 4.1 muestra la comparación, en coordenadas p_{CO_2} vs α_{CO_2} , entre valores experimentales, reportados por Fatai y Meisen (1994), y utilizados por Li y Shen (1993) al desarrollar el esquema de correlación para este sistema, y calculados de la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de MEA + MDEA, donde la molaridad de la MEA (m_1) es 0.8 y la correspondiente para la MDEA (m_2) es 3.4, lo cual corresponde aproximadamente a un 10% masa para MEA y 35% masa para MDEA, lo que hace que esta solución de alcanolaminas sea de aproximadamente el 45% masa total de alcanolaminas. La comparación se efectúa para 4 temperaturas diferentes (343, 373, 393 y 413) K, intervalo para el cual resulta de interés este tipo de información desde un punto de vista de su aplicación hacia el proceso de endulzamiento de corrientes gaseosas. La reproducción de la información experimental no se ve tan aceptable, aunque es lo que se obtiene con los parámetros reportados por Li y Shen (1993), mismos que se incluyen en la Tabla 4.2. Resultados similares se incluyen en la Figura 4.2, para este mismo sistema a diferentes temperaturas, sólo para una solución con molaridad de 0.8 para MEA (m_1) y de 3.4 para la MDEA (m_2). La comparación entre los datos experimentales (símbolos) y los resultados del cálculo (líneas) es también aceptable, tal como se puede observar en esta figura.

Para el sistema CO₂ en solución acuosa de DEA + MDEA, como ya se comentó anteriormente, se optimizaron los parámetros de la ecuación 4.1.27. Los datos experimentales considerados para la correlación corresponden a 107 puntos, (Fatai y Meisen, 1994; Murrieta et al., 1996, Glasscock et al. (1991)). La Tabla 4.3 muestra los intervalos de carga del CO₂ (α_{CO_2}), presión parcial del CO₂ (p_{CO_2}), temperatura (T/K), molaridad de DEA (m_1) y molaridad de MDEA (m_2), así como la desviación estándar de la correlación. La Tabla 4.4 muestra los valores de los coeficientes de la ecuación 4.1.27, correspondientes a las constantes aparentes de velocidad de reacción K_{12} , K_{22} y K_{13} , optimizados de acuerdo a la metodología mencionada en el párrafo correspondiente a la correlación.

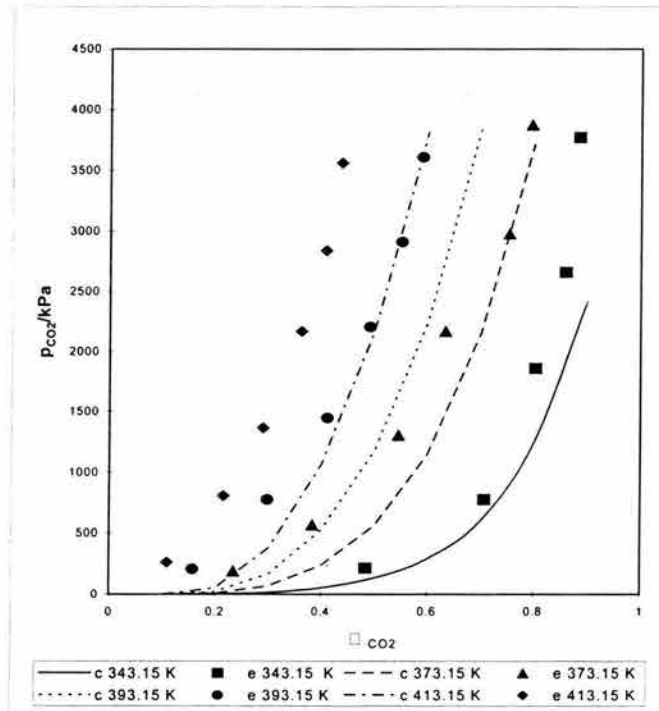


Figura 4.1. Comparación de valores experimentales (símbolos) y calculados (líneas) de la solubilidad del CO₂ en la solución acuosa de MEA (0.8M) y MDEA (3.4 M) a diferentes temperaturas.

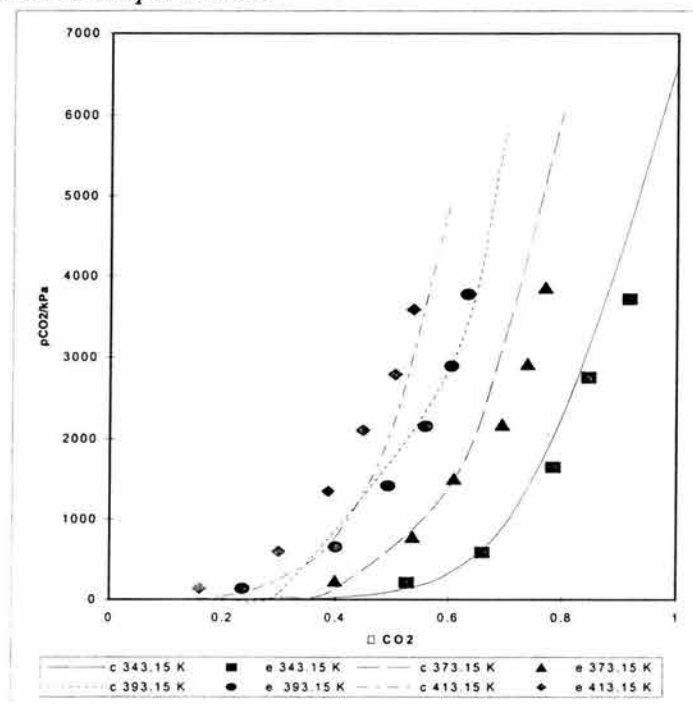


Figura 4.2. Comparación de valores experimentales (símbolos) y calculados (líneas) de la solubilidad del CO₂ en la solución acuosa de MEA (2.1 M) y MDEA (2.1 M) a diferentes temperaturas.

Tabla 4.3. Intervalos de las diferentes cantidades de los puntos experimentales considerados para la correlación de datos de solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de DEA + MDEA.

| Cantidad | Valor |
|---|-----------------|
| $\Delta\alpha_{CO_2}$ (mol de CO ₂ /mol total de alcanolamina) | 0.091 - 1.090 |
| Δp_{CO_2} (kPa) | 0.034 - 3756.0 |
| ΔT (K) | 298.15 - 393.15 |
| Δm_1 (moles de DEA/kg solución) | 0 - 4.20 |
| Δm_2 (moles de MDEA/kg solución) | 0 - 4.28 |
| $\sigma_{p_{CO_2}}$ (kPa) de la correlación | 152.74 |

Tabla 4.4. Valores de parámetros a_i y b_i , optimizados en este trabajo, para correlacionar la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de DEA (m_1) + MDEA (m_2).

| K_c | a_1 | $a_2 \times 10^4$ | $a_3 \times 10^8$ | b_1 | b_2 | b_3 | b_4 |
|----------|---------|-------------------|-------------------|---------|---------|---------|---------|
| K_{12} | 1.738 | -0.953 | 2.1650 | 0.9631 | 0.30495 | -0.0328 | 0.0165 |
| K_{13} | -24.580 | 0.6802 | -4.4621 | -2.7228 | 0.03148 | -0.0017 | -0.2891 |
| K_{22} | -20.434 | 1.2813 | -3.125 | 12.043 | -1.4813 | 0.8591 | 1.7126 |

En la Tabla 4.5 se muestra una comparación entre los valores de presión parcial del CO₂ experimentales contra los obtenidos de la correlación, durante el ajuste de los parámetros incluidos en la Tabla 4.4. Se anota además, para cada punto, la temperatura en K, el valor de la carga del CO₂ (α_{CO_2}), y la concentración de las alcanolaminas en la solución acuosa, m_1 para DEA y m_2 para MDEA. La información contenida en esta tabla se ordenó en orden ascendente de las α 's. Del análisis de la información mostrada aquí, podemos decir que, la comparación entre los datos experimentales y los resultados de la correlación, para la presión parcial del CO₂, es buena considerando que se están comparando puntos en intervalos amplios de temperatura, carga del CO₂ y concentración de las alcanolaminas. El intervalo de temperatura cubierto abarca aquellas de la etapa de absorción de los gases ácidos (313 K) y desorción de los mismos (393 K), por lo que es factible ahora con el esquema de correlación desarrollado en este trabajo, obtener curvas de presión parcial del CO₂ vs α_{CO_2} a estas temperaturas, haciendo un barrido de concentración total de alcanolaminas, así como relación de las mismas en la solución. Se debe mencionar que la información experimental contenida en esta tabla se tomó tal como apareció en las referencias anotadas al final de la misma.

Por otro lado, dada la discrepancia de los valores experimentales de presión parcial del CO₂ a las diferentes cargas de CO₂, temperaturas y concentraciones de las dos alcanolaminas consideradas, entre las diferentes referencias que reportan esta información, el programa de cálculo se corrió en diferentes ocasiones, eliminando

puntos que mostraban desviaciones muy altas, hasta quedar con los 107 que se incluyen en la Tabla 4.5.

En forma gráfica, la Figura 4.3 muestra la comparación entre los valores experimentales (símbolos) y calculados (líneas) con el esquema de correlación ya descrito, para una solución acuosa con alrededor de 42 %masa total de alcanolaminas, en la que la concentración de la DEA es aproximadamente el 8 % masa, mientras que las de la MDEA es de alrededor de 34 % masa. Para este sistema, el intervalo de temperatura cubierto va de (343 a 413) K, mientras que el de presión parcial del CO₂ va hasta 5000 kPa. Como puede observarse en esta figura, la reproducibilidad lograda con los resultados del cálculo, de la información experimental mostrada, es muy satisfactoria.

Debe mencionarse aquí, que con el esquema desarrollado en este trabajo para el cálculo y/o correlación de la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de dos alcanolaminas, fue posible hacer cálculos para sistemas con una sola de las dos alcanolaminas. De hecho, resultados experimentales de sistemas con una sola alcanolamina fueron empleados durante la correlación. Para ejemplificar lo anterior, en la Figura 4.4 se muestra, en coordenadas p_{CO_2} vs α_{CO_2} , la comparación entre valores experimentales (símbolos) y calculados (líneas) de estas cantidades para la solución acuosa con las siguientes cantidades de alcanolamina, 0 *m* de DEA y 4.28 *m* de MDEA, debemos recordar que *m* corresponde a la molaridad de la alcanolamina en la solución acuosa. Como puede observarse de esta figura, la comparación entre valores experimentales y calculados de la presión parcial del CO₂ como función de la carga de este gas, resulta muy satisfactoria.

En la Figura 4.5 se muestran resultados obtenidos, empleando el esquema de correlación propuesto en este trabajo, del cálculo de la presión parcial del CO₂ en soluciones acuosas de dos alcanolaminas, DEA + MDEA. El sistema que se muestra en esta figura es uno con una concentración total de alcanolaminas de 4.5 (DEA, 1.0 M + MDEA, 3.5 M). Se muestran curvas a diversas temperaturas que cubrirían tanto la absorción como la regeneración del disolvente en un proceso típico de endulzamiento de gases.

Para tratar de explicar la utilidad de este tipo de resultados, fijemos la atención en las curvas representadas con líneas continuas (a 323 y 408 K), las cuales delimitan una región que corresponde a un intervalo de carga (α) de CO₂ en el sistema, el cual varía como función de la presión parcial del CO₂, la diferencia entre el valor donde toca la flecha para la temperatura de absorción y aquel para la temperatura de desorción permite establecer la cantidad de CO₂ que puede ser removido en un ciclo.

Resultados similares se han obtenido para diversas concentraciones totales de alcanolamina, con diversas relaciones entre las mismas, sólo que por limitaciones de espacio no se incluyen. Con el esquema de correlación implementado, es relativamente fácil hacer un barrido de las variables involucradas que más interesen, esto es, se pueden

hacer cálculos a diferentes temperaturas, en intervalos de presión amplios, y en intervalos de concentración de las alcanolaminas entre 0 y 4.28 molar.

Otra forma de mostrar la utilidad de la información que se obtiene del cálculo descrito en esta sección tiene que ver con la posibilidad de "optimizar" una concentración total o relación de alcanolaminas a una temperatura dada. Para ejemplificar lo anterior, se muestran en la Figura 4.6 curvas de isocarga de CO₂ en coordenadas de presión parcial del CO₂ vs la molaridad de la DEA a la temperatura de 293.15 K. En esta figura se pueden observar líneas de α_{CO_2} constante las cuales muestran un comportamiento regular a medida que la molaridad de la DEA se va incrementando en la solución acuosa de DEA + MDEA con concentración total de alcanolamina de 4.5 M. De acuerdo con lo mostrado en esta figura al parecer, para valores de α_{CO_2} hasta 0.3, la adición de la DEA en la solución acuosa disminuye la presión parcial del CO₂ en todo el intervalo de molaridad de la DEA, mientras que valores de α_{CO_2} por arriba de 0.3 el comportamiento observado no es el mismo ya que la adición de DEA a la solución acuosa abate la presión parcial del CO₂ en el sistema, hasta una molaridad de DEA de alrededor de 0.6 después del cual la adición de DEA en la solución acuosa permite que la presión parcial del CO₂ se incremente gradualmente con la cantidad de la DEA, lo cual se puede interpretar como la definición de dos regiones por arriba y por debajo de este valor de molaridad de DEA que coincide con un mínimo en la presión parcial del CO₂, que puede emplearse para establecer la mejor concentración de las alcanolaminas DEA y MDEA en solución acuosa para absorber el CO₂.

El comportamiento mostrado en la Figura 4.6 sería difícil de observar si no se cuenta con un esquema de cálculo como el descrito en esta sección, el cual permite visualizar la influencia de las diferentes variables involucradas en el modelo adaptado para representar la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de dos alcanolaminas. Lo desarrollado en este trabajo, permite la representación de la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de dos alcanolaminas, en intervalos amplios de temperatura y carga del CO₂, con resultados bastante satisfactorios. El esquema de cálculo/correlación de esta sección puede ser incorporado en simuladores del proceso de endulzamiento de gases ácidos, donde se requiere establecer los balances de materia correspondientes, permite además la posibilidad de optimizar tanto la concentración total de las alcanolaminas como su relación en la solución acuosa, maximizando los beneficios del empleo de mezclas de estas sustancias en el proceso industrial para la purificación de gas natural y de gas de refinería.

Debe mencionarse aquí que, los 107 puntos incluidos en la Tabla 4.5 no son todos los disponibles en la literatura abierta para este sistema, sólo se incluyeron los que permitieron la obtención de los "mejores" parámetros ajustados, conservando una representación relativamente congruente de toda la información experimental reportada tal como se puede observar en las Figuras 4.3 y 4.4, donde se observa una reproducción aceptable del comportamiento experimental observado.

Tabla 4.5. Comparación de datos experimentales de la presión parcial del CO₂ en soluciones acuosas de DEA + MDEA con resultados de la correlación.

| NP | T/K | m_1 | m_2 | α_{CO_2} | $p_{CO_2}^{exp}$ kPa | $p_{CO_2}^{cal}$ kPa | Δp_{CO_2} kPa | Ref. |
|----|--------|--------|--------|-----------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------|
| 1 | 393.15 | 0.0 | 4.28 | 0.091 | 276.0 | 258.6 | 17.4 | 1 |
| 2 | 298.1 | 2.0081 | 0.0 | 0.114 | 16.617 | 0.092 | 16.5 | 3 |
| 3 | 298.2 | 0.0 | 1.7736 | 0.115 | 0.295 | 1.04 | -0.75 | 3 |
| 4 | 298.2 | 0.593 | 1.3966 | 0.117 | 0.101 | 0.220 | -0.12 | 3 |
| 5 | 373.15 | 0.0 | 4.28 | 0.123 | 162.0 | 226.68 | -64.68 | 1 |
| 6 | 313.15 | 0.0 | 2.00 | 0.124 | 1.17 | 4.92 | -3.75 | 2 |
| 7 | 298.2 | 0.0 | 1.7736 | 0.126 | 0.33 | 1.23 | -0.90 | 3 |
| 8 | 393.15 | 0.80 | 3.40 | 0.126 | 262.00 | 129.95 | 132.05 | 1 |
| 9 | 298.2 | 0.0981 | 1.9075 | 0.1347 | 0.346 | 1.100 | -0.754 | 3 |
| 10 | 298.2 | 0.0 | 1.7736 | 0.140 | 0.426 | 1.482 | -1.056 | 3 |
| 11 | 298.2 | 0.0981 | 1.9075 | 0.178 | 0.62 | 1.94 | -1.32 | 3 |
| 12 | 373.15 | 0.80 | 3.40 | 0.181 | 165.0 | 161.4 | 0.4 | 1 |
| 13 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 0.185 | 4.52 | 1.90 | 2.62 | 2 |
| 14 | 393.15 | 2.10 | 2.10 | 0.185 | 248.0 | 227.6 | 20.4 | 1 |
| 15 | 298.2 | 0.0 | 1.7736 | 0.195 | 0.72 | 2.59 | -1.87 | 3 |
| 16 | 393.15 | 0.0 | 4.28 | 0.202 | 827.0 | 935.8 | -108.8 | 1 |
| 17 | 298.2 | 0.593 | 1.3966 | 0.2165 | 0.394 | 1.437 | -1.043 | 3 |
| 18 | 298.1 | 2.0081 | 0.0 | 0.227 | 0.034 | 0.897 | -0.863 | 3 |
| 19 | 298.1 | 2.0081 | 0.0 | 0.227 | 0.0892 | 0.8995 | -0.8103 | 3 |
| 20 | 298.2 | 2.0081 | 0.0 | 0.2315 | 0.090 | 0.944 | -0.854 | 3 |
| 21 | 298.1 | 2.0081 | 0.0 | 0.232 | 0.034 | 0.947 | -0.913 | 3 |
| 22 | 393.15 | 0.80 | 3.40 | 0.245 | 782.0 | 717.1 | 64.9 | 1 |
| 23 | 343.15 | 0.80 | 3.40 | 0.246 | 65.0 | 89.4 | -24.4 | 1 |
| 24 | 373.15 | 0.0 | 4.28 | 0.269 | 558.0 | 768.42 | -210.4 | 1 |
| 25 | 298.2 | 0.593 | 1.3966 | 0.2695 | 0.781 | 2.397 | -1.616 | 3 |
| 26 | 298.2 | 0.0981 | 1.9075 | 0.2303 | 0.938 | 3.132 | -2.194 | 3 |
| 27 | 313.15 | 0.974 | 1.2789 | 0.234 | 3.47 | 3.57 | -0.10 | 2 |
| 28 | 313.15 | 0.9681 | 1.7116 | 0.248 | 2.78 | 6.03 | -3.25 | 2 |
| 29 | 298.2 | 0.0981 | 1.9075 | 0.2587 | 1.21 | 3.85 | -2.64 | 3 |
| 30 | 313.15 | 0.0 | 2.0 | 0.267 | 4.15 | 17.48 | -13.33 | 2 |
| 31 | 298.2 | 0.0 | 1.7736 | 0.280 | 1.60 | 4.63 | -3.03 | 3 |
| 32 | 393.15 | 0.0 | 4.28 | 0.288 | 1482.0 | 1545.4 | -63.40 | 1 |
| 33 | 373.15 | 4.20 | 0.0 | 0.299 | 93.0 | 180.1 | -87.1 | 1 |
| 34 | 298.2 | 2.0081 | 0.0 | 0.3095 | 0.231 | 1.918 | -1.69 | 3 |
| 35 | 298.1 | 2.0081 | 0.0 | 0.310 | 0.082 | 1.921 | -1.839 | 3 |
| 36 | 373.15 | 2.10 | 2.10 | 0.313 | 265.0 | 313.5 | -48.51 | 1 |
| 37 | 393.15 | 2.10 | 2.10 | 0.324 | 771.0 | 836.4 | -65.427 | 1 |
| 38 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 0.333 | 7.64 | 8.51 | -0.87 | 2 |

CAPÍTULO 4. Cálculo y correlación de la presión parcial del CO₂ y/o H₂S en soluciones líquidas empleando el modelo de Kent-Eisenber modificado

Tabla 4.5. Comparación de... (Continuación)

| NP | T/K | m1 | m2 | α_{CO_2} | pCO ₂ ^{exp} kPa | pCO ₂ ^{cal} kPa | Δp_{CO_2} kPa | Ref. |
|----|--------|--------|--------|-----------------|--|--|--------------------------|------|
| 39 | 393.15 | 0.80 | 3.40 | 0.346 | 1447.0 | 1382.6 | 64.42 | 1 |
| 40 | 298.2 | 0.0981 | 1.9075 | 0.3497 | 2.26 | 6.42 | 4.16 | 3 |
| 41 | 298.2 | 0.593 | 1.3966 | 0.6503 | 1.67 | 4.30 | -2.63 | 3 |
| 42 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 0.356 | 12.51 | 10.12 | 2.39 | 2 |
| 43 | 298.2 | 0.0 | 1.7736 | 0.364 | 2.47 | 6.94 | -4.47 | 3 |
| 44 | 373.15 | 0.80 | 3.40 | 0.365 | 630.0 | 781.4 | -151.4 | 1 |
| 45 | 393.15 | 0.0 | 4.28 | 0.369 | 2153.0 | 2145.1 | 7.92 | 1 |
| 46 | 313.15 | 0.9740 | 1.2789 | 0.394 | 7.99 | 14.12 | -6.13 | 2 |
| 47 | 298.2 | 0.593 | 1.3966 | 0.4115 | 2.72 | 6.09 | -3.37 | 3 |
| 48 | 298.2 | 0.593 | 1.3966 | 0.412 | 2.72 | 6.11 | -3.39 | 3 |
| 49 | 393.15 | 2.10 | 2.10 | 0.420 | 1430.0 | 1469.8 | -39.8 | 1 |
| 50 | 393.15 | 0.0 | 4.28 | 0.433 | 2894.0 | 2626.6 | 267.4 | 1 |
| 51 | 313.15 | 0.9681 | 1.7116 | 0.438 | 13.9 | 25.1 | -11.2 | 2 |
| 52 | 373.15 | 0.0 | 4.28 | 0.439 | 1103.0 | 1507.0 | -404.0 | 1 |
| 53 | 373.15 | 2.10 | 2.10 | 0.450 | 758.0 | 769.0 | -11.0 | 1 |
| 54 | 393.15 | 0.80 | 3.40 | 0.460 | 2064.0 | 2254.6 | -190.6 | 1 |
| 55 | 373.15 | 4.20 | 0.0 | 0.469 | 486.0 | 558.7 | -72.7 | 1 |
| 56 | 298.2 | 0.593 | 1.3966 | 0.4925 | 4.35 | 8.98 | -4.63 | 3 |
| 57 | 343.15 | 0.80 | 3.40 | 0.501 | 241.0 | 406.6 | -165.6 | 1 |
| 58 | 373.15 | 0.80 | 3.40 | 0.509 | 1227.0 | 1442.3 | -215.3 | 1 |
| 59 | 393.15 | 2.1 | 2.1 | 0.515 | 2157.0 | 2284.2 | -127.2 | 1 |
| 60 | 343.15 | 2.1 | 2.1 | 0.517 | 224.0 | 286.72 | -65.7 | 1 |
| 61 | 393.15 | 0.80 | 3.40 | 0.548 | 2977.0 | 3060.8 | -83.8 | 1 |
| 62 | 373.15 | 0.0 | 4.28 | 0.565 | 1900.0 | 2101.4 | -201.4 | 1 |
| 63 | 373.15 | 2.10 | 2.10 | 0.569 | 1388.0 | 1392.8 | -4.8 | 1 |
| 64 | 313.15 | 0.974 | 1.2789 | 0.585 | 29.71 | 40.67 | -10.96 | 2 |
| 65 | 313.15 | 0.9681 | 1.7116 | 0.589 | 40.65 | 52.12 | -11.47 | 2 |
| 66 | 393.15 | 2.10 | 2.10 | 0.590 | 2949.0 | 3129.2 | -180.2 | 1 |
| 67 | 373.15 | 0.80 | 3.40 | 0.593 | 2095.0 | 1938.9 | 156.1 | 1 |
| 68 | 373.15 | 4.20 | 0.0 | 0.595 | 1110.0 | 1145.9 | -35.9 | 1 |
| 69 | 393.15 | 0.80 | 3.40 | 0.624 | 3707.0 | 3926.3 | -219.3 | 1 |
| 70 | 373.15 | 4.20 | 0.0 | 0.660 | 2019.0 | 1691.72 | 327.28 | 1 |
| 71 | 373.15 | 2.10 | 2.10 | 0.663 | 2171.0 | 2175.3 | -4.3 | 1 |
| 72 | 343.15 | 0.80 | 3.40 | 0.683 | 706.0 | 802.7 | -96.7 | 1 |
| 73 | 313.15 | 0.0 | 2.0 | 0.686 | 48.90 | 79.69 | -30.79 | 2 |
| 74 | 343.15 | 2.10 | 2.10 | 0.688 | 741.0 | 682.1 | 58.9 | 1 |
| 75 | 373.15 | 0.80 | 3.40 | 0.692 | 2808.0 | 2774.4 | 33.6 | 1 |
| 76 | 313.15 | 0.9740 | 1.2789 | 0.717 | 70.01 | 78.77 | -8.76 | 2 |
| 77 | 313.15 | 0.9681 | 1.7116 | 0.718 | 98.67 | 95.63 | 3.04 | 2 |
| 78 | 373.15 | 2.10 | 2.10 | 0.727 | 3094.0 | 3017.9 | 76.1 | 1 |

Tabla 4.5. Comparación de... (Continuación)

| NP | T/K | m_1 | m_2 | α_{CO_2} | $p_{CO_2}^{exp}$ kPa | $p_{CO_2}^{cal}$ kPa | Δp_{CO_2} kPa | Ref |
|-----|--------|--------|--------|-----------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-----|
| 79 | 373.15 | 0.0 | 4.28 | 0.756 | 2822.0 | 3185.2 | -363.2 | 1 |
| 80 | 373.15 | 0.80 | 3.40 | 0.774 | 3697.0 | 3804.4 | -107.4 | 1 |
| 81 | 298.20 | 0.0 | 1.7736 | 0.778 | 17.40 | 28.68 | -11.28 | 3 |
| 82 | 373.15 | 2.10 | 2.10 | 0.779 | 3845.0 | 4012.3 | -167.3 | 1 |
| 83 | 343.15 | 0.80 | 3.40 | 0.801 | 1781.0 | 1412.5 | 368.5 | 1 |
| 84 | 313.15 | 0.9681 | 1.7116 | 0.811 | 209.5 | 177.0 | 32.5 | 2 |
| 85 | 343.15 | 2.10 | 2.10 | 0.814 | 1929.0 | 1496.2 | 432.8 | 1 |
| 86 | 373.15 | 0.0 | 4.28 | 0.823 | 3611.0 | 3677.9 | -66.9 | 1 |
| 87 | 343.15 | 0.80 | 3.40 | 0.873 | 2743.0 | 2182.7 | 560.3 | 1 |
| 88 | 313.15 | 0.9681 | 1.7116 | 0.902 | 498.9 | 445.3 | 53.6 | 2 |
| 89 | 343.15 | 2.10 | 2.10 | 0.907 | 2894.0 | 3060.9 | -166.9 | 1 |
| 90 | 343.15 | 2.10 | 2.10 | 0.928 | 3756.0 | 3581.5 | 174.5 | 1 |
| 91 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 0.937 | 757.74 | 738.33 | 19.41 | 2 |
| 92 | 313.15 | 0.974 | 1.2789 | 0.941 | 470.76 | 601.27 | -130.51 | 2 |
| 93 | 313.15 | 0.9681 | 1.7116 | 0.958 | 794.22 | 842.34 | -48.12 | 2 |
| 94 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 0.962 | 933.19 | 967.59 | -34.40 | 2 |
| 95 | 313.15 | 0.0 | 2.0 | 0.969 | 588.0 | 323.7 | 264.3 | 2 |
| 96 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 0.979 | 1133.31 | 1147.85 | -14.54 | 2 |
| 97 | 313.15 | 0.9681 | 1.7116 | 1.002 | 1297.99 | 1298.67 | -0.68 | 2 |
| 98 | 313.15 | 0.974 | 1.2789 | 1.003 | 917.21 | 1124.07 | -206.86 | 2 |
| 99 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 1.010 | 1344.89 | 1521.51 | -176.63 | 2 |
| 100 | 313.15 | 0.9681 | 1.7116 | 1.027 | 1621.09 | 1602.85 | 18.24 | 2 |
| 101 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 1.036 | 1814.27 | 1873.48 | -59.21 | 2 |
| 102 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 1.040 | 1827.82 | 1930.37 | -102.55 | 2 |
| 103 | 313.15 | 0.9681 | 1.7116 | 1.048 | 2031.06 | 1878.22 | 152.84 | 2 |
| 104 | 313.15 | 0.974 | 1.2789 | 1.058 | 1517.90 | 1726.10 | -208.20 | 2 |
| 105 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 1.066 | 2383.70 | 2316.04 | 67.66 | 2 |
| 106 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 1.081 | 2717.23 | 2549.98 | 167.25 | 2 |
| 107 | 313.15 | 1.9522 | 0.8476 | 1.090 | 2956.95 | 2693.97 | 262.98 | 2 |

Fuentes de la información experimental:

- 1, Fatai y Meisen (1994)
- 2, Murrieta-Guevara et al. (1996)
- 3, Glasscock et al. (1991)

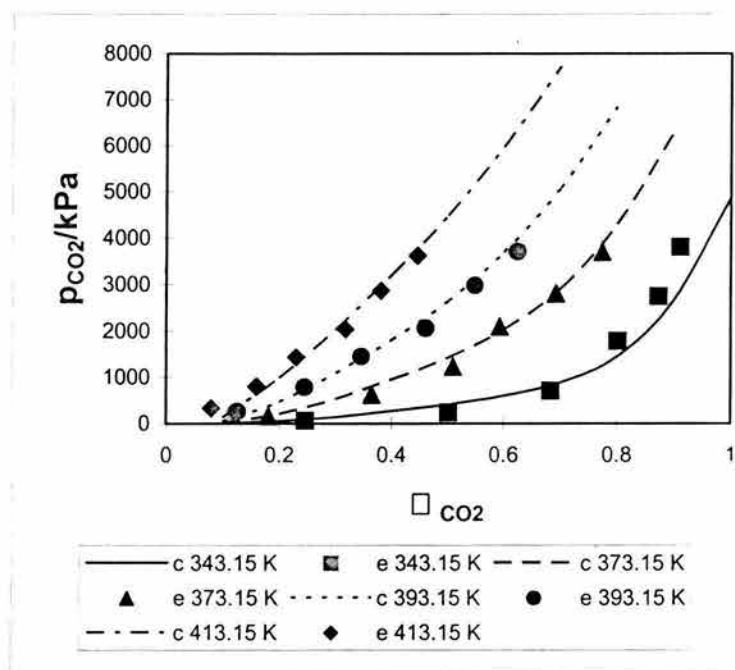


Figura 4.3. Comparación de valores experimentales y calculados de la presión parcial del CO₂ en solución acuosa de DEA (0.80M) + MDEA (3.40M) a diferentes temperaturas.

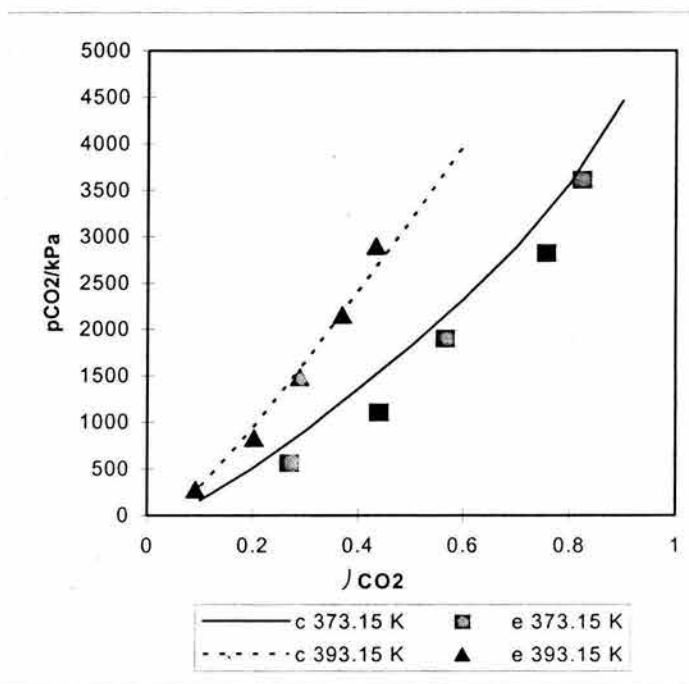


Figura 4.4. Comparación de valores experimentales y calculados de la presión parcial del CO₂ en solución acuosa de DEA (0 M) + MDEA (4.28 M) a (373.15 y 393.15) K.

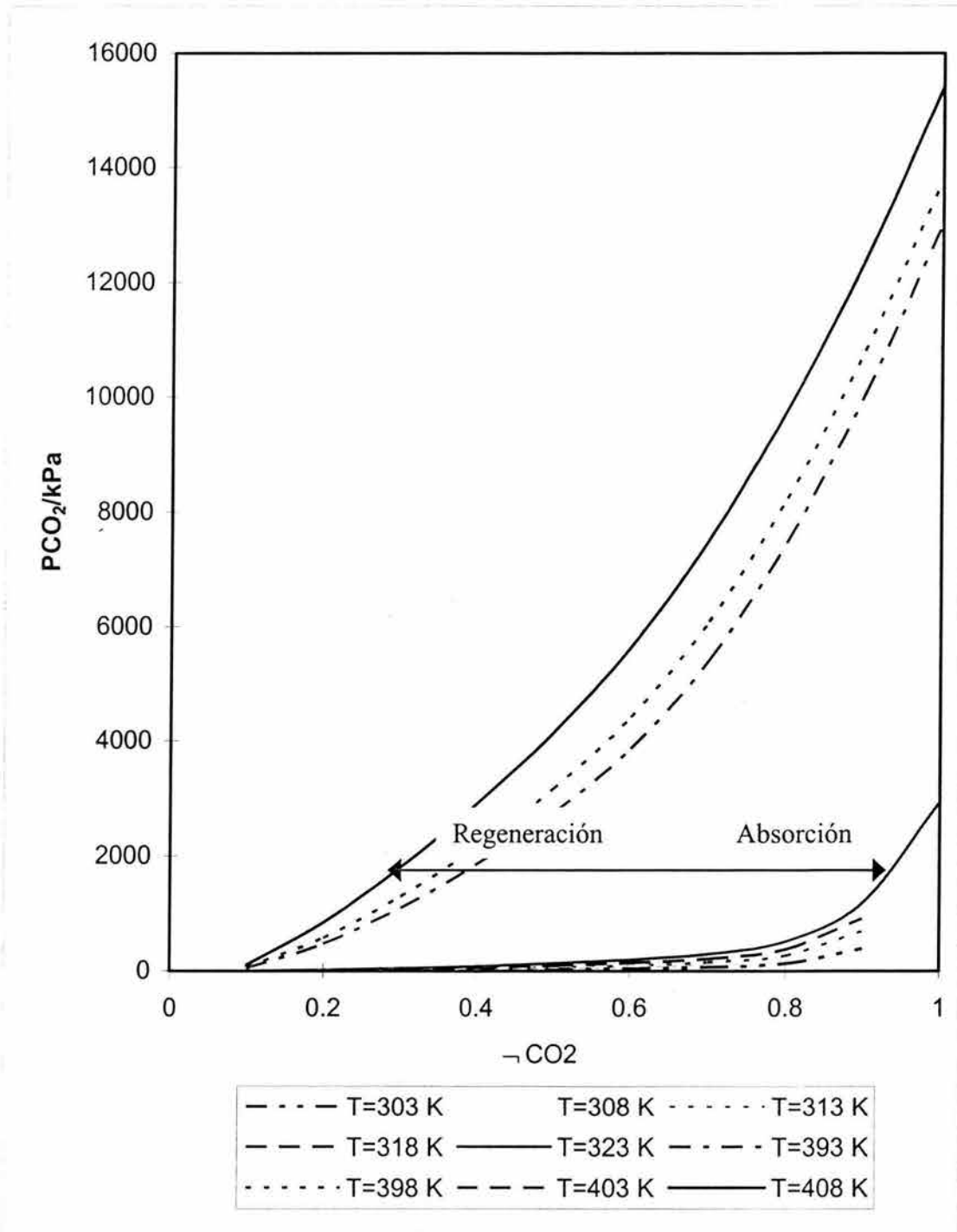


Figura 4.5. Resultados obtenidos empleando el esquema de cálculo propuesto, para la presión parcial del CO₂ en soluciones acuosas de dos alcanolaminas. La solución acuosa considerada es de 4.5 M de alcanolamina total con DEA (1.0 M) + MDEA (3.5 M) a diversas temperaturas. Se muestra el ciclo absorción-regeneración con la línea marcada.

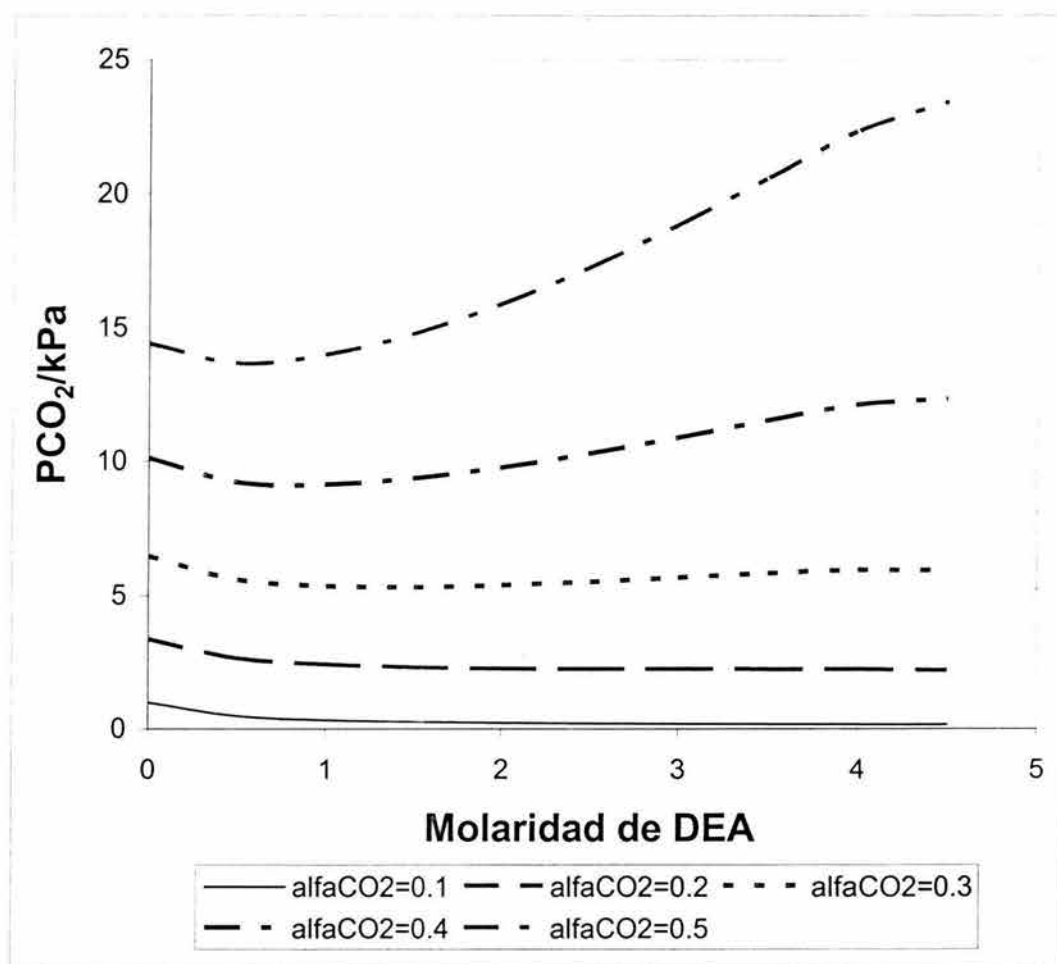


Figura 4.6. Resultados obtenidos empleando el esquema de cálculo propuesto, para la presión parcial del CO₂ como función de la molaridad de la DEA en la solución acuosa. La solución acuosa considerada es de 4.5 M de alcanolamina total a 293.15 K. Se muestran curvas de iso-carga de CO₂.

A manera de conclusiones de esta sección, se puede mencionar que:

La metodología implementada para el cálculo de la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de una alcanolamina primaria (MEA) + una terciaria (MDEA) ó una secundaria (DEA) y una terciaria (MDEA), en un amplio intervalo de carga del CO₂, temperatura y concentración de las alcanolaminas, expresada en molaridad, es rápida y confiable.

El esquema propuesto para la correlación de los datos experimentales de solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de alcanolaminas, como fue el caso para los sistemas con DEA + MDEA, resulta también adecuado y confiable.

Un resultado adicional obtenido del esquema de cálculo/correlación implementado en este trabajo tiene que ver con la posibilidad de optimizar la concentración total de alcanolaminas, y su relación, como función de la carga de CO₂ en el sistema, a una temperatura dada.

Debe mencionarse también que, con la reducción del sistema de ecuaciones que se tienen que resolver para obtener el valor de la presión parcial del CO₂ para una α_{CO_2} dada, reduce necesariamente, el tiempo de cómputo requerido para obtener este tipo de resultados.

La selección de la concentración de los iones hidronio como parte de las variables a resolver como parte del sistema de ecuaciones generado, permitió llevar a cabo la reducción del número de ecuaciones a resolver, de otra manera, esto no sería posible.

Se trabajó durante la correlación comparando valores de la presión parcial del CO₂ y no de la carga (α_{CO_2}) debido a que la presión parcial resulta una variable dependiente con relación a la carga, esto es, se obtiene experimentalmente un valor de la presión parcial del CO₂ para cargas específicas del gas ácido.

La contribución descrita en esta sección se desarrolló durante el periodo de 1996-1997, de ahí que varias de las referencias anotadas antes de este párrafo sean de antes de ese periodo. No obstante lo anterior, este es un tema que sigue vigente, de hecho, existen reportados dos trabajos similares (Haji-Sulaiman et al., 1998; Park et al., 2002) en los cuales se emplea el modelo de Kent y Eisenberg (1976) modificado para representar la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de alcanolaminas, puras o mezcladas.

Los resultados de la metodología implementada en esta sección forman parte de un paquete tecnológico que ofrece el IMP para el endulzamiento de corrientes gaseosas de hidrocarburos.

4.2. Solubilidad de CO₂ y H₂S en mezclas de disolvente físico + disolvente químico

Otra contribución de este trabajo, relacionada con el proceso de endulzamiento de corrientes de gases contaminados con los gases ácidos, H₂S y CO₂, tiene que ver con la adaptación del modelo de Kent y Eisenberg (1976) para representar los datos experimentales de la solubilidad de los gases ácidos mencionados, en soluciones formadas por un disolvente físico y uno químico. Tal como se mencionó en la sección 4.1, las soluciones acuosas de alcanolaminas se han empleado tradicionalmente para la remoción de los gases ácidos, en el endulzamiento de corrientes gaseosas, especialmente cuando la presión parcial de los gases ácidos es baja. Sin embargo, el empleo de mezclas de un disolvente físico (lo que implica que el proceso de absorción se lleva a cabo sin reacción química) con disolventes químicos (como la monoetanolamina (MEA) y la

dietanolamina (DEA)), ha mostrado ventajas considerables sobre las soluciones acuosas para el endulzamiento de diferentes corrientes de gases, particularmente cuando la presión parcial de los gases ácidos es relativamente alta (Murrieta-Guevara *et al.*, 1989; 1992a; 1992b; 1994).

Mezclas de un disolvente físico con una alcanolamina son de gran interés práctico debido a que incorporan las ventajas combinadas, bien conocidas y documentadas, de la absorción física y química, tales como alta capacidad de absorción hacia los gases ácidos, en intervalos amplios de presión, bajo consumo energético durante la regeneración del disolvente y alta selectividad. Estos hechos soportan el interés por estudiar el equilibrio gas-líquido de gases ácidos en mezclas de disolvente físico + químico con la intención de desarrollar las aplicaciones industriales correspondientes.

Aunque existen aplicaciones industriales de mezclas de disolventes (Deal *et al.*, 1963; Dunn *et al.*, 1964), el trabajo sistemático reportado en la literatura abierta sobre la solubilidad de H₂S y CO₂ en mezclas selectas de disolventes físicos con alcanolaminas, en intervalos amplios de temperatura y concentración, es aún muy limitado.

Esta contribución nace de la necesidad de contar con algún modelo que permita la correlación de la gran cantidad de información experimental generada por el Laboratorio del Área de Investigación en Termofísica (Laboratorio Termodinámica PVT) del IMP, así como la reportada en la literatura abierta, sobre la solubilidad de los gases ácidos mencionados antes, en soluciones formadas por un disolvente físico más uno químico. La información experimental considerada para la implementación del modelo de Kent-Eisenberg incluye datos obtenidos durante los últimos años en el laboratorio ya mencionado. Los sistemas considerados se listan en la Tabla 4.6, en esta tabla se incluyen: los componentes del sistema, el intervalo de presión de los datos correspondientes (kPa), la temperatura (K), y la fuente de los datos. Tal como se observa en esta tabla, se incluyen datos para los dos gases ácidos, disueltos en diferentes combinaciones de un disolvente físico + uno químico, donde el disolvente físico considerado es la N-metil-2-pirrolidona (NMP) o el sulfolano, y el químico es la MEA o la DEA.

En este trabajo se implementaron las modificaciones de Hu y Chakma (1990,a,b) y Li y Shen (1993) al modelo original de Kent-Eisenberg (1976) para correlacionar los datos experimentales de presión parcial de cada gas ácido como función de su concentración en la fase líquida, para los sistemas listados en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Resumen de los sistemas considerados para la implementación del modelo de Kent-Eisenberg para representar la presión parcial del gas ácido en el sistema bajo estudio.

| System | P/kPa | T/K | Ref.* |
|---------------------------------------|----------|---------|-------|
| H ₂ S-sulfolano-15 wt.%MEA | 10-1200 | 303 | 1 |
| H ₂ S-sulfolano-15 wt.%MEA | 10-1400 | 323-373 | 2 |
| H ₂ S-sulfolano-30 wt.%MEA | 5-1350 | 303-373 | 2 |
| H ₂ S-sulfolano-15 wt.%DEA | 20-1250 | 303 | 1 |
| H ₂ S-sulfolano-15 wt.%DEA | 60-1360 | 323-373 | 3 |
| H ₂ S-sulfolano-30 wt.%DEA | 15-1440 | 303-373 | 3 |
| H ₂ S-sulfolano-50 wt.%DEA | 15-1390 | 303-373 | 3 |
| H ₂ S-NMP-15 wt.%MEA | 20-1350 | 298-373 | 4 |
| H ₂ S-NMP-30 wt.%DEA | 20-1300 | 298-373 | 4 |
| CO ₂ -sulfolano-15 wt.%MEA | 60-1900 | 303 | 1 |
| CO ₂ -sulfolano-15 wt.%MEA | 30-2100 | 323-373 | 2 |
| CO ₂ -sulfolano-30 wt.%MEA | 1-2250 | 303-373 | 2 |
| CO ₂ -sulfolano-15 wt.%DEA | 125-2100 | 303 | 1 |
| CO ₂ -sulfolano-15 wt.%DEA | 120-2200 | 323-373 | 5 |
| CO ₂ -sulfolano-30 wt.%DEA | 50-2200 | 303-373 | 5 |
| CO ₂ -sulfolano-50 wt.%DEA | 15-2300 | 303-373 | 3 |
| CO ₂ -NMP-15 wt.%MEA | 30-2200 | 298-373 | 6 |
| CO ₂ -NMP-15 wt.%DEA | 60-1500 | 298-373 | 6 |
| CO ₂ -NMP-30 wt.%DEA | 20-2250 | 298-373 | 6 |

*Fuente de los datos: Murrieta-Guevara *et al.*: 1) 1989, 2) 1993, 3) 1994, 4) 1992a, 5) Rebolledo-Libreros *et al.*, 1991, 6) Murrieta-Guevara *et al.*, 1992b.

A pesar de las simplificaciones del modelo original de Kent y Eisenberg (1976), el cual considera para las constantes de equilibrio aparente, solamente una funcionalidad con temperatura, éste ha sido ampliamente empleado por diferentes investigadores (Hu y Chakma (1990,a,b) y Li y Shen (1993)) para calcular, con éxito, el equilibrio gas-líquido de sistemas formados por un gas ácido, y soluciones acuosas de alcanolaminas, considerando a las constantes de equilibrio, K, como función de la temperatura, la carga del gas ácido y la concentración de la alcanolamina. Una de las razones del empleo del modelo de Kent-Eisenberg es que su uso es relativamente más simple que el que corresponde a métodos más sofisticados y rigurosos que emplean modelos que consideran la no idealidad de la fase líquida (Li y Mather, 1997; Vallée *et al.*, 1999), los que normalmente requieren de parámetros de interacción de dichos modelos, no disponibles de manera directa.

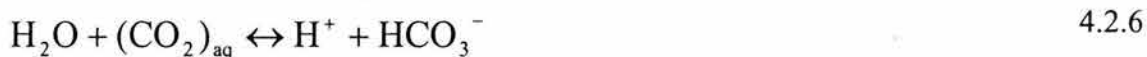
4.2.1 Relaciones del equilibrio físico-químico

Uno de los esfuerzos exitosos para correlacionar el comportamiento del equilibrio gas-líquido de sistemas formados por agua + alcanolamina + gas ácido, ha sido basado en cálculos del equilibrio involucrando las reacciones químicas que tienen lugar en este tipo de sistemas. Para los sistemas formados por los gases ácidos considerados, en soluciones acuosas de la alcanolamina primaria (MEA), y la secundaria (DEA), se supone que ocurren las reacciones generalmente aceptadas (Maddox *et al.*, 1987):

Para el H₂S:



Para el CO₂:



donde: RR'NH, representa a la alcanolamina, con R = C₂H₄OH y R' = H para la MEA y R = R' = C₂H₄OH para la DEA.

La química del H₂S en soluciones acuosas es directa. Dado que el H₂S es un ácido Brönsted donador de protones, la reacción representada por la ecuación 4.2.1 es una reacción clásica de transferencia de protón, y consecuentemente es extremadamente rápida que puede ser considerada una reacción instantánea.

La química del CO₂ en solución acuosa es más compleja que la correspondiente al H₂S. Dado que el CO₂ es un ácido tipo Lewis aceptor de electrones, se sabe que la neutralización del CO₂ en solución acuosa toma lugar a través de dos mecanismos paralelos que corresponden a: la formación directa del ión bicarbonato HCO₃⁻ por la reacción del CO₂ con el ión hidroxilo OH⁻, y la reacción del CO₂ con el agua, seguida por una disociación del ácido carbónico. La reacción expresada en la ecuación 4.2.5 ocurre solamente con alcanolaminas primarias o secundarias, las cuales son factibles de formar el ión carbamato.

Los antecedentes que refuerzan la idea de emplear las reacciones ya anotadas incluyen los trabajos de Batt et al. (1980), quienes desarrollaron un estudio sobre las reacciones entre el H₂S y el CO₂ con MEA anhidra, estos autores concluyeron que no era necesaria la presencia del agua para llevarse a cabo las reacciones H₂S-MEA y CO₂-MEA y confirmaron que las reacciones 4.2.1, 4.2.3 y 4.2.5 se llevan a cabo sin la presencia del agua; por otro lado, Sada et al. (1985) llevaron a cabo un estudio sobre la cinética de la reacción del CO₂ con MEA y DEA, mezclados individualmente con metanol, etanol y 2-propanol, del cual concluyeron que las ecuaciones 4.2.1 a 4.2.5 son adecuadas para describir el equilibrio de los sistemas mencionados. Por lo anterior, en este trabajo se emplean las ecuaciones 4.2.1 a 4.2.5 para representar el equilibrio químico entre el H₂S y el CO₂ en mezclas binarias de sulfolano y NMP con MEA o DEA.

Las ecuaciones empleadas para representar el equilibrio físico gas-líquido son las siguientes:

Para el H₂S:

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{Hk_{\text{H}_2\text{S}}} \quad 4.2.9$$

Para el CO₂:

$$[\text{CO}_2] = \frac{P_{\text{CO}_2}}{Hk_{\text{CO}_2}} \quad 4.2.10$$

Donde Hk es una constante relacionada a la solubilidad física del gas ácido, [H₂S] o [CO₂], en las mezclas de disolventes consideradas, y a la presión parcial correspondiente.

Dado que el diseño del proceso correspondiente requiere del conocimiento de la presión parcial del gas ácido, como función de su carga (α) en la mezcla de disolventes, considerando el esquema de ecuaciones mostrado antes, se tiene que resolver el sistema de 5 ecuaciones independientes para cada uno de los solutos, H₂S y CO₂, para obtener ya sea p o α . De modo que, las ecuaciones que relacionan el equilibrio químico, el equilibrio físico, y los balances de masa y carga se emplean para relacionar p con α a una temperatura y concentración de la mezcla de disolventes dada, a través de una relación simple (Hu y Chakma, 1990a,b).

Para el H₂S la ecuación toma la siguiente forma:

$$Kp[(\alpha H_k M - p)/H_k] + H_k [(\alpha H_k M - p)/H_k]^2 = Kmp \quad 4.2.11$$

y para el CO₂:

$$[(\alpha M - p)/H_k]^2 (4Kp + H_k) = m^2 Kp \quad 4.2.12$$

donde K es la constante de equilibrio químico para la reacción entre un gas ácido y la alcanolamina seleccionada, m es la composición de la mezcla disolvente en términos de la molalidad de la alcanolamina, p es la presión parcial del gas ácido en la fase vapor; α es la carga total de gas ácido, i.e. el gas disuelto física y químicamente en la fase líquida, expresada como la relación molar entre el gas ácido y la alcanolamina presente en la mezcla disolvente.

4.2.2 Método de cálculo/correlación

El procedimiento desarrollado en este trabajo para la correlación de los datos experimentales de cada gas ácido es como sigue: se seleccionaron mezclas de sulfolano con MEA (15 %masa) y DEA (30 %masa) para obtener las constantes de equilibrio químico, correspondientes como función de la temperatura. También se consideraron mezclas de sulfolano con DEA, a diferentes concentraciones, para derivar valores de K como función de la temperatura y la concentración de la alcanolamina en la mezcla disolvente. Estas constantes, junto con la solubilidad física correspondiente, se emplearon para calcular la solubilidad del H₂S y el CO₂ en mezclas de los mismos disolventes, pero a concentraciones diferentes, y en mezclas de NMP con MEA y DEA, sistemas que no habían sido considerados durante la correlación.

Con el esquema de correlación mencionado, los valores calculados concuerdan bastante bien con los valores experimentales de presión parcial de los gases ácidos, para los intervalos de concentración, presión y temperatura estudiados, de modo que se puede

afirmar que se reproducen las principales características del comportamiento experimental observado.

Para obtener los resultados que más adelante se muestran, se tomaron en cuenta algunas consideraciones. Se debe mencionar que las variables intermedias m , H_k y K , que aparecen en las ecuaciones 4.2.11 y 4.2.12 se determinaron a temperatura constante, de la siguiente manera: m , dada en moles de alcanolamina/kg de mezcla disolvente, se calculó directamente de las masas conocidas de cada disolvente y de sus correspondientes masas molares relativas; H_k , dada en kPa/(mol de gas ácido/mol de disolvente físico por kg de mezcla disolvente), se obtuvo de los datos experimentales de solubilidad de cada gas ácido en el disolvente físico puro correspondiente, i.e. p vs. α_1 (mol de gas ácido/mol de disolvente físico) (Murrieta-Guevara *et al.*, 1988) y su normalización con respecto a la concentración del disolvente físico en un kilogramo de la mezcla de disolventes físico + químico.

4.2.3 Resultados de la correlación de la solubilidad del CO₂ y H₂S en mezclas de disolvente físico + químico

Los valores de H_k derivados experimentalmente fueron correlacionados como función de la temperatura (K) en el intervalo (298 -373) K, y el contenido de la alcanolamina en % masa (wt), para el intervalo (0 - 50) %masa empleando la siguiente ecuación:

$$H_k = \exp\left[(A_1 + A_2 wt + A_3 wt^2) + (B_1 + B_2 wt + B_3 wt^2)/T\right] \quad 4.2.13$$

Empleando la ecuación 4.2.13, se llevó a cabo un proceso de optimización para obtener los mejores valores de los coeficientes A_i y B_i , para lo que se empleó la técnica de mínimos cuadrados junto con el método de Gauss-Newton. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.7 junto con la desviación cuadrática media (dcm) del ajuste, la cual se evaluó como el promedio de las sumas de diferencias, entre valores experimentales y calculados. Para mostrar la calidad de la correlación de los valores de H_k , en la Tabla 4.8 se incluye una comparación entre valores derivados directamente de los datos de solubilidad y los calculados con la ecuación 3.2.13 empleando los valores de los coeficientes dados en la Tabla 4.7. Para propósitos de la comparación se han seleccionado para cada sistema los valores mínimo y máximo de las desviaciones. Como puede observarse de esta comparación, la ecuación 4.2.13 reproduce adecuadamente los valores "experimentales" de H_k en los intervalos ya especificados.

La idea de haber incluido también la funcionalidad con la concentración de alcanolamina en la ecuación 4.2.13 permite tener una mejor interpolación de los valores de H_k en los intervalos mencionados. De hecho, esta funcionalidad se aprovecha también para ajustar la constante de equilibrio químico correspondiente, tal como se

describe más adelante. Esta idea no es nueva, en 1993 Li y Shen reportaron un trabajo de revisión que reporta mejoras en relación a trabajos similares anteriores que llevaban a cabo la correlación de la solubilidad de gases ácidos en soluciones acuosas de alcanolaminas, su contribución incluyó la representación de las constantes de equilibrio, de las diferentes reacciones que se llevan a cabo en este tipo de sistemas, como función de la temperatura, la carga de gas ácido, y la concentración de la alcanolamina empleando una modificación al modelo de Kent y Eisenberg (1976). De ahí que, en este trabajo se haya adaptado un esquema similar para las expresiones de las constantes de equilibrio aparente que involucran a la MEA y la DEA, como función de la temperatura y la concentración de la alcanolamina, en un intervalo amplio de carga del gas ácido, tal como se explica a detalle en una sección posterior.

Tabla 4.7. Valores de los coeficientes de la ecuación 4.2.13 que permiten calcular H_k en el intervalo de temperatura (298-373) K.

| Sistema | H ₂ S-sulfolano | H ₂ S-NMP | CO ₂ -sulfolano | CO ₂ -NMP |
|---------------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|
| A ₁ | 12.1164 | 12.0742 | 12.35915 | 12.60769 |
| A ₂ x10 ² | 0.905 | 0.902 | 0.90303 | 0.90146 |
| A ₃ x10 ⁴ | 0.9545 | 0.9509 | 0.9585 | 0.9610 |
| B ₁ | -2090.31 | -2400.25 | -1625.272 | -1862.674 |
| B ₂ x10 ² | -1.00 | 0.46 | -0.18784 | 0.40758 |
| B ₃ x10 ³ | 0.18 | 0.23 | 0.02667 | -0.07152 |
| dcm | 8.0 | 0.7 | 35.7 | 6.4 |

dcm/ kPa/(mol de gas ácido/kg de mezcla disolvente).

Tabla 4.8. Comparación de valores calculados (Ec. 4.2.13 y coeficientes de la Tabla 4.7) y los derivados experimentalmente H_k (kPa/(mol de gas ácido/mol de disolvente físico por kg de mezcla disolvente)).

| Sistema | T/K | H _k ^{cal} | H _k ^{exp} | Error Relativo % |
|----------------------------|--------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|
| H ₂ S-sulfolano | 303.15 | 369 | 356.2 | 3.6 |
| | 373.15 | 1347 | 1345.5 | 0.1 |
| H ₂ S-NMP | 323.15 | 122 | 122.0 | 0 |
| | 373.15 | 330 | 331.2 | 0.4 |
| CO ₂ -sulfolano | 323.15 | 3043 | 3105.2 | 2.0 |
| | 373.15 | 3500 | 3507.3 | 0.2 |
| CO ₂ -NMP | 323.15 | 1097 | 1096.3 | 0.1 |
| | 373.15 | 2375 | 2385.2 | 0.4 |

$$\text{Error relativo (\%)} = 100((H_k^{\text{exp}} - H_k^{\text{cal}})/H_k^{\text{exp}})$$

4.2.3.1 K como función de la temperatura

De los datos experimentales de solubilidad de los gases ácidos H₂S y CO₂ en los sistemas de sulfolano + MEA (15 %masa) (Murrieta-Guevara *et al.*, 1989; 1993) y sulfolano + DEA (30 %masa) (Murrieta-Guevara *et al.*, 1993; Rebolledo-Libreros *et al.*, 1991), en el intervalo de temperatura (303-373) K, se obtuvieron los valores de la constante de equilibrio químico K, empleando las ecuaciones 4.2.11 y 4.2.12, suponiendo una funcionalidad tipo Arrhenius con la temperatura, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K = \exp(A + B/T) \quad 4.2.14$$

donde los parámetros A y B se obtuvieron empleando la técnica de mínimos cuadrados junto con el método de Gauss-Newton, aplicando la siguiente función objetivo, F:

$$F = \min \sum_i^n \left(\alpha_i^{\text{exp}} - \alpha_i^{\text{cal}} \right)^2, \quad 4.2.15$$

donde α_i^{exp} es el valor experimental de la carga del gas ácido, α_i^{cal} es el valor calculado correspondiente empleando el valor optimizado de K en el valor correspondiente de la presión parcial p .

La Tabla 4.9 contiene valores de los parámetros A y B de la ecuación 4.2.14 para los sistemas con H₂S y el CO₂ en las dos mezclas de disolventes mencionadas antes, junto con la desviación cuadrática media (dcm) obtenida del ajuste.

Tabla 4.9. Valores de los coeficientes de la ecuación 4.2.14 para las K como función de la temperatura en el intervalo (303-373) K.

| Sistema | A | B | dcm |
|---|---------|---------|--------|
| H ₂ S-sulfolano- MEA 15 wt.% | -16.281 | 6116.93 | 0.2392 |
| H ₂ S-sulfolano- DEA 30 wt.% | -13.311 | 5042.80 | 0.2512 |
| CO ₂ -sulfolano- MEA 15 wt.% | -3.447 | 1999.16 | 0.0250 |
| CO ₂ -sulfolano- DEA 30 wt.% | -19.736 | 7299.43 | 0.0255 |

dcm / (mol of acid gas/mol of amine).

La Tabla 4.10 muestra una comparación entre valores experimentales y calculados de α a diferentes presiones, junto con el error relativo en % para cada uno de los cuatro sistemas ternarios para los que se llevó a cabo la correlación en el intervalo de temperatura considerado en el estudio. La comparación muestra que existe una buena concordancia entre los valores experimentales y calculados de esta cantidad. Por otro lado, en la Figura 4.7 se muestra una comparación gráfica entre valores experimentales y calculados de la solubilidad del CO₂ en la mezcla sulfolano + DEA (30%masa) a las temperaturas de 303, 323, y 373.15 K, en un intervalo amplio de presión (hasta alrededor de 2300 kPa). La reproducibilidad de los valores experimentales mostrados en esta figura es bastante buena, tal como se puede notar por el valor de 6% como desviación máxima para este juego de datos.

Tabla 4.10. Comparación de valores experimentales y calculados de α /(mol de gas ácido/mol de alcanolamina).

| Sistema | T/K | p/kPa | α^{cal} | α^{exp} | Error Relativo (%) |
|--|--------|--------|----------------|----------------|--------------------|
| H ₂ S+sulfolano+ 15 wt.% MEA | 303.15 | 715.0 | 2.330 | 2.423 | 3.9 |
| | 373.15 | 1091.9 | 1.102 | 1.168 | 5.7 |
| H ₂ S +sulfolano+ 30 wt.% DEA | 323.15 | 883.5 | 1.658 | 1.651 | 0.5 |
| | 373.15 | 883.4 | 0.782 | 0.802 | 2.6 |
| CO ₂ +sulfolano+15 wt.% MEA | 303.15 | 1459.6 | 0.962 | 0.931 | 3.4 |
| | 323.15 | 449.2 | 0.587 | 0.581 | 1.0 |
| CO ₂ +sulfolano+30 wt.% DEA | 303.15 | 1866.2 | 0.918 | 0.949 | 3.3 |
| | 323.15 | 55.1 | 0.408 | 0.421 | 3.2 |

$$\text{Error relativo (\%)} = 100((Hk^{exp}-Hk^{cal})/Hk^{exp})$$

Con el fin de probar la calidad del método implementado en este trabajo, se hicieron cálculos de la presión parcial del gas ácido en el intervalo de valores experimentales de α , esto es, se llevó a cabo el proceso inverso al cálculo descrito anteriormente. Los resultados obtenidos fueron también bastante aceptables. Para el mismo sistema mostrado en la Figura 4.7, a 303.15 K, temperatura a la cual se observaron los errores más grandes, los errores relativos en % para la presión calculada fueron: 22.2 % para $\alpha = 0.587$, 8.5 % para $\alpha = 1.041$, y el error mínimo de 1.6 % se observó para $\alpha = 0.751$.

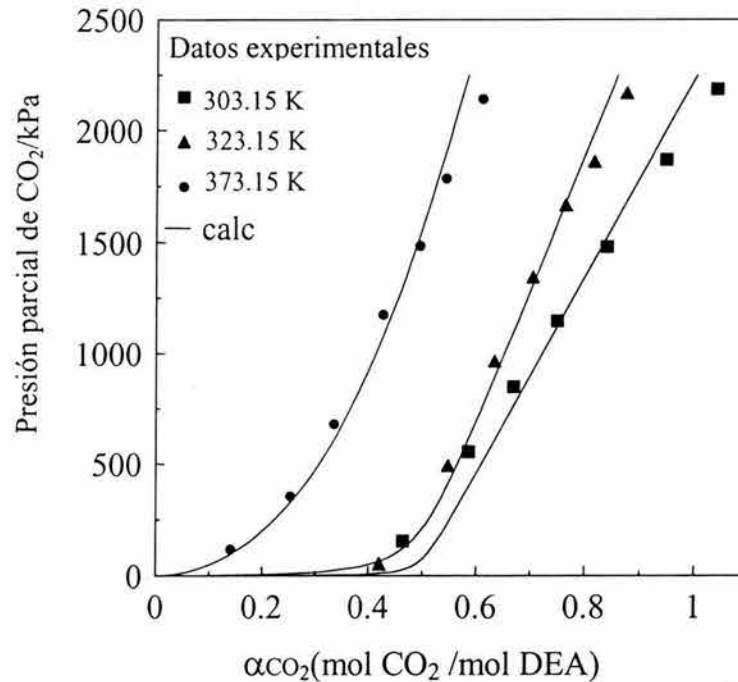


Figura 4.7. Comparación de datos experimentales y calculados de la solubilidad del CO₂ en la mezcla de disolventes sulfolano + DEA (30 % masa), a diferentes temperaturas, empleando K como función de la temperatura.

4.2.3.2. K como función de la temperatura (T) y la concentración de alcanolamina (m)

La cantidad relativamente grande de la información experimental disponible para la solubilidad de los gases ácidos ya mencionados, en mezclas de disolvente físico + químico a diferentes temperaturas y concentraciones (ver la Tabla 4.6) nos motivó a explorar otras dependencias de la funcionalidad de la constante de equilibrio K , incluyendo la reportada por Hu y Chakma (1990a,b). Se encontró que los valores de A y B de la ecuación 4.2.14 eran también función de la concentración de la mezcla de disolventes, expresada en términos de la molaridad de la alcanolamina presente en la mezcla, dando lugar a una relación empírica capaz de reproducir el comportamiento experimental observado. De modo que, la funcionalidad de K con respecto a la temperatura y la concentración de la alcanolamina fue evaluada, para el intervalo de valores de carga de gas ácido experimentales, empleando una ecuación que incluye estas dos variables. De esta manera, el modelo propuesto para $K(T,m)$ tiene la forma siguiente:

$$K = \exp[(A_1 + A_2 m + A_3 m^2) + (B_1 + B_2 m + B_3 m^2)/T]. \quad 4.2.16$$

En esta ecuación, A_i y B_i son parámetros ajustables que se obtienen al realizar una optimización empleando la función objetivo expresada por la ecuación 4.2.15, con todos los datos experimentales de p vs α , para lo que se emplea el método de Gauss-Newton. Los sistemas seleccionados para llevar a cabo el ajuste de los parámetros de la ecuación 4.2.16 fueron los formados por sulfolano + DEA, en el intervalo de temperaturas de (303 a 373) K, y a tres valores de concentración diferentes (15, 30 y 50 %masa de DEA). Los valores de A_i y B_i obtenidos de este ajuste se dan en la Tabla 4.11, junto con los valores correspondientes de desviación cuadrática media.

Tabla 4.11. Valores de A_i y B_i (Ec. 3.2.16) para las K como función de la temperatura y la concentración de alcanolamina.

| Sistema | H ₂ S+sulfolano+DEA | CO ₂ +sulfolano+DEA |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| A ₁ | -31.2384 | -2.712 |
| A ₂ | 8.7599 | -10.829 |
| A ₃ | -0.86811 | 1.7041 |
| B ₁ | 9960.32 | -89.949 |
| B ₂ | -2413.54 | 4524.60 |
| B ₃ | 241.88 | -678.106 |
| dcm | 0.3166 | 0.0284 |

dcm/ (mol de gas ácido/mol de alcanolamina).

La Tabla 4.12 contiene los valores experimentales y calculados de la solubilidad del H₂S y el CO₂ en mezclas de sulfolano + DEA, en el intervalo de temperatura y concentración considerados, junto con el error relativo en %. La comparación entre los resultados del cálculo empleando el modelo y los datos experimentales de solubilidad del H₂S y el CO₂ en la mezcla disolvente sulfolano + DEA a 15, 30 y 50 %masa, a 323.15 K se presentan en la Figura 4.8. La comparación de los datos experimentales y los obtenidos del cálculo resulta satisfactoria, obteniendo diferencias por abajo del 5%.

Para probar las bondades del modelo desarrollado e implementado en este trabajo, se calcularon valores de la presión parcial del H₂S empleando la funcionalidad propuesta para $K(T,m)$. Para el sistema H₂S en sulfolano-DEA (15, 30 y 50 %masa), a 323.15 K, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 3.8. Los errores relativos obtenidos son: 16.9 % para $\alpha = 0.5471$ y 25.8 % para $\alpha = 1.5135$ para la mezcla con 15 %masa de DEA, y 5.7 % para $\alpha = 1.0834$ y 0.2 % para $\alpha = 3.8204$ para la mezcla con 50 %masa de DEA. Los resultados mostrados en esta figura muestran que la versión del modelo implementado en este trabajo reproduce p o α con una precisión aceptable.

Tabla 4.12. Comparación de valores experimentales y calculados de α /(mol de gas ácido/ mol de alcanolamina).

| Sistema | T/K | p/kPa | α^{cal} | α^{exp} | Error relativo % |
|--|--------|--------|----------------|----------------|------------------|
| H ₂ S-sulfolano-15 % masa DEA | 303.15 | 144.5 | 1.347 | 1.309 | 2.8 |
| | 323.15 | 1082.7 | 3.180 | 3.041 | 4.6 |
| H ₂ S-sulfolano-30 % masa DEA | 323.15 | 612.9 | 1.389 | 1.359 | 2.2 |
| | 373.15 | 883.4 | 0.782 | 0.802 | 2.6 |
| H ₂ S-sulfolano-50 % masa DEA | 303.15 | 533.6 | 1.241 | 1.262 | 1.7 |
| | 373.15 | 885.7 | 0.654 | 0.672 | 2.7 |
| CO ₂ -sulfolano-15 % masa DEA | 303.15 | 1788.2 | 1.471 | 1.514 | 2.8 |
| | 323.15 | 699.7 | 0.712 | 0.733 | 2.9 |
| CO ₂ -sulfolano-30 % masa DEA | 303.15 | 1146.4 | 0.756 | 0.751 | 0.7 |
| | 373.15 | 1484.6 | 0.489 | 0.495 | 1.4 |
| CO ₂ -sulfolano-50 % masa DEA | 323.15 | 665.4 | 0.535 | 0.520 | 2.8 |
| | 373.15 | 1597.7 | 0.466 | 0.463 | 0.8 |

$$\text{Error relativo (\%)} = 100((\alpha^{exp} - \alpha^{cal}) / \alpha^{exp})$$

Los valores de K obtenidos con ambas funcionalidades, esto es, como función de la temperatura y como función tanto de la temperatura como de la concentración de la alcanolamina, se emplearon junto con las ecuaciones 4.2.11 y 4.2.12, para calcular, empleando el método de Newton-Raphson, las relaciones molares de H₂S y CO₂ para otros sistemas no incluidos en ninguno de los procedimientos de correlación mencionados antes. La Figura 4.9 muestra estos resultados para la solubilidad del H₂S en una mezcla de NMP con MEA (15 %masa) a 298.15, 323.15 y 373.15 K, en un intervalo amplio de presión, calculada con valores de K derivados con los dos métodos descritos antes. Es evidente, de la observación de la comparación de valores experimentales y calculados, que ambos grupos de valores de K arrojan resultados de la solubilidad del H₂S en la mezcla disolvente, con una concordancia aceptable con respecto a los valores experimentales disponibles, con una desviación promedio menor al 10%. Resultados similares se obtienen para el caso donde el soluto es el CO₂ (ver la Tabla 4.9).

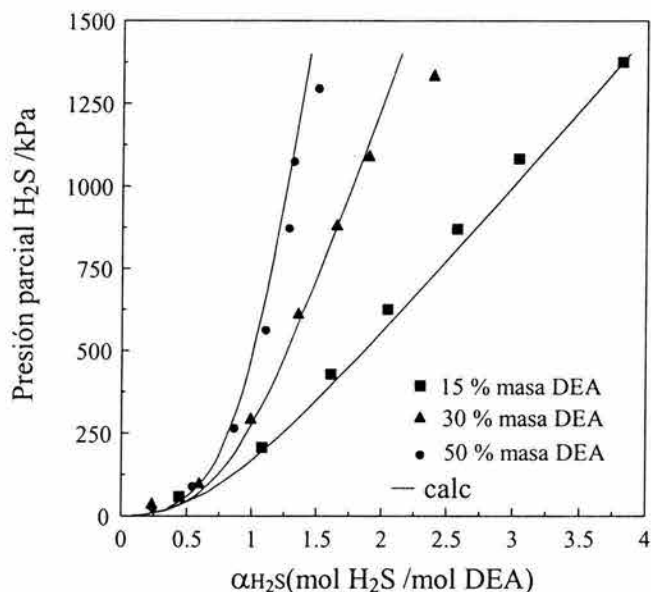


Figura 4.8. Comparación de valores de la solubilidad, experimental (símbolos) y calculada (línea continua), del H₂S en la mezcla sulfolano+DEA (15, 30 y 50 %masa), a 323.15 K, empleando K como función de la temperatura y la concentración de la alcanolamina.

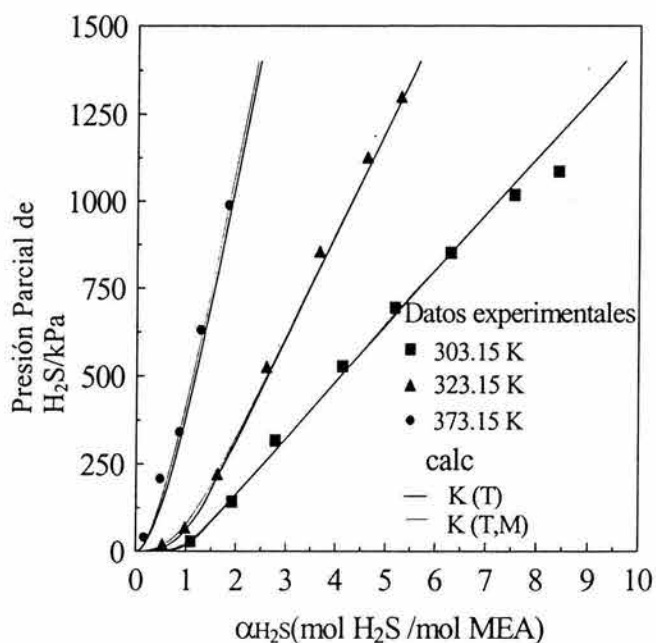


Figura 4.9. Comparación de valores experimentales y calculados de la solubilidad del H₂S en soluciones de NMP+MEA (15 % masa), a diferentes temperaturas.

Con base en todo lo mostrado en esta sección se puede afirmar que, la versión del modelo de Kent-Eisenberg adaptado en este trabajo para representar cuantitativamente el

comportamiento experimental de la presión parcial de los gases ácidos H₂S y CO₂ en mezclas de un disolvente químico y uno físico rescata las principales características fenomenológicas de este comportamiento. La concordancia entre las predicciones obtenidas con el modelo y los datos experimentales es bastante bueno, independientemente de la funcionalidad que se considere para la K, esto es, como función de la temperatura o como función tanto de temperatura como concentración de la alcanolamina.

Es importante mencionar también que, las reacciones químicas entre una alcanolamina dada y los dos gases ácidos considerados en este trabajo son independientes del disolvente físico presente en la mezcla de disolventes. De ahí que, el modelo propuesto puede emplearse para calcular valores de la solubilidad de los gases ácidos, incluyendo predicciones, para cualquier disolvente físico mezclado con MEA o DEA, en un intervalo relativamente amplio de temperatura, concentración de alcanolamina, y carga del gas ácido.

Los resultados incluidos en esta sección forman parte de un artículo ya publicado (Murrieta-Guevara et al., 2000).

Los resultados obtenidos en este trabajo, incluidos en las dos secciones de este capítulo, junto con los de algunos otros autores, muestran claramente que las versiones modificadas o extendidas del modelo original de Kent y Eisenberg (1976) reproducen satisfactoriamente el comportamiento experimental observado de la solubilidad de gases ácidos en soluciones acuosas y no acuosas de alcanolaminas, incluyendo la funcionalidad con temperatura y/o concentración de alcanolamina(s).

Trabajo futuro relacionado con esta contribución corresponde a la implementación de la misma metodología, o alguna alterna, para representar este tipo de información para sistemas que actualmente se encuentra bajo estudio experimental en el Laboratorio del Área de Investigación en Termofísica (Laboratorio Termodinámica PVT) del IMP.

REFERENCIAS

- Autsgen, D.M., Rochelle, G. T., y Chen, C.C., 1991. Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. Representation of H₂S y CO₂ solubility in aqueous MDEA y CO₂ solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA.
- Barth, D., Tondre, C., Lappai, G., y Delpuech, J.-J., 1981. Kinetic study of carbon dioxide reaction with tertiary amines in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 85: 3660-3667.
- Batt, W.T., Maddox, R.N., Mains, G.J., Rahman, M., y Vaz, R.N., 1980. Chemical y engineering fundamentals of ethanolamine sweetening, *Proc. Gas Cond. Conf. G*: 1-17.

Bosch, H., Versteeg, G.F., y van Swaaij, W.P.M., 1989. Gas-liquid mass transfer with parallel reversible reactions-III. Absorption of CO₂ into solutions of blends of amines. *Chem. Eng. Sci.*, 44: 2745-2750.

Byrne, G.D. y Hall, C.A., 1978. Numerical solution of systems of nonlinear algebraic equations. Academic Press, New York.

Carson, J.K., Marsh, K.N., y Mather, A.E., 2000. Enthalpy of solution of carbon dioxide in (water + monoethanolamine, or diethanolamine, or N-methyldiethanoamine) and (water + monoethanolamine + N-methyldiethanoamine) at T = 298.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 32: 1285-1296.

Deal, C.H., Dunn, C.L., Hill, E.S., Papadopoulos, M.N., y Zarker, K.E. 1963. Sulfinol-A new process for gas purification, *6Th World Petroleum Congress*, Franckfurt, Germany, Section IV, Paper 32.

Dunn, C.L., Freitas, E.R., Goodenbour, J.W., Henderson, H.T., y Papadopoulos, M.N., 1964. New pilot data on sulfinol process. *Hydrocarbon Process. Pet. Ref.* 43, 150-154.

England, C., 1986. Gas solubilities in physical solvents. *Chem. Eng. Magazine Article*, 93: 63.

Fatai, D.O., y Meisen, A., 1994. Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of alkanolamines. *J. Chem. Eng. Data*, 39: 548-552.

Fleming, K.B., Spears, M.L., y Bullin, J.A., 1988. Design alternatives for sweetening LPG's and liquid hydrocarbons with amines. *Soc. Pet. Eng., Paper 18231*: 521-527.

Glasscock, D.A., Critchfield, J.E. y Rochelle, G.T., 1991. CO₂ absorption/desorption in mixtures of methyldiethanolamine with monoethanolamine and diethanolamine. *Chemical Engineering Science*, 46:2829-2845.

Haji-Sulaiman, M.Z., Aroua, M.K., y Benamor, A., 1998. Analysis of equilibrium data of CO₂ in aqueous solutions of diethanolamine (DEA), methyldiethanolamine (MDEA) and their mixtures using the modified Kent-Eisenberg model. *Trans. I. Chem. E.*, 76: 961-968.

Holmes, J.W., Spears, M.L., y Bullin, J.A., 1984. Sweetening LPG's with amines. *Chem. Eng. Progress*, May: 47-50.

Hu, W. y Chakma, A., 1990a. Modelling of equilibrium solubility of CO₂ and H₂S in aqueous amino methyl propanol (AMP) solutions. *Chem. Eng. Commun.*, 94: 53-61.

Hu, W., y Chakma, A., 1990b. Modelling of equilibrium solubility of CO₂ and H₂S in aqueous diglycolamine (DGA) solutions. *Can. J. Chem. Eng.*, 68: 523-525.

Kent, R.L. y Eisenberg, B., 1976. Better data for amine treating. *Hydrocarbon Processing*, 55: 87-90.

Lawson, J.D., y Garst, A.W., 1976. Gas sweetening data: equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous monoethanolamine and aqueous diethanolamine solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 21: 20-30.

Li, Y.G., y Mather, A.E., 1997. Correlation and prediction of the solubility of CO₂ and H₂S in aqueous solutions of methyldiethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 2760-2765.

Li, M.H., y Shen, K.P., 1993. Calculation of equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine. *Fluid Phase Equilibria*, 85: 129-140.

Maddox, R.N., Diers, J., Bhairi, A.M., Thomas-Cooper, P.A., y Elizondo, E.M., 1987. Correlation of acid gas-ethanolamine equilibrium using ionic concentrations. *Plant/Operations Progress*, 6: 112-117.

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

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, E., y Trejo, A., 1989. Gas solubilities of carbon dioxide and hydrogen sulfide in sulfolane and its mixtures with alkanolamines. *Fluid Phase Equilibria*. 53: 1-6.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, E., y Trejo, A., 1992a. Solubility of carbon dioxide in binary mixtures of N-Methylpyrrolidone with alkanolamines", *J. Chem. Eng. Data*, 37: 4-7.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, E., y Trejo, A., 1992b. Solubility of hydrogen sulfide in mixtures of N-Methylpyrrolidone with alkanolamines", *Fluid Phase Equilibria*, 72: 167-174.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, E., y Trejo, A., 1993. Gas solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in mixtures of sulfolane with monoethanolamine. *Fluid Phase Equilibria*, 86: 225-231.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, E., y Trejo, A., 1994. Gas solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in mixtures of sulfolane with diethanolamine at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 95: 163-174.

Murrieta, G.F., Bernal, G.M., Cabrales, T.A., Rebolledo, L.M.E., Romero, M.A., Trejo, A. y Valtierra, R.V.H. 1996. Informe Técnico EOA-7320/1 Determinación de la solubilidad de CO₂ y H₂S en mezclas acuosas de metildietanolamina y dietanolamina. Octubre 95/Junio 96.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M.E., Romero-Martínez, A., y Trejo, A., 2000. Gas-liquid equilibrium of H₂S and CO₂ in binary mixtures of monoethanolamine and diethanolamine with physical solvents. *Latin American Applied Research*, 30: 33-39.

Nielsen, R.B., Rogers, J., y Bullin, J.A., 1997. Treat LPGs with amines. *Hydrocarbon Processing*, September: 49-59.

Park, S.H., Lee, K.B., Hyun, J.C., y Kim, S.H., 2002. Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in aqueous alkanolamine and mixed alkanolamine solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41: 1658-1665.

Rebolledo-Libreros, E., Murrieta-Guevara, F., y Trejo, A., 1991. Solubilidad del CO₂ en N-methylpyrrolidone, sulfolano y sus mezclas con dietanolamina. *Rev. Inst. Mex. Pet.*, 23: 80-85.

Sada E., H., Kumazawa, Z., Han, Q., y Matsuyama, H., 1985. Chemical kinetics of the reaction of carbon dioxide with ethanolamines in nonaqueous solvents. *AIChE J.*, 31: 1297-1303.

Shell. 2000. Processes 2000, Sulfinol (Shell Global Solutions). *Hydrocarbon Processing*, April: 90.

Vallée, G., Mougin, P., Jullian, S., y Fürst, W., 1999. Representation of CO₂ and H₂S absorption by aqueous solutions of diethanolamine using an electrolyte equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38: 3473-3480.

Zhang, X., Zhang, C-F, y Liu, Y., 2002. Kinetics of absorption of CO₂ into aqueous solution of MDEA blended with DEA. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41: 1135-1141.

CAPÍTULO 5. PROPIEDADES TERMOFÍSICAS: CORRELACIÓN, ESTIMACIÓN Y/O PREDICCIÓN

Entre los objetivos de este trabajo se incluyó llevar a cabo contribuciones relacionadas con la correlación de propiedades termofísicas de sistemas de interés para la industria petrolera, luego entonces, se desarrollaron actividades que permitieron realizar trabajo original sobre las siguientes propiedades termofísicas: volumen molar de exceso de sistemas multicomponentes y la tensión superficial de sustancias puras.

5.1. Volumen molar de exceso de sistemas multicomponentes

En el diseño de equipos para procesos de separación, una propiedad que debe ser conocida es la densidad. Esta propiedad es de gran importancia en el balance de materia de las corrientes de un proceso, y también en la derivación de otras propiedades como la tensión superficial (Ramírez-Verduzco, 2001). La contribución realizada en este trabajo tiene que ver con la correlación de datos experimentales de volumen molar de exceso empleando la ecuación polinomial de Redlich-Kister (Prausnitz et al., 1999). El volumen molar de exceso fue derivado a partir de datos experimentales de densidad para diferentes mezclas.

Debe mencionarse aquí también que existe un método experimental, por dilatometría, que permite obtener directamente el cambio en el volumen de un sistema líquido, en presencia o ausencia de una reacción química, en cuyo caso se podría establecer el cambio en el volumen del sistema como función exclusiva del proceso de mezclado o de la reacción que se lleve a cabo entre los componentes del sistema bajo estudio a una temperatura específica (Kornblatt et al., 1998). No obstante, la técnica experimental más empleada para obtener valores de densidad es la basada en el tubo vibrante.

Por otro lado, por definición, una propiedad de exceso corresponde a la diferencia entre el valor de la propiedad, mostrado por un sistema real y aquel mostrado por el sistema bajo condiciones de una solución ideal, a las mismas condiciones de temperatura, presión y composición de la muestra original (Prausnitz et al., 1999, van Ness y Abbott., 1982). La definición de una propiedad de exceso se puede visualizar de mejor manera observando la ecuación 5.1.1, la cual muestra el caso del volumen de exceso, propiedad para la cual se muestran resultados de su correlación en este capítulo. Dada la definición anterior, como es de esperarse, es posible observar un valor positivo o negativo de esta propiedad, lo cual es función de la naturaleza química de las sustancias que componen el sistema bajo estudio. En cualquier caso, el valor de una propiedad de exceso llega a 0 en los extremos de concentración, esto es, cuando se aproxima a la concentración de los componentes puros. En general, una propiedad de exceso permite visualizar efectos del mezclado de sustancias, que de manera directa es imposible notar.

Del análisis de los valores de volumen molar de exceso de un sistema binario dado, Vyas y Nautiyal (2002) mencionan que la manifestación de valores negativos del

volumen molar de exceso de un sistema dado están relacionados a interacciones intermoleculares fuertes entre los componentes del sistema bajo estudio. Estos autores mencionan también que el volumen molar de exceso es una cantidad termodinámica de primer orden, y es sensible a cambios de estructura, i.e. orden o aleatoriedad, durante el proceso de mezclado. De modo que los procesos de creación o destrucción del orden molecular en las soluciones puede también ser descrito a través de la determinación experimental del volumen molar de exceso. Costas y Patterson (1987) observaron que los valores positivos del volumen molar de exceso podrían estar asociados con la formación de estructura u orden en la solución mientras que, los valores negativos de esta propiedad deberían ser tomados como una consecuencia de la destrucción del orden molecular en la solución durante el proceso de mezclado (Battacharya y Patterson, 1980).

Tomando en cuenta lo anterior, la cantidad que se deriva de mediciones isotérmicas de la densidad de mezclas es el volumen molar de exceso, el cual, da una idea de lo que ocurre a nivel molecular al llevar a cabo un mezclado de un sistema bajo estudio dado. El volumen molar de exceso de una mezcla multicomponente se calcula empleando la ecuación siguiente:

$$V^E = V_m - \sum x_i V_i^0 \quad 5.1.1$$

En la ecuación anterior, V^E es el volumen molar de exceso, V_m es el volumen molar de la mezcla, x_i es la fracción molar del componente i en la mezcla y V_i^0 es el volumen molar del componente puro i .

El volumen molar de la mezcla se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$V_m = \frac{\sum x_i M_i}{\rho_m} \quad 5.1.2$$

donde M_i es la masa molecular relativa de cada componente y ρ_m es la densidad de la mezcla medida experimentalmente.

Por otro lado, el volumen molar de los componentes puros puede relacionarse con la densidad y la masa molecular relativa de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V_i^0 = M_i / \rho \quad 5.1.3$$

Con las ecuaciones anotadas antes, es factible llevar el cálculo desde los valores experimentales de densidad hacia el volumen de exceso, o viceversa, de cualquier sistema de interés.

Dada la posibilidad de obtener valores experimentales de densidad y de ahí los correspondientes al volumen molar de exceso, de manera relativamente rápida, lo que permite hacer un barrido completo en concentración de la mezcla bajo estudio, y en un su caso, en un intervalo relativamente amplio de temperatura, una idea directa relacionada con el aprovechamiento de esta información tiene que ver con la posibilidad de utilizar algún modelo, empírico o semiempírico, que permita la correlación de esta información experimental para fines de interpolación de la misma.

Una vez que se tienen los valores de volumen molar de exceso derivados de valores experimentales de la densidad de mezclas, se utilizan para ser correlacionados. Para esto, por mucho tiempo se ha empleado la ecuación polinomial de Redlich-Kister (Prausnitz et al.,1999). Para un sistema binario, esta ecuación tiene la forma siguiente:

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{k=0}^n A_k (x_1 - x_2)^k \quad 5.1.4$$

En la ecuación anterior, x corresponde a la fracción molar de los componentes del sistema, los subíndices 1 y 2 representan a los componentes del sistema binario, A_k corresponden a los coeficientes del polinomio, los valores de estos coeficientes se ajustan empleando datos experimentales de volumen molar de exceso, y n es el orden del polinomio.

Mucho del trabajo experimental desarrollado en el Laboratorio del Área de Investigación en Termofísica (Laboratorio Termodinámica PVT) del IMP está relacionado con la determinación de propiedades termofísicas de mezclas de dos o más componentes, para diversas aplicaciones. Por ejemplo, en la búsqueda de nuevos disolventes para el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos, la tendencia actual se enfoca al empleo de soluciones acuosas de dos o más alcanolaminas, lo que hace que el disolvente sea un sistema multicomponente.

En vista de lo anotado en el párrafo anterior, se incluyen a continuación, relaciones matemáticas que permiten la descripción del volumen de exceso para sistemas de más de dos componentes. La ecuación 5.1.1 aplicada a un sistema ternario se expresa de la siguiente forma:

$$V_{123}^E = V_m - (x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0 + x_3 V_3^0) \quad 5.1.5$$

La descripción de las variables de la ecuación anterior es la misma a la considerada para la ecuación 5.1.1. Recordando que la intención en esta sección es poder hacer uso de la ecuación de Redlich-Kister para representar el volumen molar de exceso de sistemas de interés en el endulzamiento de hidrocarburos, se incluye a continuación la expresión correspondiente para la descripción de un sistema ternario.

$$V_{123}^E = x_1 x_2 \sum_{k=0}^n A_k (x_1 - x_2)^k + x_1 x_3 \sum_{k=0}^n B_k (x_1 - x_3)^k + x_2 x_3 \sum_{k=0}^n C_k (x_2 - x_3)^k \quad 5.1.6$$

En la ecuación anterior, x es la concentración en fracción molar de los componentes del sistema bajo estudio, A, B y C son los coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister, los subíndices utilizados junto con la x corresponden a los componentes del sistema, y aquellos conectados a los coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister representan el número de coeficientes necesarios para tomar en cuenta la funcionalidad del volumen molar de exceso con la concentración, a una temperatura dada. Más adelante se incluye la descripción de estos coeficientes y la incorporación de una funcionalidad con temperatura a los mismos.

Como puede observarse de la ecuación 5.1.6, el volumen molar de exceso del sistema ternario está definido por la contribución de aquellos correspondientes a los diferentes pares de componentes de este sistema. Así, es posible escribir la siguiente ecuación, la cual considera la contribución del volumen molar de exceso de los sistemas binarios para definir el del sistema ternario:

$$V_{123}^E = V_{12}^E + V_{13}^E + V_{23}^E \quad 5.1.7$$

El hecho de considerar que el volumen molar de exceso de un sistema multicomponente puede ser representado como la suma del de los diferentes pares de componentes que conforman al sistema, de acuerdo con la ecuación 5.1.7, permite la posibilidad de llevar a cabo la predicción del volumen molar de exceso de este tipo de sistemas, conociendo los coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister, obtenidos de la correlación del volumen molar de exceso de los diferentes pares de componentes del sistema bajo estudio.

Por otro lado, existe la posibilidad de tomar en cuenta la información sobre el volumen molar de exceso experimental del sistema multicomponente, junto con el de los diferentes pares que conforman a éste, para llevar a cabo la optimización global de los diferentes coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister. Para el caso de sistemas ternarios, esto último representa una contribución de este trabajo ya que se logró implementar un programa de cómputo que permite llevar a cabo la optimización de los diversos parámetros que se requieren para la representación del volumen molar de exceso y su funcionalidad con concentración y temperatura (Águila-Hernández et al., 2001).

En la referencia anotada en el párrafo anterior se incluye el trabajo de correlación del volumen molar de exceso de sistemas ternarios formados principalmente por soluciones acuosas de dos alcanolaminas. Debe resaltarse aquí el hecho que, para estos sistemas la información experimental es con frecuencia limitada debido a que la mayoría de los estudios de propiedades termofísicas como la densidad (volumen molar de exceso),

viscosidad, tensión superficial, etc., de sistemas de interés en la búsqueda de nuevos disolventes para el proceso de endulzamiento de corrientes de gases y líquidos abarca regiones limitadas de concentración, aquellas de concentración máxima de alcanolaminas en solución acuosa, que va hasta el 50 %masa total de alcanolaminas, con lo que la concentración máxima de las mismas en fracción molar en la solución acuosa llega a 0.2.

No obstante lo anterior, debido a la posibilidad que da el trabajar el volumen molar de exceso de un sistema ternario como la contribución de los binarios, tal como lo expresa la ecuación 5.1.7, y a la posibilidad también de incluir en un esquema de correlación global tanto los datos de los sistemas binarios como del ternario, es que se llevó a cabo el trabajo de correlación de los sistemas ternarios mencionados en el trabajo reportado por Águila-Hernández et al. (2001).

Por otro lado, de un trabajo previo llevado a cabo en el Laboratorio ya mencionado (Amezola-Guzmán, 1998), en el cual la contribución del autor del presente trabajo consistió en la correlación de los datos experimentales del volumen molar de exceso, se estableció que para representar la funcionalidad de esta propiedad con la concentración de un sistema binario a una temperatura dada, eran suficientes tres coeficientes de la ecuación polinomial de Redlich-Kister, esto depende obviamente de: la naturaleza química de los componentes del sistema bajo estudio, así como de la cantidad y calidad de los datos experimentales.

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados experimentales de volumen molar de exceso reportados por Amezola-Guzmán (1998) del sistema binario butanonitrilo (x_1) + n-heptano (x_2), empleados para obtener los parámetros de la ecuación polinomial de Redlich-Kister, con lo cual se llevan a cabo los diferentes esquemas de cálculo que llevan a establecer el número de parámetros necesarios para tomar en cuenta la funcionalidad del volumen molar de exceso con la concentración de uno de los componentes del sistema binario, así como con la temperatura. En la Figura 5.1 se muestran estos valores experimentales en forma gráfica en coordenadas V^E en función de x_1 .

Debe resaltarse el hecho que, el sistema considerado para mostrar el trabajo realizado para correlacionar datos experimentales de volumen molar de exceso de sistemas binarios, para posteriormente hacer la extensión correspondiente a sistemas multicomponentes, es uno formado por un componente polar + uno no polar, lo que lleva a tener un sistema altamente no-ideal, lo cual se manifiesta en la forma de la curva de V^E en función de x_1 que para el caso de las temperaturas 279.15 y 274.15 muestran una forma de "S", que manifiesta un arreglo preferencial de las moléculas del sistema bajo estudio, lo que desemboca a la solvatación de las mismas hasta llegar a formar una segunda fase líquida a temperaturas más bajas. De hecho, este sistema mostrará una temperatura crítica de solución superior a alrededor de 253.7 K, valor estimado de una extrapolación, considerando los valores de temperatura crítica de solución superior de sistemas binarios butanonitrilo + n-alcanos reportados por Cuevas et al.(1995).

Tabla 5.1 Valores experimentales de volumen molar de exceso del sistema binario butanonitrilo (x_1) + *n*-heptano (x_2) (Amezola-Guzmán, 1998) empleados para obtener los parámetros de la ecuación de Redlich-Kister, a las temperaturas anotadas.

| T = 313.15 K | | T = 279.15 K | | T = 274.15 K | |
|--------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|
| x_1 | $V^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | x_1 | $V^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | x_1 | $V^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
| 0.0000 | 0.000 | 0.0000 | 0.000 | 0.0000 | 0.000 |
| 0.0670 | 0.167 | 0.0840 | 0.138 | 0.0498 | 0.111 |
| 0.0970 | 0.226 | 0.1812 | 0.265 | 0.1099 | 0.209 |
| 0.1449 | 0.333 | 0.2460 | 0.295 | 0.3702 | 0.352 |
| 0.2540 | 0.398 | 0.3840 | 0.396 | 0.5189 | 0.284 |
| 0.3690 | 0.480 | 0.4489 | 0.386 | 0.5557 | 0.262 |
| 0.5700 | 0.454 | 0.6201 | 0.266 | 0.6447 | 0.202 |
| 0.7333 | 0.389 | 0.7670 | 0.148 | 0.7018 | 0.130 |
| 0.8502 | 0.233 | 0.8856 | -0.007 | 0.7276 | 0.124 |
| 0.9403 | 0.112 | 0.9430 | -0.020 | 0.8308 | 0.004 |
| 1.0000 | 0.000 | 1.0000 | 0.000 | 0.9050 | -0.018 |
| | | | | 0.9419 | -0.044 |
| | | | | 1.0000 | 0.000 |

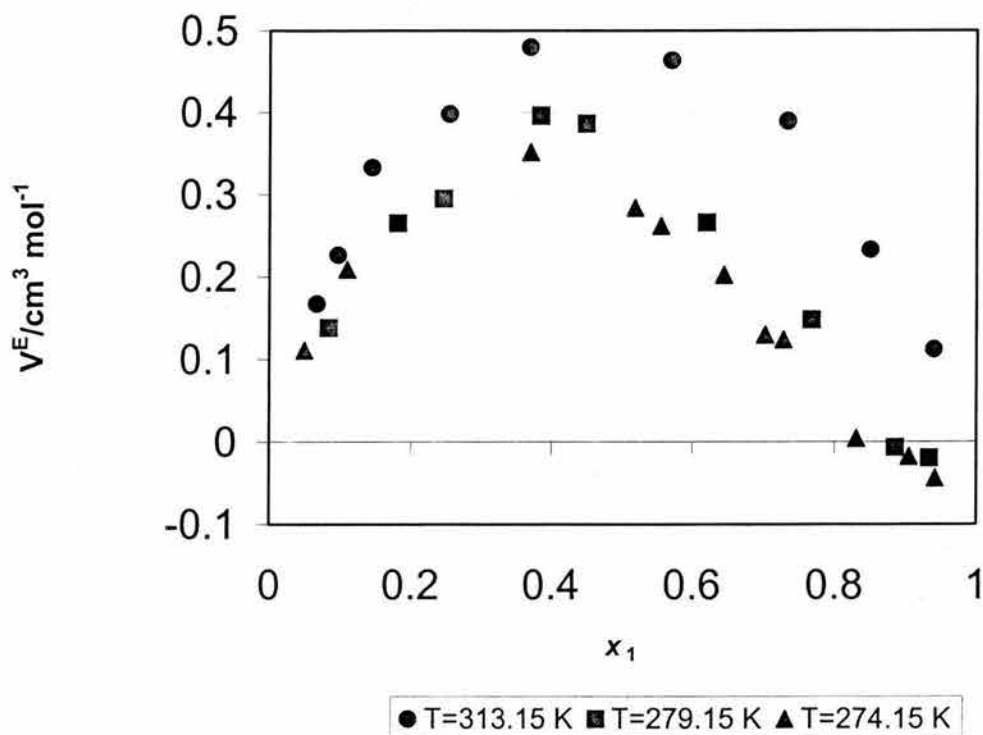


Figura 5.1 Gráfica de volumen molar de exceso en función de concentración de butanonitrilo en fracción molar, del sistema binario butanonitrilo (x_1) + *n*-heptano (x_2) (Amezola-Guzmán, 1998), a las temperaturas indicadas.

El comportamiento anterior no se observa a la temperatura de 313.15 K para la cual la curva V^E en función de x_1 muestra un comportamiento regular en la zona positiva a lo largo del intervalo de concentración con un máximo a una concentración de alrededor de 0.4 en fracción molar de butanonitrilo. Como puede observarse también, el intervalo de temperatura cubierto con los datos experimentales de volumen molar de exceso de este sistema binario va de 274 a 313 K, de casi 40 K.

Con los datos experimentales del sistema binario ya mencionado, y haciendo uso del esquema de correlación que se describe más adelante para el caso de un sistema multicomponente, se obtuvieron los parámetros de la ecuación polinomial de Redlich-Kister, considerando diversos esquemas de correlación:

1. Se obtuvieron los parámetros de la ecuación de Redlich-Kister a una temperatura dada, con lo cual, la funcionalidad del polinomio consideró únicamente la variación del volumen molar de exceso como función de la concentración.
2. Se obtuvieron los parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para un conjunto de datos experimentales de volumen molar de exceso cubriendo el intervalo completo de concentración y a diferentes temperaturas, lo que implicó incorporar simultáneamente una funcionalidad lineal de los parámetros ajustados con la temperatura con lo cual, se obtiene 6 parámetros, considerando que con tres parámetros se cubría la funcionalidad con respecto a la concentración.
3. Se llevó a cabo un proceso similar al descrito en el punto 2, sólo que en esta ocasión la funcionalidad con temperatura de los parámetros de la ecuación de Redlich-Kister se consideró cuadrática.

Los parámetros de ajuste A_0 , A_1 , y A_2 se muestran en la Tabla 5.2, asumiendo una dependencia cuadrática con la temperatura para los 9 parámetros que permiten representar el volumen molar de exceso como función de la temperatura y concentración. Estos parámetros asumen la funcionalidad con temperatura de acuerdo a la ecuación, $A_i(T) = a_{i0} + a_{i1} T + a_{i2} T^2$, con T , la temperatura en K.

Tabla 5.2. Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister obtenidos de la correlación de datos experimentales de volumen de exceso del sistema butanonitrilo + n-heptano. Se considera una funcionalidad cuadrática con la temperatura para los parámetros A_k .

| BUTANONITRILO + n-HEPTANO | a_{00} | a_{01} | a_{02} | a_{10} | a_{11} | a_{12} | a_{20} | a_{21} | a_{22} |
|------------------------------|----------|----------|------------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| | -26.42 | 0.1760 | -0.0002735 | 30.28 | -0.2474 | 0.0004785 | 105.35 | -0.7531 | 0.001339 |

Asumiendo una funcionalidad lineal de los parámetros A_k con la temperatura, se llevó a cabo la correlación de los datos experimentales de volumen molar de exceso para obtener 6 parámetros que se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister obtenidos de la correlación de datos experimentales de volumen de exceso del sistema butanonitrilo + n-heptano. Se considera una funcionalidad lineal con la temperatura para los parámetros A_k .

| BUTANONITRILLO + n-HEPTANO | a_{00} | a_{01} | a_{10} | a_{11} | a_{20} | a_{21} |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | -2.3995 | 0.138 | -7.383 | 0.02127 | -7.032 | 0.02285 |

Adicional a lo anterior, se compararon los parámetros de la ecuación de Redlich-Kister, A_k , de la ecuación 5.2.4, considerando las dos funcionalidades con temperatura. Esta comparación se llevó a cabo a varias temperaturas, tal como se muestra en la Tabla 5.4, donde se puede mostrar esta comparación a una temperatura dada, por ejemplo a 274.15 K, para la cual A_0 ajustando los datos experimentales de V^E a una temperatura dada tiene un valor de 1.23, mientras que cuando se empleó la funcionalidad lineal con temperatura se obtuvo un valor de 1.389 y con la funcionalidad cuadrática con temperatura fue de 1.280; los valores correspondientes para A_1 fueron (-1.56, -1.546 y -1.581) y para A_2 fueron (-0.39, -0.766, y -0.479); las desviaciones estándar de los ajustes fueron (0.021, 0.035, y 0.032) para los casos a una temperatura, funcionalidad lineal, y funcionalidad cuadrática, respectivamente. Estos últimos valores muestran que, independientemente de la forma de llevar a cabo la correlación de los datos experimentales de V^E se obtienen desviaciones estándar del mismo orden de magnitud, ligeramente mayores cuando se considera una funcionalidad de estos parámetros con la temperatura por lo que, para establecer el número mínimo de parámetros que incorporan la funcionalidad con temperatura de los parámetros A_k de la ecuación polinomial de Redlich-Kister, es suficiente el empleo de la funcionalidad lineal, de acuerdo con lo mostrado en esta tabla. Esto a su vez permite hacer la extensión de este esquema de correlación global, considerando la funcionalidad con concentración y temperatura simultáneamente, a sistemas de más de dos componentes, tal como se muestra más adelante.

En la Figura 5.2 se muestra la comparación de valores experimentales de volumen molar de exceso (símbolos) contra aquellos generados con la ecuación de Redlich-Kister (líneas) para el sistema butanonitrilo + n-heptano a diferentes temperaturas. Como puede observarse en esta figura, la ecuación de Redlich-Kister, junto con los parámetros obtenidos durante la correlación de los datos experimentales, logra reproducir la funcionalidad del volumen molar de exceso tanto con concentración como con temperatura. Las curvas generadas con la ecuación de Redlich-Kister son muy similares a las mostradas en esta figura, independientemente de los parámetros empleados para hacer los cálculos correspondientes, esto es, sin importar si se emplea una funcionalidad con temperatura o no para los mismos.

Tabla 5.4. Comparación de los parámetros de la ecuación original de Redlich-Kister con la ecuación de Redlich-Kister con 6 parámetros y con 9 parámetros que incorporan la funcionalidad con temperatura del sistema: x_1 Butanonitrilo + $(1-x_1)$ Heptano.

| T/K | 3 PARAM | σ cm ³ mol ⁻¹ | CORRELACION 6 PARAMETROS | σ cm ³ mol ⁻¹ | CORRELACION 9 PARAMETROS | σ cm ³ mol ⁻¹ |
|--------|----------------|---|-----------------------------|---|--------------------------------|---|
| | A ₀ | para cada temperatura | A ₀ | global | A ₀ | global |
| 274.15 | 1.23 | 0.021 | 1.389 | | 1.280 | |
| 279.15 | 1.51 | 0.026 | 1.459 | | 1.409 | |
| 298.15 | 1.59 | 0.016 | 1.721 | | 1.753 | |
| 303.15 | - | - | 1.791 | | 1.811 | |
| 313.15 | 1.93 | 0.019 | 1.929 | 0.035 | 1.886 | 0.032 |
| | A ₁ | para cada temperatura | A ₁ | global | A ₁ | global |
| 274.15 | -1.56 | 0.021 | -1.546 | | -1.581 | |
| 279.15 | -1.14 | 0.026 | -1.439 | | -1.495 | |
| 298.15 | -0.7 | 0.016 | -1.036 | | -0.947 | |
| 303.15 | - | - | -0.929 | | -0.746 | |
| 313.15 | -0.4 | 0.019 | -0.716 | 0.035 | -0.271 | 0.032 |
| | A ₂ | para cada temperatura | A ₂ | global | A ₂ | global |
| 274.15 | -0.39 | 0.021 | -0.766 | | -0.479 | |
| 279.15 | -1.17 | 0.026 | -0.651 | | -0.541 | |
| 298.15 | 0.58 | 0.016 | -0.217 | | -0.163 | |
| 303.15 | - | - | -0.104 | | 0.096 | |
| 313.15 | 0.53 | 0.019 | 0.126 | 0.035 | 0.816 | 0.032 |

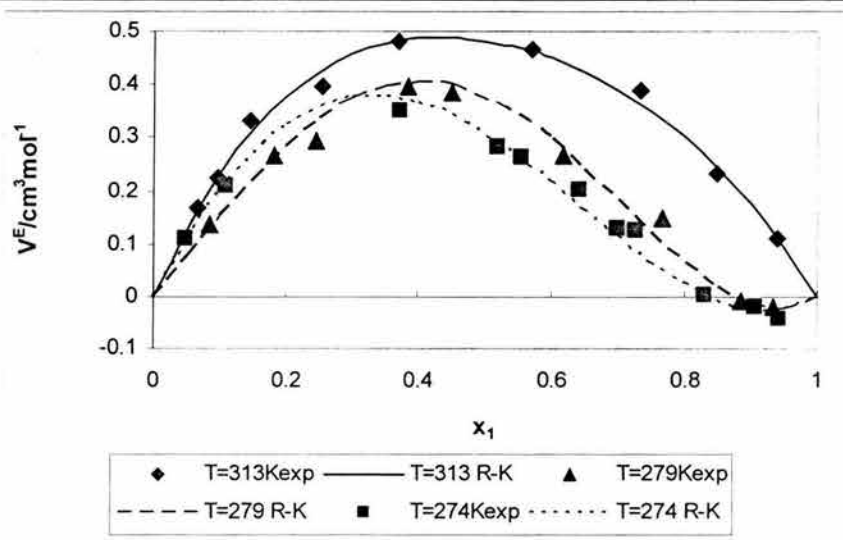


Figura 5.2 Valores experimentales y calculados con la ecuación de Redlich-Kister, de volumen molar de exceso del sistema binario butanonitrilo (x_1) + n -heptano (x_2) (Amezola-Guzmán, 1998), a las temperaturas indicadas.

Para hacer la extensión al sistema multicomponente, se supone que para cada par de componentes se pueden considerar también tres coeficientes para tomar en cuenta la funcionalidad con concentración. Adicionalmente, dado que mucha de la información experimental obtenida en el Laboratorio del Área de Termofísica (Laboratorio Termodinámica PVT) del IMP para el volumen molar de exceso de sistemas de dos o más componentes está determinada a diferentes temperaturas, se incorporó una funcionalidad lineal de estos coeficientes con esta propiedad, para lo que se utilizaron las siguientes relaciones para los parámetros A_i , B_i y C_i :

$$A_0 = A_{00} + A_{01} T \quad 5.1.8$$

$$A_1 = A_{10} + A_{11} T \quad 5.1.9$$

$$A_2 = A_{20} + A_{21} T \quad 5.1.10$$

$$B_0 = B_{00} + B_{01} T \quad 5.1.11$$

$$B_1 = B_{10} + B_{11} T \quad 5.1.12$$

$$B_2 = B_{20} + B_{21} T \quad 5.1.13$$

$$C_0 = C_{00} + C_{01} T \quad 5.1.14$$

$$C_1 = C_{10} + C_{11} T \quad 5.1.15$$

$$C_2 = C_{20} + C_{21} T \quad 5.1.16$$

Los parámetros de las ecuaciones 5.1.8 a 5.1.16 se obtienen empleando la técnica de mínimos cuadrados, junto con el método de optimización de **Gauss-Newton** (Byrne y Hall, 1978); utilizando los valores del volumen molar de exceso de la mezcla bajo estudio. La optimización de los parámetros de esta ecuación se llevó a cabo cumpliendo la siguiente función objetivo:

$$FO = \min \sum_{i=1}^N (V_{i \text{ exp}}^E - V_{i \text{ cal}}^E)^2 \quad 5.1.17$$

donde: $V_{i \text{ exp}}^E$ se obtiene con la ecuación (5.1.5) y $V_{i \text{ cal}}^E$ con la ecuación (5.1.6).

La calidad del ajuste se estableció empleando la desviación estándar, la cual se evalúa de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (V_{i \text{ exp}}^E - V_{i \text{ cal}}^E)^2}{Nd - Np}} \quad 5.1.18$$

donde σ_s es la desviación estándar, Nd es el número de datos y Np es el número de parámetros ajustados.

Una vez obtenidos los parámetros ajustados, se puede estimar la densidad de cualquier mezcla ternaria, a cualquier concentración y en el intervalo de temperatura de los datos experimentales, eventualmente se pueden hacer extrapolaciones en concentración y/o temperatura. Hay que recordar que la calidad del ajuste depende de manera importante de la cantidad y calidad de los datos experimentales de volumen molar de exceso empleados durante el proceso de optimización de parámetros, así como de la naturaleza química de los componentes del sistema bajo estudio y que, el valor obtenido de la desviación estándar del ajuste permitirá establecer si la suposición hecha con relación al número de coeficientes para considerar la funcionalidad del volumen de exceso con concentración y/o temperatura fue la adecuada.

Debe mencionarse también que, con el esquema de correlación de volumen molar de exceso mostrado hasta aquí, para el caso de un sistema ternario con datos para al menos tres temperaturas diferentes en el intervalo completo de concentración, se requiere del ajuste de 18 parámetros que permiten la representación de esta propiedad tanto con la concentración como con la temperatura.

Para mostrar el tipo de resultados que se obtienen con el esquema de correlación generado en este trabajo para el volumen molar de exceso de sistemas multicomponentes, se incluyen a continuación los datos empleados para la correlación, los parámetros obtenidos de la correlación, así como una tabla con la comparación de valores de volumen molar de exceso empleando datos experimentales no involucrados durante la correlación. El sistema estudiado es el ternario formado por 2-Amino-2-metil-1-propanol (AMP) (x_1) + Metildietanolamina (MDEA) (x_2) + agua (x_3). La determinación experimental de muchos de los valores de densidad de este sistema ternario formó parte de una Tesis para obtener el Grado de Maestría en Ciencias por parte de un compañero del grupo (Ramírez-Verduzco, 2001). En la Tabla 5.5 se muestran los valores experimentales de densidad de donde se derivaron los correspondientes al volumen molar de exceso, tanto de los diversos pares que conforman el ternario como del ternario mismo, a diferentes temperaturas y cubriendo el intervalo completo de concentración, considerando los valores correspondientes al ternario y a los tres diferentes binarios del mismo sistema.

Tabla 5.5 Valores experimentales de densidad y volumen molar de exceso del sistema ternario AMP (x_1) + MDEA (x_2) + agua (x_3) empleados para obtener los parámetros ajustables de la ecuación polinomial de Redlich-Kister.

| T/K | x_1 | x_2 | $\rho \times 10^{-3}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ | $V^E \times 10^6/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|--------|--------|--------|---|--|
| 298.15 | 0.0001 | 0.0001 | 0.9970 | -0.006 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.1028 | 1.0457 | -0.300 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.1469 | 1.0586 | -0.424 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.6059 | 1.0915 | -0.455 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.7764 | 1.0928 | -0.237 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.8012 | 1.0930 | -0.203 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.8989 | 1.0933 | -0.065 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.9438 | 1.0934 | 0.005 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.9998 | 1.0937 | 0.075 ^[c] |
| 303.15 | 0.0001 | 0.0001 | 0.9966 | -0.022 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0090 | 1.0011 | -0.026 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.1028 | 1.0434 | -0.296 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.1469 | 1.0557 | -0.408 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.2054 | 1.0670 | -0.521 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.2884 | 1.0768 | -0.607 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.4026 | 1.0837 | -0.620 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.6059 | 1.0884 | -0.467 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.7764 | 1.0898 | -0.264 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.8012 | 1.0899 | -0.232 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.8989 | 1.0903 | -0.096 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.9438 | 1.0904 | -0.033 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.9998 | 1.0905 | 0.052 ^[c] |
| | 0.0481 | 0.0271 | 1.0086 | -0.381 ^[f] |
| | 0.0639 | 0.0135 | 1.0007 | -0.427 ^[f] |
| 305.25 | 0.0706 | 0.0000 | 0.9931 | -0.439 ^[d] |
| 313.15 | 0.0002 | 0.0001 | 0.9922 | -0.002 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0090 | 0.9976 | -0.024 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0188 | 1.0032 | -0.050 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0414 | 1.0146 | -0.111 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0690 | 1.0265 | -0.190 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.1028 | 1.0386 | -0.292 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.1469 | 1.0501 | -0.395 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.2054 | 1.0610 | -0.505 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.2884 | 1.0706 | -0.594 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0001 | 0.9970 | -0.006 ^[c] |

Tabla 5.5 Valores experimentales...(Continuación)

| T/K | x ₁ | x ₂ | $\rho \times 10^{-3}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ | $V^E \times 10^6/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|--------|----------------|----------------|---|--|
| 313.15 | 0.0000 | 0.4026 | 1.0773 | -0.613 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.4992 | 1.0802 | -0.565 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.6059 | 1.0819 | -0.474 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.7764 | 1.0833 | -0.286 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.8012 | 1.0834 | -0.256 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.8989 | 1.0838 | -0.128 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.9438 | 1.0839 | -0.069 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.9998 | 1.0840 | 0.008 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0685 | 1.0260 | -0.184 ^[b] |
| | 0.0134 | 0.0567 | 1.0198 | -0.240 ^[b] |
| | 0.0267 | 0.0458 | 1.0136 | -0.292 ^[b] |
| | 0.0407 | 0.0345 | 1.0072 | -0.344 ^[b] |
| | 0.0538 | 0.0226 | 1.0006 | -0.389 ^[b] |
| | 0.0668 | 0.0114 | 0.9943 | -0.433 ^[b] |
| | 0.0799 | 0.0001 | 0.9879 | -0.475 ^[b] |
| | 0.0001 | 0.1019 | 1.0384 | -0.291 ^[b] |
| | 0.0149 | 0.0890 | 1.0317 | -0.346 ^[b] |
| | 0.0299 | 0.0766 | 1.0253 | -0.402 ^[b] |
| | 0.0447 | 0.0640 | 1.0186 | -0.449 ^[b] |
| | 0.0593 | 0.0505 | 1.0120 | -0.503 ^[b] |
| | 0.0746 | 0.0379 | 1.0054 | -0.552 ^[b] |
| | 0.0895 | 0.0258 | 0.9989 | -0.599 ^[b] |
| | 0.1041 | 0.0128 | 0.9921 | -0.638 ^[b] |
| | 0.1183 | 0.0001 | 0.9853 | -0.670 ^[b] |
| | 0.0001 | 0.1451 | 1.0494 | -0.384 ^[b] |
| | 0.0177 | 0.1315 | 1.0435 | -0.469 ^[b] |
| | 0.0345 | 0.1172 | 1.0368 | -0.527 ^[b] |
| | 0.0510 | 0.1012 | 1.0296 | -0.577 ^[b] |
| | 0.0685 | 0.0868 | 1.0227 | -0.633 ^[b] |
| | 0.0845 | 0.0718 | 1.0158 | -0.678 ^[b] |
| | 0.1010 | 0.0572 | 1.0089 | -0.721 ^[b] |
| | 0.1179 | 0.0431 | 1.0019 | -0.761 ^[b] |
| | 0.1342 | 0.0283 | 0.9947 | -0.796 ^[b] |
| | 0.1516 | 0.0145 | 0.9875 | -0.825 ^[b] |
| | 0.1677 | 0.0000 | 0.9803 | -0.847 ^[b] |
| | 0.3923 | 0.4647 | 1.0170 | -0.792 ^[a] |
| | 0.2034 | 0.1019 | 1.0032 | -1.017 ^[a] |
| | 0.1097 | 0.1980 | 1.0367 | -0.880 ^[a] |
| | 0.1917 | 0.1945 | 1.0207 | -1.011 ^[a] |
| | 0.0000 | 0.9995 | 1.0841 | 0.003 ^[a] |
| | 0.0000 | 0.9997 | 1.0844 | -0.028 ^[a] |
| | 0.0000 | 0.9998 | 1.0845 | -0.033 ^[a] |

Tabla 5.5 Valores experimentales...(Continuación)

| T/K | x ₁ | x ₂ | $\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ | $V^E \times 10^6/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|--------|----------------|----------------|---|--|
| 313.15 | 0.0000 | 0.9994 | 1.0840 | 0.005 ^[a] |
| | 0.0000 | 0.9996 | 1.0842 | -0.006 ^[a] |
| | 0.0000 | 0.9993 | 1.0835 | 0.053 ^[a] |
| | 0.1994 | 0.4022 | 1.0408 | -0.993 ^[a] |
| | 0.0519 | 0.0001 | 0.9895 | -0.316 ^[a] |
| | 0.0871 | 0.0783 | 1.0168 | -0.686 ^[a] |
| | 0.0051 | 0.0001 | 0.9916 | -0.027 ^[a] |
| | 0.0226 | 0.0001 | 0.9902 | -0.125 ^[a] |
| | 0.0411 | 0.0001 | 0.9894 | -0.238 ^[a] |
| | 0.0712 | 0.0001 | 0.9883 | -0.423 ^[a] |
| | 0.1187 | 0.0001 | 0.9852 | -0.671 ^[a] |
| | 0.1291 | 0.0001 | 0.9841 | -0.710 ^[a] |
| | 0.2177 | 0.0001 | 0.9743 | -0.956 ^[a] |
| | 0.1015 | 0.0001 | 0.9867 | -0.593 ^[a] |
| | 0.1983 | 0.0001 | 0.9766 | -0.919 ^[a] |
| | 0.7035 | 0.0001 | 0.9325 | -0.707 ^[a] |
| | 0.7978 | 0.0001 | 0.9264 | -0.426 ^[a] |
| | 0.8799 | 0.0001 | 0.9222 | -0.207 ^[a] |
| | 0.4028 | 0.5023 | 1.0180 | -0.710 ^[a] |
| | 0.0797 | 0.0001 | 0.9896 | -0.511 ^[e] |
| | 0.0161 | 0.0546 | 1.0192 | -0.266 ^[f] |
| | 0.0321 | 0.0408 | 1.0113 | -0.321 ^[f] |
| | 0.0481 | 0.0272 | 1.0045 | -0.399 ^[f] |
| 0.0639 | 0.0135 | 0.9960 | -0.434 ^[f] | |
| 0.0121 | 0.0308 | 1.0085 | -0.163 ^[f] | |
| 0.0241 | 0.0205 | 1.0021 | -0.206 ^[f] | |
| 0.0361 | 0.0102 | 0.9956 | -0.245 ^[f] | |
| 316.55 | 0.0706 | 0.0001 | 0.9866 | -0.423 ^[d] |
| 323.15 | 0.0001 | 0.0001 | 0.9880 | 0.003 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0090 | 0.9934 | -0.020 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0188 | 0.9988 | -0.045 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0414 | 1.0099 | -0.107 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0690 | 1.0214 | -0.185 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.1028 | 1.0329 | -0.278 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.1469 | 1.0442 | -0.383 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.2054 | 1.0549 | -0.493 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.2884 | 1.0642 | -0.583 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.4026 | 1.0707 | -0.601 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.4992 | 1.0736 | -0.565 ^[c] |

Tabla 5.5 Valores experimentales... (Continuación)

| T/K | x ₁ | x ₂ | $\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ | $V^E \times 10^6/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|--------|----------------|----------------|---|--|
| 323.15 | 0.0000 | 0.6059 | 1.0753 | -0.481 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.7764 | 1.0766 | -0.299 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.8012 | 1.0768 | -0.270 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.8989 | 1.0771 | -0.145 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.9438 | 1.0771 | -0.084 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.9998 | 1.0773 | -0.017 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0689 | 1.0213 | -0.183 ^[b] |
| | 0.0141 | 0.0566 | 1.0142 | -0.233 ^[b] |
| | 0.0271 | 0.0454 | 1.0078 | -0.281 ^[b] |
| | 0.0407 | 0.0343 | 1.0014 | -0.335 ^[b] |
| | 0.0538 | 0.0228 | 0.9948 | -0.379 ^[b] |
| | 0.0666 | 0.0106 | 0.9878 | -0.416 ^[b] |
| | 0.0793 | 0.0000 | 0.9816 | -0.456 ^[b] |
| | 0.0000 | 0.1023 | 1.0326 | -0.273 ^[b] |
| | 0.0157 | 0.0891 | 1.0256 | -0.333 ^[b] |
| | 0.0446 | 0.0637 | 1.0125 | -0.435 ^[b] |
| | 0.0602 | 0.0511 | 1.0057 | -0.491 ^[b] |
| | 0.0742 | 0.0382 | 0.9989 | -0.530 ^[b] |
| | 0.0889 | 0.0262 | 0.9923 | -0.573 ^[b] |
| | 0.1032 | 0.0136 | 0.9855 | -0.611 ^[b] |
| | 0.1199 | 0.0000 | 0.9779 | -0.651 ^[b] |
| | 0.0000 | 0.1476 | 1.0443 | -0.381 ^[b] |
| | 0.0182 | 0.1310 | 1.0368 | -0.446 ^[b] |
| | 0.0350 | 0.1178 | 1.0302 | -0.507 ^[b] |
| | 0.0522 | 0.1010 | 1.0227 | -0.561 ^[b] |
| | 0.0669 | 0.0865 | 1.0161 | -0.603 ^[b] |
| | 0.0836 | 0.0718 | 1.0089 | -0.648 ^[b] |
| | 0.1030 | 0.0575 | 1.0014 | -0.702 ^[b] |
| | 0.1186 | 0.0436 | 0.9946 | -0.737 ^[b] |
| | 0.1331 | 0.0278 | 0.9871 | -0.759 ^[b] |
| | 0.1524 | 0.0155 | 0.9801 | -0.797 ^[b] |
| | 0.1675 | 0.0001 | 0.9726 | -0.818 ^[b] |
| | 0.0921 | 0.6998 | 1.0605 | -0.470 ^[a] |
| | 0.0001 | 0.9999 | 1.0771 | 0.002 ^[a] |
| | 0.2034 | 0.1019 | 0.9954 | -0.990 ^[a] |
| | 0.1097 | 0.1980 | 1.0287 | -0.830 ^[a] |
| | 0.1917 | 0.1945 | 1.0137 | -1.020 ^[a] |
| | 0.1024 | 0.3006 | 1.0416 | -0.828 ^[a] |
| | 0.1970 | 0.2899 | 1.0211 | -0.962 ^[a] |
| | 0.0985 | 0.3886 | 1.0487 | -0.789 ^[a] |
| | 0.0949 | 0.4856 | 1.0556 | -0.806 ^[a] |
| | 0.2572 | 0.5118 | 1.0273 | -0.619 ^[a] |

Tabla 5.5 Valores experimentales... (Continuación)

| T/K | x ₁ | x ₂ | $\rho \times 10^{-3} / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ | $V^E \times 10^6 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|--------|----------------|----------------|---|--|
| 323.15 | 0.2572 | 0.5118 | 1.0272 | -0.617 ^[a] |
| | 0.0051 | 0.0000 | 0.9876 | -0.028 ^[a] |
| | 0.0226 | 0.0000 | 0.9858 | -0.127 ^[a] |
| | 0.0411 | 0.0000 | 0.9845 | -0.239 ^[a] |
| | 0.0519 | 0.0000 | 0.9867 | -0.369 ^[a] |
| | 0.0712 | 0.0000 | 0.9824 | -0.416 ^[a] |
| | 0.1187 | 0.0000 | 0.9785 | -0.657 ^[a] |
| | 0.1015 | 0.0000 | 0.9801 | -0.579 ^[a] |
| | 0.1983 | 0.0000 | 0.9686 | -0.886 ^[a] |
| | 0.8980 | 0.1020 | 0.9283 | -0.169 ^[a] |
| | 0.7975 | 0.2025 | 0.9455 | -0.208 ^[a] |
| | 0.7000 | 0.3000 | 0.9619 | -0.212 ^[a] |
| | 0.4987 | 0.5013 | 0.9966 | -0.311 ^[a] |
| | 0.1968 | 0.5943 | 1.0408 | -0.595 ^[a] |
| | 0.0797 | 0.0000 | 0.9840 | -0.511 ^[e] |
| | 0.0161 | 0.0546 | 1.0138 | -0.256 ^[f] |
| | 0.0321 | 0.0408 | 1.0057 | -0.311 ^[f] |
| | 0.0481 | 0.0272 | 0.9982 | -0.377 ^[f] |
| | 0.0639 | 0.0135 | 0.9898 | -0.417 ^[f] |
| | 0.0121 | 0.0308 | 1.0032 | -0.149 ^[f] |
| 0.0241 | 0.0205 | 0.9972 | -0.204 ^[f] | |
| 0.0361 | 0.0102 | 0.9904 | -0.239 ^[f] | |
| 328.65 | 0.0197 | 0.0000 | 0.9830 | -0.103 ^[d] |
| | 0.0706 | 0.0000 | 0.9789 | -0.405 ^[d] |
| | 0.1734 | 0.0000 | 0.9688 | -0.859 ^[d] |
| 333.15 | 0.0001 | 0.0001 | 0.9832 | 0.007 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0090 | 0.9884 | -0.017 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0188 | 0.9937 | -0.041 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0414 | 1.0047 | -0.104 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0690 | 1.0159 | -0.181 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.1028 | 1.0271 | -0.273 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.1469 | 1.0381 | -0.376 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.2054 | 1.0485 | -0.485 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.2884 | 1.0576 | -0.576 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.4026 | 1.0642 | -0.606 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.4992 | 1.0668 | -0.563 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.6059 | 1.0686 | -0.490 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.7764 | 1.0699 | -0.310 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.8012 | 1.0700 | -0.279 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.8989 | 1.0703 | -0.161 ^[c] |

Tabla 5.5 Valores experimentales...(Continuación)

| T/K | x ₁ | x ₂ | $\rho \times 10^{-3}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ | $V^E \times 10^6/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|--------|----------------|----------------|---|--|
| 333.15 | 0.0000 | 0.9438 | 1.0704 | -0.102 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0691 | 1.0144 | -0.145 ^[b] |
| | 0.0136 | 0.0572 | 1.0074 | -0.193 ^[b] |
| | 0.0265 | 0.0456 | 1.0003 | -0.232 ^[b] |
| | 0.0396 | 0.0340 | 0.9942 | -0.292 ^[b] |
| | 0.0530 | 0.0226 | 0.9879 | -0.350 ^[b] |
| | 0.0671 | 0.0110 | 0.9813 | -0.404 ^[b] |
| | 0.0796 | 0.0000 | 0.9733 | -0.405 ^[b] |
| | 0.0000 | 0.1028 | 1.0265 | -0.259 ^[b] |
| | 0.0153 | 0.0886 | 1.0193 | -0.317 ^[b] |
| | 0.0307 | 0.0771 | 1.0129 | -0.378 ^[b] |
| | 0.0449 | 0.0633 | 1.0057 | -0.423 ^[b] |
| | 0.0599 | 0.0504 | 0.9987 | -0.471 ^[b] |
| | 0.0751 | 0.0382 | 0.9919 | -0.519 ^[b] |
| | 0.0899 | 0.0250 | 0.9846 | -0.558 ^[b] |
| | 0.1047 | 0.0130 | 0.9778 | -0.596 ^[b] |
| | 0.1180 | 0.0000 | 0.9707 | -0.620 ^[b] |
| | 0.0000 | 0.1475 | 1.0377 | -0.362 ^[b] |
| | 0.0176 | 0.1322 | 1.0305 | -0.426 ^[b] |
| | 0.0337 | 0.1162 | 1.0232 | -0.477 ^[b] |
| | 0.0526 | 0.1015 | 1.0157 | -0.543 ^[b] |
| | 0.0678 | 0.0868 | 1.0089 | -0.586 ^[b] |
| | 0.0861 | 0.0726 | 1.0015 | -0.638 ^[b] |
| | 0.1029 | 0.0578 | 0.9941 | -0.678 ^[b] |
| | 0.1182 | 0.0428 | 0.9869 | -0.712 ^[b] |
| | 0.1349 | 0.0287 | 0.9795 | -0.743 ^[b] |
| | 0.1510 | 0.0145 | 0.9723 | -0.771 ^[b] |
| | 0.1675 | 0.0000 | 0.9647 | -0.792 ^[b] |
| | 0.0000 | 0.9998 | 1.0704 | -0.021 ^[a] |
| | 0.9998 | 0.0001 | 0.9017 | -0.051 ^[a] |
| | 0.9997 | 0.0002 | 0.9013 | -0.009 ^[a] |
| | 0.9996 | 0.0003 | 0.9007 | 0.052 ^[a] |
| | 0.0226 | 0.0000 | 0.9814 | -0.142 ^[a] |
| | 0.0411 | 0.0000 | 0.9796 | -0.252 ^[a] |
| | 0.0712 | 0.0000 | 0.9766 | -0.421 ^[a] |
| | 0.1187 | 0.0000 | 0.9717 | -0.653 ^[a] |
| | 0.1291 | 0.0000 | 0.9700 | -0.683 ^[a] |
| | 0.2177 | 0.0000 | 0.9585 | -0.910 ^[a] |
| | 0.1015 | 0.0000 | 0.9733 | -0.570 ^[a] |
| | 0.1983 | 0.0000 | 0.9611 | -0.878 ^[a] |
| | 0.4015 | 0.5985 | 1.0023 | -0.028 ^[a] |
| | 0.0991 | 0.1009 | 1.0068 | -0.742 ^[a] |

Tabla 5.5 Valores experimentales...(Continuación)

| T/K | x ₁ | x ₂ | $\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ | $V^E \times 10^6/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|--------|----------------|----------------|---|--|
| 333.15 | 0.1985 | 0.0996 | 0.9885 | -0.990 ^[a] |
| | 0.1009 | 0.1966 | 1.0239 | -0.828 ^[a] |
| | 0.0981 | 0.3959 | 1.0409 | -0.720 ^[a] |
| | 0.0797 | 0.0000 | 0.9778 | -0.509 ^[e] |
| | 0.0161 | 0.0546 | 1.0081 | -0.252 ^[f] |
| | 0.0321 | 0.0408 | 0.9996 | -0.302 ^[f] |
| | 0.0481 | 0.0272 | 0.9919 | -0.366 ^[f] |
| | 0.0639 | 0.0135 | 0.9825 | -0.386 ^[f] |
| | 0.0121 | 0.0308 | 0.9981 | -0.153 ^[f] |
| | 0.0241 | 0.0205 | 0.9914 | -0.195 ^[f] |
| | 0.0361 | 0.0102 | 0.9849 | -0.240 ^[f] |
| 339.15 | 0.0197 | 0.0001 | 0.9769 | -0.095 ^[d] |
| | 0.0706 | 0.0001 | 0.9716 | -0.389 ^[d] |
| | 0.1734 | 0.0001 | 0.9606 | -0.844 ^[d] |
| 343.15 | 0.0001 | 0.0001 | 0.9778 | 0.009 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0090 | 0.9830 | -0.016 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0188 | 0.9883 | -0.043 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0414 | 0.9990 | -0.105 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.0690 | 1.0101 | -0.183 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.1028 | 1.0210 | -0.272 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.1469 | 1.0318 | -0.375 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.2054 | 1.0420 | -0.484 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.2884 | 1.0510 | -0.578 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.4026 | 1.0575 | -0.610 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.4992 | 1.0602 | -0.576 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.6059 | 1.0620 | -0.503 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.7764 | 1.0632 | -0.331 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.8012 | 1.0634 | -0.308 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.8989 | 1.0636 | -0.187 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.9438 | 1.0637 | -0.130 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.9999 | 1.0643 | -0.103 ^[c] |
| | 0.0001 | 0.9998 | 1.0637 | -0.043 ^[c] |
| | 0.0051 | 0.0000 | 0.9781 | -0.042 ^[a] |
| | 0.0411 | 0.0000 | 0.9735 | -0.254 ^[a] |
| | 0.0712 | 0.0000 | 0.9702 | -0.426 ^[a] |
| | 0.1187 | 0.0000 | 0.9647 | -0.655 ^[a] |
| | 0.1291 | 0.0000 | 0.9627 | -0.677 ^[a] |
| | 0.2177 | 0.0000 | 0.9509 | -0.916 ^[a] |
| | 0.1015 | 0.0000 | 0.9669 | -0.582 ^[a] |
| | 0.1983 | 0.0000 | 0.9535 | -0.879 ^[a] |
| 0.0991 | 0.1009 | 1.0003 | -0.761 ^[a] | |

Tabla 5.5 Valores experimentales... (Continuación)

| T/K | x ₁ | x ₂ | $\rho \times 10^{-3}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ | $V^E \times 10^6/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|--------|----------------|----------------|---|--|
| 343.15 | 0.1009 | 0.1966 | 1.0151 | -0.764 ^[a] |
| | 0.0797 | 0.0000 | 0.9713 | -0.512 ^[e] |
| | 0.0161 | 0.0546 | 1.0024 | -0.261 ^[f] |
| | 0.0321 | 0.0408 | 0.9941 | -0.319 ^[f] |
| | 0.0481 | 0.0272 | 0.9853 | -0.361 ^[f] |
| | 0.0639 | 0.0135 | 0.9762 | -0.391 ^[f] |
| | 0.0121 | 0.0308 | 0.9925 | -0.158 ^[f] |
| | 0.0241 | 0.0205 | 0.9855 | -0.196 ^[f] |
| | 0.0361 | 0.0102 | 0.9787 | -0.238 ^[f] |
| 0.0226 | 0.0000 | 0.9755 | -0.140 ^[f] | |
| 350.95 | 0.0197 | 0.0000 | 0.9696 | -0.095 ^[d] |
| | 0.0706 | 0.0000 | 0.9632 | -0.383 ^[d] |
| | 0.1734 | 0.0000 | 0.9507 | -0.817 ^[d] |
| 353.15 | 0.0001 | 0.0001 | 0.9718 | 0.007 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0090 | 0.9771 | -0.021 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0188 | 0.9822 | -0.044 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0414 | 0.9928 | -0.107 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.0690 | 1.0036 | -0.180 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.1028 | 1.0143 | -0.268 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.1469 | 1.0249 | -0.368 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.2054 | 1.0349 | -0.472 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.2884 | 1.0439 | -0.566 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.4026 | 1.0504 | -0.602 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.4992 | 1.0521 | -0.512 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.6059 | 1.0551 | -0.510 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.7764 | 1.0562 | -0.325 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.8012 | 1.0563 | -0.299 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.8989 | 1.0566 | -0.180 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.9438 | 1.0567 | -0.123 ^[c] |
| | 0.0000 | 0.9998 | 1.0570 | -0.072 ^[c] |
| | 0.4987 | 0.5013 | 0.9711 | -0.130 ^[a] |
| | 0.0161 | 0.0546 | 0.9946 | -0.231 ^[f] |
| | 0.0321 | 0.0408 | 0.9867 | -0.303 ^[f] |
| | 0.0481 | 0.0272 | 0.9783 | -0.358 ^[f] |
| | 0.0639 | 0.0135 | 0.9692 | -0.392 ^[f] |
| | 0.0121 | 0.0308 | 0.9860 | -0.156 ^[f] |
| 0.0241 | 0.0205 | 0.9794 | -0.206 ^[f] | |
| 0.0361 | 0.0102 | 0.9725 | -0.249 ^[f] | |

Tabla 5.5 Valores experimentales...(Continuación)

| T/K | x ₁ | x ₂ | $\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ | $V^E \times 10^6/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|--------|----------------|----------------|---|--|
| 361.85 | 0.0760 | 0.0000 | 0.9550 | -0.426 ^[d] |
| | 0.1734 | 0.0000 | 0.9415 | -0.804 ^[d] |

[a] Ramírez-Verduzco (2001)

[b] Águila-Hernández et al. (2001)

[c] Maham et al. (1994)

[d] Xu et al. (1991)

[e] Li et al. (1994)

[f] Hsu et al. (1997)

Como puede observarse de la Tabla 5.5, para obtener los parámetros ajustables de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema ternario para el que se llevó a cabo este estudio, se utilizaron: 9 puntos experimentales a 298.15 K, 15 puntos a 303.15 K, 1 punto a 305.25 K, 78 a 313.15 K, 1 a 316.55 K, 76 a 323.15 K, 3 a 328.65 K, 68 a 333.15 K, 3 a 339.15 K, 37 a 343.15 K, 3 a 350.95 K, 25 a 353.15 K, 2 a 361.85 K, lo que da un total de 321 puntos para ajustar los parámetros mencionados. Con estos 321 datos de volumen molar de exceso de diferentes fuentes anotadas al pie de la Tabla 5.5, se obtuvieron los parámetros de la ecuación de Redlich-Kister, ecuación (5.1.6), que se muestran en la Tabla 5.6. El número de cifras significativas de estos parámetros se definió empleando un análisis de sensibilidad que implicó eliminar cifras del extremo derecho sin modificar el valor de la desviación estándar obtenido del ajuste de éstos parámetros.

Tabla 5.6. Parámetros ajustados de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema AMP(x₁) + DEA (x₂) + H₂O (x₃).

| Parámetro Valor | Parámetro Valor | Parámetro Valor | Parámetro Valor | Parámetro Valor | Parámetro Valor |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $A_{00} \times 10^3$ | $A_{01} \times 10^3$ | $A_{10} \times 10^3$ | $A_{11} \times 10^3$ | $A_{20} \times 10^3$ | $A_{21} \times 10^3$ |
| -0.0065573 | 0.0000168 | 0.4295880 | -0.0013297 | 1.4897830 | -0.004611 |
| $B_{00} \times 10^3$ | $B_{01} \times 10^3$ | $B_{10} \times 10^3$ | $B_{11} \times 10^3$ | $B_{20} \times 10^3$ | $B_{21} \times 10^3$ |
| -0.0846045 | 0.0002543 | -0.2007050 | 0.0006502 | -0.1316680 | 0.0004250 |
| $C_{00} \times 10^3$ | $C_{01} \times 10^3$ | $C_{10} \times 10^3$ | $C_{11} \times 10^3$ | $C_{20} \times 10^3$ | $C_{21} \times 10^3$ |
| -0.0059329 | 0.0000105 | 0.0107293 | -0.0000304 | 0.0120636 | -0.0000351 |

La desviación estándar del ajuste fue de $3.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ para el V^E y $1.0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para cuando se compararon los valores de densidad.

El error obtenido para la determinación experimental de la densidad empleando el método del tubo vibrante y reportado en varias referencias es el que se anota a continuación: $\pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Ramírez-Verduzco, 2001), $\pm 0.08 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Maham et al., 1994), $\pm 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Xu et al., 1991), $\pm 0.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Li et al., 1994), $\pm 0.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Hsu et al., 1997). Si se calcula un promedio de los errores experimentales de densidad de todas las referencias empleadas, se obtiene un valor de $\pm 0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, lo cual representa casi la mitad de la desviación estándar obtenida de las diferencias entre valores calculados y

datos experimentales, sin embargo, debe mencionarse que la desviación estándar para el V^E obtenida del ajuste, se logró empleando valores de volumen molar de exceso de diferentes fuentes, lo que regularmente representa la posibilidad de contar con valores con una mayor dispersión, empleando el número mínimo de parámetros para representar la funcionalidad tanto con concentración como con temperatura para esta propiedad, lo cual justifica el esfuerzo realizado en esta contribución. De modo que, con lo mostrado hasta aquí, se puede mencionar que se cuenta con una función analítica que permite calcular fácilmente datos de V^E , y de ρ , en los intervalos de concentración y temperatura ya mostrados, a diferencia de contar con los datos tabulados.

Tal como se comentó en líneas anteriores, la región de concentración cubierta para el sistema ternario bajo estudio, con los datos experimentales de las diferentes fuentes ya anotadas al pie de la Tabla 5.5, es todavía limitada, de hecho la región con concentración mayor de agua es la que más se ve cubierta; esto se puede observar en las Figuras 5.3 y 5.4, donde se muestran las concentraciones para las cuales se han obtenido valores experimentales de densidad, y de ahí los de volumen de exceso, a dos de las temperaturas a las que se han obtenido este tipo de resultados, 313.5 y 323.15 K, respectivamente. Como puede observarse, la región más poblada de puntos corresponde a concentraciones de soluciones acuosas de alcanolaminas, en el intervalo de concentración de la aplicación industrial de estas mezclas para el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos.

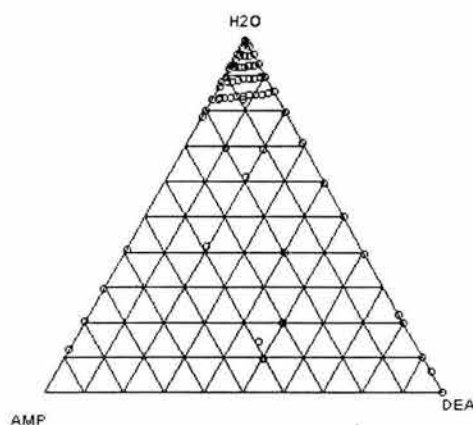


Figura 5.3 Puntos de los sistemas binarios, AMP+H₂O, DEA+H₂O y del sistema ternario AMP+DEA+H₂O para los que se han obtenido valores experimentales de densidad y volumen molar de exceso empleados en la correlación con la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 313.15 K.

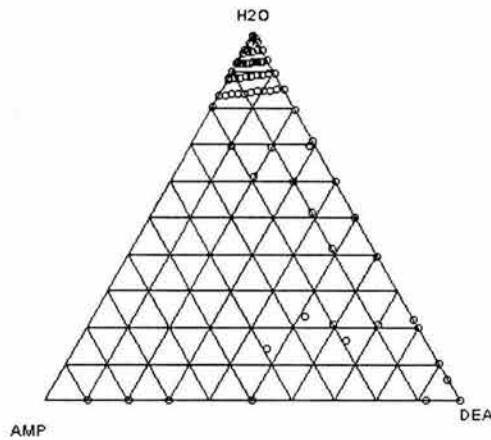


Figura 5.4 Puntos de los sistemas binarios AMP + DEA, AMP + H₂O, DEA + H₂O y del sistema ternario AMP+DEA+H₂O para los que se han obtenido valores experimentales de densidad y volumen molar de exceso empleados en la correlación con la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 323.15 K.

De la Tabla 5.5 se observa también que, a medida que se incrementa la temperatura se cuenta con un número cada vez menor de puntos experimentales de densidad, esto puede deberse a que en general las técnicas para determinar la densidad utilizan equipos que son abiertos, como es el caso del método de tubo vibrante, por lo que se corre el riesgo de que en una mezcla el componente más volátil se evapore, con lo cual se modifica la concentración original de la mezcla y se obtienen valores de densidad incongruentes o con un error alto.

Para probar las bondades de la correlación para fines de interpolación/extrapolación en intervalos de temperatura y concentración cubiertos durante la correlación de los valores de volumen molar de exceso empleando los parámetros reportados en la Tabla 5.6, se calcularon valores de densidad para 67 puntos experimentales reportados en la literatura, ver Tabla 5.7, los cuales no fueron incluidos para realizar la correlación. De la comparación se puede notar que los resultados obtenidos con los parámetros mostrados en la Tabla 5.6 reproducen de manera satisfactoria la funcionalidad mostrada por los valores de la densidad, tanto con la concentración como con la temperatura, obteniéndose una diferencia en densidad entre el valor calculado y el reportado de $4.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ promedio absoluto por lo que, se puede concluir que la correlación es útil para estimar valores de densidad a diferentes concentraciones y temperaturas. También, hay que notar que entre los valores comparados en la Tabla 5.7 hay algunos valores de densidad a las temperaturas de 293.15 K y 361.85 K, temperaturas no consideradas durante el proceso de obtención de los parámetros de la ecuación polinomial de Redlich-Kister, que muestran también una reproducción buena de los valores experimentales de

volumen molar de exceso, por lo cual podemos establecer que la correlación es útil también para realizar extrapolaciones a temperatura en la vecindad del intervalo considerado en la correlación.

Tabla 5.7 Comparación de valores de densidad experimentales y derivados empleando el esquema de correlación propuesto, para el sistema ternario $x_1AMP+x_2DEA+(1-x_1-x_2)H_2O$

| T/K | x_1 | x_2 | $\rho_{exp} \times 10^{-3}$ kg·m ⁻³ | $\rho_{cal} \times 10^{-3}$ kg·m ⁻³ | $(\rho_{exp}-\rho_{cal}) \times 10^{-3}$ kg·m ⁻³ |
|--------|--------|--------|---|---|--|
| 293.15 | 0.0706 | 0.0001 | 0.9967 ^[c] | 0.9984 | -0.0017 |
| | 0.3606 | 0.0001 | 0.9778 ^[c] | 0.9897 | -0.0119 |
| 298.15 | 0.0001 | 0.009 | 1.0026 ^[b] | 1.0026 | 0.0001 |
| | 0.0001 | 0.0188 | 1.0084 ^[b] | 1.0085 | -0.0001 |
| | 0.0001 | 0.0414 | 1.0204 ^[b] | 1.0206 | -0.0002 |
| | 0.0001 | 0.0690 | 1.0331 ^[b] | 1.0329 | 0.0002 |
| | 0.0001 | 0.2054 | 1.0699 ^[b] | 1.0698 | 0.0001 |
| | 0.0001 | 0.2884 | 1.0798 ^[b] | 1.0811 | -0.0013 |
| 303.15 | 0.0161 | 0.0546 | 1.0227 ^[e] | 1.0230 | -0.0003 |
| | 0.0321 | 0.0408 | 1.0157 ^[e] | 1.0155 | 0.0002 |
| | 0.0121 | 0.0308 | 1.0120 ^[e] | 1.0126 | -0.0006 |
| | 0.0241 | 0.0205 | 1.0066 ^[e] | 1.0065 | 0.0001 |
| | 0.0361 | 0.0102 | 1.0003 ^[e] | 1.0005 | -0.0002 |
| | 0.0001 | 0.0188 | 1.0068 ^[b] | 1.0069 | -0.0001 |
| | 0.0001 | 0.0414 | 1.0182 ^[b] | 1.0188 | -0.0006 |
| | 0.0001 | 0.0690 | 1.0311 ^[b] | 1.0308 | 0.0003 |
| | 0.0481 | 0.0001 | 0.9946 ^[d] | 0.9954 | -0.0008 |
| | 0.0797 | 0.0001 | 0.9941 ^[d] | 0.9952 | -0.0011 |
| 305.05 | 0.0197 | 0.0001 | 0.9940 ^[c] | 0.9946 | -0.0006 |
| | 0.1734 | 0.0001 | 0.9879 ^[c] | 0.9864 | 0.0015 |
| | 0.3606 | 0.0001 | 0.9685 ^[c] | 0.9742 | -0.0057 |
| | 0.6045 | 0.0001 | 0.9483 ^[c] | 0.9594 | -0.0111 |
| 313.15 | 0.0481 | 0.0001 | 0.9888 ^[d] | 0.9905 | -0.0017 |
| | 0.5396 | 0.2751 | 0.9888 ^[a] | 0.9714 | 0.0174 |
| | 0.2995 | 0.0989 | 0.9884 ^[a] | 0.9888 | -0.0004 |
| | 0.288 | 0.2943 | 1.0189 ^[a] | 1.0183 | 0.0007 |
| | 0.407 | 0.2961 | 1.0063 ^[a] | 0.9979 | 0.0085 |
| | 0.2976 | 0.4021 | 1.0201 ^[a] | 1.0260 | -0.0059 |
| | 0.3895 | 0.0001 | 0.9613 ^[a] | 0.9609 | 0.0004 |
| | 0.4987 | 0.5013 | 1.0104 ^[a] | 1.0047 | 0.0056 |

Tabla 5.7 Continuación.

| T/K | x1 | x2 | $\rho_{exp} \times 10^{-3}$ kg·m ⁻³ | $\rho_{cal} \times 10^{-3}$ kg·m ⁻³ | $(\rho_{exp} - \rho_{cal}) \times 10^{-3}$ kg·m ⁻³ |
|--------|--------|-----------------------|---|---|--|
| 313.15 | 0.4923 | 0.2922 | 0.9986 ^[a] | 0.9822 | 0.0165 |
| | 0.1024 | 0.3006 | 1.0490 ^[a] | 1.0512 | -0.0023 |
| | 0.3893 | 0.0986 | 0.9813 ^[a] | 0.9749 | 0.0064 |
| | 0.3884 | 0.1921 | 0.9932 ^[a] | 0.9881 | 0.0051 |
| | 0.5904 | 0.0001 | 0.9391 ^[a] | 0.9422 | -0.0031 |
| | 0.3007 | 0.4982 | 1.0336 ^[a] | 1.0307 | 0.0029 |
| 315.05 | 0.0197 | 0.0001 | 0.9893 ^[c] | 0.9905 | -0.0012 |
| | 0.1734 | 0.0001 | 0.9797 ^[c] | 0.9794 | 0.0003 |
| 316.25 | 0.3606 | 0.0001 | 0.9593 ^[c] | 0.9597 | -0.0004 |
| | 0.6045 | 0.0001 | 0.9393 ^[c] | 0.9340 | 0.0053 |
| 323.15 | 0.0481 | 0.0001 | 0.9827 ^[d] | 0.9850 | -0.0023 |
| | 0.0797 | 0.0001 | 0.9840 ^[d] | 0.9836 | 0.0005 |
| | 0.2858 | 0.5609 | 1.0287 ^[a] | 1.0243 | 0.0045 |
| | 0.1994 | 0.4022 | 1.0347 ^[a] | 1.0306 | 0.0041 |
| | 0.1940 | 0.4932 | 1.0343 ^[a] | 1.0362 | -0.0019 |
| | 0.1000 | 0.5885 | 1.0546 ^[a] | 1.0565 | -0.0020 |
| | 0.1038 | 0.7022 | 1.0615 ^[a] | 1.0579 | 0.0036 |
| | 0.6001 | 0.3999 | 0.9779 ^[a] | 0.9793 | -0.0013 |
| | 0.1876 | 0.6472 | 1.0456 ^[a] | 1.0427 | 0.0029 |
| | 0.0800 | 0.9200 | 1.0672 ^[a] | 1.0648 | 0.0024 |
| 0.3923 | 0.4647 | 1.0065 ^[a] | 1.0038 | 0.0027 | |
| 333.15 | 0.0481 | 0.0001 | 0.9757 ^[d] | 0.9789 | -0.0032 |
| | 0.4987 | 0.5013 | 0.9858 ^[a] | 0.9879 | -0.0021 |
| | 0.1958 | 0.2016 | 0.9991 ^[a] | 1.0041 | -0.0050 |
| | 0.101 | 0.2935 | 1.0306 ^[a] | 1.0335 | -0.0029 |
| 338.95 | 0.3606 | 0.0001 | 0.9403 ^[c] | 0.9304 | 0.0100 |
| 343.15 | 0.0481 | 0.0001 | 0.9689 ^[d] | 0.9723 | -0.0034 |
| | 0.0226 | 0.0001 | 0.9755 ^[a] | 0.9750 | 0.0005 |
| | 0.4987 | 0.5013 | 0.9788 ^[a] | 0.9795 | -0.0008 |
| | 0.9998 | 0.0001 | 0.9023 ^[a] | 0.8928 | 0.0095 |
| 350.95 | 0.3606 | 0.0001 | 0.9299 ^[c] | 0.9150 | 0.0150 |
| | 0.6054 | 0.0001 | 0.9096 ^[c] | 0.8617 | 0.0479 |

Tabla 5.7 Continuación.

| T/K | x ₁ | x ₂ | $\rho_{\text{exp}} \times 10^{-3}$ kg·m ⁻³ | $\rho_{\text{cal}} \times 10^{-3}$ kg·m ⁻³ | $(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}}) \times 10^{-3}$ kg·m ⁻³ |
|--------|----------------|----------------|--|--|--|
| 353.15 | 0.0481 | 0.0001 | 0.9610 ^[d] | 0.9652 | -0.0042 |
| 361.85 | 0.0197 | 0.0001 | 0.9615 ^[c] | 0.9625 | -0.0010 |
| | 0.3606 | 0.0001 | 0.9181 ^[c] | 0.9010 | 0.0171 |

[a] Ramírez-Verduzco (2001)

[b] Maham et al., 1994.

[c] Xu et al., 1991.

[d] Li et al., 1994.

[e] Hsu et al., 1997.

En párrafos anteriores se mencionó que una de las aplicaciones de utilizar la correlación de valores experimentales de volumen molar de exceso, está relacionada con la posibilidad de proporcionar valores de densidad, a condiciones dadas de concentración y temperatura, para la determinación de datos experimentales de tensión superficial empleando métodos como el de ascenso capilar o el de gota pendiente, la cual se lleva a cabo a través del empleo de la ecuación de Young-LaPlace (Ramírez Verduzco, 2001), esta ecuación, aplicada al caso de la determinación de la tensión superficial empleando el método de ascenso capilar toma la forma mostrada en la ecuación 5.1.19 donde: g , es la aceleración de la gravedad; ρ_{β} , es la densidad de la fase líquida (habiendo despreciado la correspondiente a la fase vapor); Δh_{12} , es la diferencia de alturas de las columnas de líquido de la sustancia bajo estudio entre dos capilares contiguos de radios r_1 y r_2 , respectivamente (Ramírez Verduzco, 2001).

$$\gamma = \frac{g\rho_{\beta}\Delta h_{12}}{2} \left(\frac{r_1 r_2}{r_1 - r_2} \right) \quad 5.1.19$$

Para el caso del empleo del método de la gota pendiente, la ecuación de trabajo es la siguiente:

$$\gamma = \Delta\rho g (de)^2 (1/H_f) \quad 5.1.20$$

Con S_f , el parámetro de forma, definido como:

$$S_f = ds/de \quad 5.1.21$$

donde: γ es la tensión superficial en $mN \cdot m^{-1}$; $\Delta\rho$ es la diferencia en densidades entre la del líquido y del vapor en $kg \cdot m^{-3}$; g es la aceleración de la gravedad en $m \cdot s^{-2}$; de es el diámetro horizontal máximo de la gota en m ; ds es el diámetro horizontal menor en m ; H_f es un factor de forma (obtenido de tablas); y S_f es el parámetro de forma.

Por lo que, se miden los valores d_e y d_s de la gota pendiente, ver Figura 5.3, la cantidad S_f se obtiene con la ecuación (5.1.21) y con este valor, se determina H_f usando tablas.

Ramírez-Verduzco (2001) realizó un ejercicio donde muestra el efecto del error obtenido al derivar el valor de densidad empleando el esquema de correlación motivo de esta sección, llegando a la conclusión que, los resultados de tensión superficial tienen ± 0.09 % de error relativo, empleando el valor de densidad derivado, lo cual cae dentro del valor de error experimental del método empleado para determinar la tensión superficial, el cual es de $\pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$.

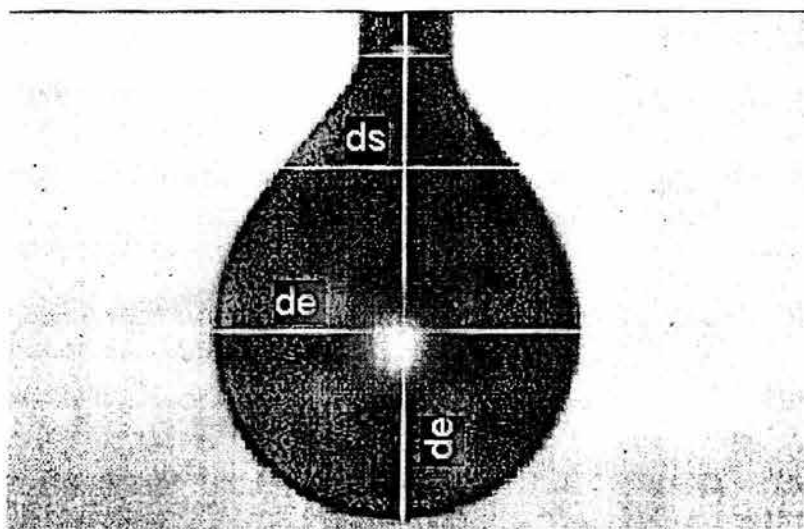


Figura 5.5 Fotografía de una gota de líquido generada durante la determinación de la tensión superficial empleando el método de la gota pendiente.

A manera de conclusión se puede mencionar que, lo mostrado en esta sección es una contribución de este trabajo enfocado a conformar un esquema de correlación del volumen molar de exceso, y su relación con las determinaciones experimentales de densidad de mezclas líquidas, empleando la ecuación polinomial de Redlich-Kister, lo que permite actualmente correlacionar los datos experimentales de volumen molar de exceso, obtenidos en todo el intervalo de concentración, así como en intervalos relativamente amplios de temperatura, de manera simultánea para su correlación, y la posibilidad de proveer esta propiedad para el caso de determinar la tensión superficial de un sistema dado donde, tal como se comentó ya, es necesario el valor de esta propiedad.

5.2. Tensión Superficial de Sustancias Puras. Correlación, estimación y/o predicción.

Una de las propiedades termofísicas que ha recibido atención especial por parte de diversos investigadores por muchos años, es la Tensión Superficial. Esta propiedad corresponde a la energía requerida para que la capa superficial que limita una fase líquida en equilibrio con su vapor sea formada. Desde el punto de vista de los procesos de separación, se ha considerado que esta propiedad influye en todos los procesos de transferencia de materia que se llevan a cabo entre una fase líquida y una vapor. Un problema serio relacionado con la determinación experimental de esta propiedad es que ésta implica el conocimiento paralelo del valor de densidad para el sistema bajo estudio. Por otro lado, la determinación experimental de la tensión superficial de líquidos puros se lleva a cabo regularmente en intervalos relativamente pequeños de temperatura, esto debido a limitaciones propias de las técnicas experimentales empleadas o implican llevar a cabo estas determinaciones en sistemas abiertos, con lo que la medición se lleva a cabo a la presión de saturación del líquido con el aire y no con su vapor. En el caso de líquidos de temperatura de ebullición relativamente baja, esta limitación es todavía más importante, ya que es factible la evaporación de la muestra antes de llegar a la temperatura de interés para la medición correspondiente.

En vista de lo anterior, como parte de las contribuciones de este trabajo, se llevó a cabo la tarea de revisar la literatura relacionada con la correlación de datos experimentales de tensión superficial de sustancias puras, se encontraron diversas contribuciones con estos fines que incluyen ecuaciones empíricas y semiempíricas, ecuaciones de estado, etc., entre las que se que se mencionan las contribuciones de Sugden (1924) y McLeod (1923) con su ecuación que relaciona a la tensión superficial con el "paracoro", y algunas otras, que se mencionan más adelante, que dieron origen a una de las contribuciones que a continuación se describen.

En este trabajo se desarrolló un esquema de correlación que permite la representación de datos experimentales (interpolación y extrapolación en temperatura) de tensión superficial de las siguientes series homólogas de hidrocarburos: n-alcanos, 1-alquenos, cicloalcanos y aromáticos. Las ecuaciones propuestas representan la tensión superficial de los compuestos de las series homólogas mencionadas como función de su masa molecular y de la temperatura, en el intervalo completo del estado líquido de las mismas, la deducción de las ecuaciones correspondientes se describe con detalle en una sección posterior. Los resultados correspondientes fueron reportados por Romero-Martínez y Trejo (1998). Los parámetros de las ecuaciones propuestas son específicos para cada serie homóloga de sustancias. Los resultados de la correlación permiten representar los valores de tensión superficial dentro del error reportado para los resultados experimentales ($\pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$).

Otra contribución original de este trabajo doctoral es en la misma línea de derivar valores de tensión superficial de sustancias puras. El trabajo correspondió a proponer un

nuevo método para la estimación o predicción de valores de tensión superficial de isómeros de hidrocarburos. Una de las razones principales que condujeron a este hecho es el contar con una metodología de estimación de esta propiedad que sustituyera la idea de considerar, a falta de información experimental específica para el caso de isómeros, por ejemplo de hidrocarburos, que el valor de ésta, por ejemplo, del 2-metilpentano es la misma que aquella para el n-hexano. Aunque al parecer la diferencia en este sentido no es muy grande (19.25 mN m^{-1} para el n-hexano y 18.37 mN m^{-1} para el 2-metilpentano) en muchos casos puede resultar un problema, por ejemplo para el caso del diseño de algún equipo de proceso donde se lleva a cabo transferencia de masa en el sistema, que puede resultar de dimensiones no adecuadas por no considerar estas diferencias en tensión superficial. Lo anterior nos impulsó a proponer algún método que permitiera derivar los valores de esta propiedad para isómeros, en principio de hidrocarburos. Esta contribución va en la línea de abatir en la medida de lo posible, el trabajo experimental requerido para conjuntar una base de datos completa para una propiedad termofísica dada.

5.2.1. Tensión Superficial de Series Homólogas de Hidrocarburos

La tensión superficial de líquidos puros y mezclados es una propiedad termofísica importante para casi cualquier proceso de separación que involucra la transferencia de masa entre las fases líquida y vapor. En particular, las propiedades termofísicas y del equilibrio entre fases son de la máxima importancia para la industria del petróleo en el diseño, operación y optimización de diversos procesos químicos y físicos. También, la tensión superficial es una propiedad que se ha empleado en el análisis sistemático llevado a cabo por diferentes investigadores, para entender el comportamiento asintótico mostrado por diversas propiedades termofísicas. No obstante lo anterior, una revisión de la literatura abierta relacionada con bases de datos sobre la tensión superficial de sustancias puras mostró una gran carencia de esta información, especialmente para intervalos amplios de temperatura, en la región del estado líquido de las sustancias, de modo que se justifica la propuesta de modelos empíricos o semiempíricos que permitan una buena representación del comportamiento experimental de esta propiedad (Romero-Martínez y Trejo, 1998, 2000)

El esquema de correlación desarrollado en este trabajo toma las ideas presentadas por separado por LeGrand y Gaines (1973) quienes propusieron una ecuación que permitió la representación de la tensión superficial de series homólogas de compuestos a una temperatura dada como función de la masa molecular de los miembros de la serie homóloga en cuestión; y por Grigoryev et al. (1992) quienes propusieron una ecuación semiempírica para representar la tensión superficial de un compuesto dado en el intervalo completo de temperatura del estado líquido. Con lo anterior, la idea original de este trabajo consiste en generar un modelo que incorpore las características de las ecuaciones descritas antes, con esto, se cuenta ahora con un modelo que representa la tensión superficial de los miembros de una serie homóloga de compuestos en el intervalo

completo de temperatura del estado líquido, como función de la masa molecular de los miembros de la serie homóloga bajo estudio.

En este trabajo se exploraron dos ecuaciones que representan, según Grigoryev et al (1992) y una línea recta, la funcionalidad de la tensión superficial con temperatura. Los parámetros de las ecuaciones propuestas se optimizaron empleando datos experimentales de tensión superficial de las series homólogas de compuestos: n-alcanos, 1-alquenos, cicloalcanos y aromáticos. La representación de la información experimental empleada se logró dentro del error experimental reportado para esta propiedad la cual es de $\pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$. Se puede mencionar entonces que, las ecuaciones propuestas en este trabajo para representar la tensión superficial de sustancias puras en el intervalo completo de temperatura del estado líquido de las mismas reproducen satisfactoriamente el comportamiento experimental observado.

5.2.1.1 Modelo desarrollado para la correlación de datos de tensión superficial de sustancias puras de series homólogas de hidrocarburos

Considerando que la mayoría de las determinaciones experimentales de tensión superficial de sustancias puras cubren un intervalo limitado de temperatura, muchas de las ecuaciones empleadas para ajustar esta información son lineales o cuadráticas en temperatura, en el mejor de los casos (Bonnet y Pike, 1972). Otras ecuaciones propuestas incluyen la relación de la tensión superficial con alguna propiedad de componente puro, entre éstas se pueden mencionar los métodos propuestos por McLeod (1923), Sudgen (1924), Hildebrand y Scott (1950) y algunos otros.

Para los propósitos de la contribución de este trabajo, se resaltan las ecuaciones siguientes: Le Grand y Gaines (1973) reportaron una ecuación empírica para relacionar datos experimentales de tensión superficial de polímeros líquidos o de series homólogas de líquidos orgánicos como función lineal de su masa molecular, a una temperatura dada, la cual tiene la forma siguiente:

$$\gamma = \gamma_{\infty} - \frac{k}{M^{2/3}} \quad 5.2.1$$

donde, γ es la tensión superficial, γ_{∞} es la tensión superficial de un componente de la serie homóloga, con masa molecular infinita, k es la pendiente de graficar γ en función de $M^{-2/3}$ y M es la masa molecular del componente puro bajo estudio.

Estos autores mostraron entonces que, una dependencia lineal de γ con $M^{-2/3}$ puede ser obtenida con gran generalidad para diversas series homólogas de compuestos. Le Grand y Gaines (1973) reportan valores correspondientes a los parámetros γ_{∞} y k de la ecuación (4.2.1) a cada temperatura a la que encontraron datos experimentales de la tensión superficial ortobárica para n-alcanos (a 0 y 60 °C), 1-alquenos (a 0 y 60 °C) y otros

derivados de alcanos (a 30 °C). La funcionalidad mostrada en la ecuación (4.2.1) fue probada también por Siow y Patterson (1971) empleando un método de estados correspondientes.

Más recientemente, Grigoryev et al. (1992) llegaron a una ecuación, empleando leyes de exponentes críticos, que relaciona la tensión superficial, de manera individual, de cuatro n-alcanos (n-pentano, n-hexano, n-heptano, y n-octano) como función de la temperatura desde aquella del punto triple hasta la del punto crítico líquido-vapor. Esta ecuación representa los datos experimentales de tensión superficial de los n-alcanos mencionados con una desviación estándar de alrededor de $\pm 0.3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. La ecuación del trabajo original de Grigoryev et al. (1992) puede reducirse a la forma siguiente:

$$\gamma = \gamma_0 \tau^{1.26} + \gamma_1 \tau^{1.76} \quad 5.2.2$$

Estos autores emplearon a γ_1 como un parámetro ajustable, mientras que γ_0 la obtuvieron empleando leyes de exponentes críticos para cada uno de los n-alcanos mencionados, y τ la diferencia en temperatura reducida $1-T/T_c$; donde T_c es la temperatura crítica líquido-vapor del componente puro.

Considerando las características específicas de las dos últimas ecuaciones, esto es, la ecuación (5.2.1) relaciona a la tensión superficial de series homólogas de compuestos con la masa molecular a una temperatura constante, mientras que la ecuación (5.2.2) relaciona a la tensión superficial con la temperatura para cada n-alcano, es casi inmediata la propuesta de una ecuación híbrida, la cual se puede considerar generalizada, con sólo dos parámetros ajustables, que permite la correlación de datos experimentales de tensión superficial ortobárica de series homólogas de hidrocarburos, considerando simultáneamente su funcionalidad con temperatura en el intervalo completo del estado líquido, y de su masa molecular. La nueva ecuación tiene la forma siguiente:

$$\gamma = a_0 \tau^{1.26} + \frac{a_1 \tau^{1.76}}{M^{2/3}} \quad 5.2.3$$

en esta ecuación, γ es la tensión superficial ortobárica, a_0 y a_1 son parámetros ajustables, τ es la diferencia en temperatura reducida ya definida antes, y M es la masa molecular de cada miembro de la serie homóloga considerada.

De la ecuación 5.2.3, se puede mencionar que, con sólo dos parámetros ajustables es capaz de representar (dentro del error experimental) valores experimentales de la tensión superficial de compuestos puros de varias series homólogas, como función de la temperatura, desde el punto triple hasta la temperatura crítica, y como función de la masa molecular de cada sustancia. De modo que esta ecuación amalgama las bondades

individuales de las ecuaciones 5.2.1 y 5.2.2. La ecuación 5.2.3 se incluyó en un trabajo publicado por Romero-Martínez y Trejo (1998) con el nombre de ecuación GSTE2.

En un intento por lograr una mejor representación de la información experimental empleada durante la correlación, se probó también la ecuación 5.2.4, la cual incorpora dos parámetros ajustables más, los que se emplean para introducir una funcionalidad lineal con la masa molecular a los parámetros a_0 y a_1 de la ecuación 5.2.3. Esta ecuación se incluyó también en el trabajo de Romero-Martínez y Trejo (1998) como ecuación GSTE4 dado que ahora son cuatro los parámetros que se ajustan.

$$\gamma = (a_0 + a_1 M)\tau^{1.26} + (b_0 + b_1 M)\tau^{1.76} \quad 5.2.4$$

Al igual que en las ecuaciones anteriores, γ es la tensión superficial, a_0 , a_1 , b_0 y b_1 son parámetros ajustables, τ es la escala inversa en temperatura reducida, y M es la masa molecular de un compuesto dado dentro de la serie homóloga bajo estudio.

5.2.1.2. Esquema de Correlación de la tensión superficial de sustancias puras de series homólogas de hidrocarburos

Para correlacionar los datos experimentales de tensión superficial disponibles para los hidrocarburos de las diferentes series homólogas ya mencionadas, se requiere contar con valores de las propiedades de componente puro incluidas en las ecuaciones 5.2.3 y 5.2.4, las que básicamente consisten de la masa molecular, y la temperatura crítica líquido-vapor de las diferentes sustancias puras consideradas. Los valores empleados se obtuvieron de diversas fuentes: Ambrose y Walton (1989), Dreisbach (1959), Hoy (1985), Reid et al. (1987), Simmrock et al. (1986), y Walas (1985). Los valores experimentales de tensión superficial se tomaron de: Grigoryev et al. (1992) para n-pentano a n-octano en un intervalo amplio de temperatura, el resto de los valores experimentales de tensión superficial empleados para estos propósitos se tomaron de la compilación de Jasper (1972). La correlación se llevó a cabo empleando la técnica de mínimos cuadrados junto con el método de Gauss-Newton, para minimizar la siguiente función objetivo:

$$F = \min \sum_{i=1}^n (\gamma_i^{\text{exp}} - \gamma_i^{\text{cal}})^2 \quad 5.2.5$$

La función objetivo representada por la ecuación 5.2.5 se cumplió para los n puntos experimentales de cada una de las series homólogas de hidrocarburos estudiadas en esta etapa del trabajo. La calidad de la correlación se evaluó a través de la desviación estándar, la cual considera el cuadrado de la sumatoria de las diferencias entre valores experimentales y calculados de tensión superficial, el número total de puntos n , y el número de parámetros ajustables m , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\sigma_{\gamma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\gamma_i^{\text{exp}} - \gamma_i^{\text{cal}})^2}{n - m}} \quad 5.2.6$$

5.2.1.3. Resultados de la Correlación de datos experimentales de tensión superficial de sustancias puras de series homólogas de hidrocarburos

En esta sección se incluyen los resultados obtenidos de la correlación de valores experimentales de tensión superficial de miembros de las siguientes series homólogas de hidrocarburos: n-alcenos, 1-alcenos, cicloalcenos y aromáticos. En la Tabla 5.8 se muestran los resultados obtenidos de la correlación de los 94 datos experimentales reportados por Grigoryev et al. (1992) para la tensión superficial de n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano, en el intervalo completo de temperatura del estado líquido de estas sustancias, empleando la ecuación GSTE2.

Tabla 5.8. Resultados de la correlación de valores experimentales de tensión superficial de los n-alcenos C5-C8 (Grigoryev et al, 1992) empleando la ecuación 5.2.3.

| Parámetros y Desviación estándar | Valores |
|--|---------|
| a_0/mNm^{-1} | 55.42 |
| $a_1/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1} (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})^{2/3}$ | -33.04 |
| $\sigma_{\gamma}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ | 0.16 |

Del análisis de las ecuaciones 5.2.2 y 5.2.3 se puede observar que, es posible llevar a cabo una comparación de los parámetros de las mismas. La Tabla 5.5 muestra esta comparación entre los valores de los parámetros de la ecuación 5.2.2 reportados por Grigoryev et al. (1992) y aquellos obtenidos en este trabajo empleando la ecuación 5.2.3. Puede observarse que a_0 de la ecuación 5.2.3 tiene un valor constante para todos los n-alcenos considerados y es del mismo orden de magnitud que los valores de γ_0 de la ecuación 5.2.2 reportados por Grigoryev et al.(1992) para cada uno de los cuatro n-alcenos incluidos en su estudio. Los valores de γ_1 , considerado un parámetro ajustable por Grigoryev et al. (1992) pueden también ser comparados con los obtenidos con la ecuación 5.2.3 de este trabajo. Llevando a cabo las transformaciones correspondientes, estos parámetros son también del mismo orden de magnitud, aunque debe mencionarse que los valores obtenidos con la ecuación 5.2.3 muestran un comportamiento más regular con respecto al número de carbonos en la cadena del hidrocarburo. La desviación estándar obtenida con la ecuación 5.2.3, considerando los 94 datos experimentales de tensión superficial reportados por Grigoryev et al (1992) para los 4 n-alcenos C5-C8 es de 0.16 mN m^{-1} , la cual compara satisfactoriamente con los valores individuales

correspondientes reportados por Grigoryev et al (1992), mismos que se muestran en la Tabla 5.9.

Los resultados correspondientes de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial reportados por Grigoryev et al. (1992) para los cuatro n-alcenos ya mencionados, empleando la ecuación 5.2.4 se incluyen en la Tabla 5.10. Como puede observarse, la desviación estándar lograda es similar a la incluida en las Tablas 5.8 y 5.9, por lo que las dos ecuaciones propuestas en este trabajo para la representación de la tensión superficial de series homólogas de hidrocarburos reproducen de manera satisfactoria la funcionalidad de esta propiedad tanto con temperatura como con la masa molecular de los diferentes miembros de las series homólogas estudiadas.

Tabla 5.9. Comparación de valores de los parámetros de la ecuación empleada por Grigoryev et al (1992) para los n-alcenos individuales y aquellos derivados de la ecuación 5.2.3.

| n-Alcano | γ_0 | a_0 | γ_1 | a_1 | $\sigma_\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ |
|-----------|------------|-----------|------------|-----------|---|
| | Ec.5.2.2 | Ec. 5.2.3 | Ec.5.2.2 | Ec. 5.2.3 | Ec. 5.2.2 |
| n-pentano | 53.94 | 55.42 | -0.0048 | -0.0344 | 0.18 |
| n-hexano | 54.78 | 55.42 | -0.0117 | -0.0306 | 0.07 |
| n-heptano | 55.49 | 55.42 | -0.0253 | -0.0276 | 0.10 |
| n-octano | 54.77 | 55.42 | -0.0114 | -0.0253 | 0.14 |

Para tener una mejor idea de la reproducibilidad de la información experimental empleada para llevar a cabo la correlación de valores de tensión superficial, en la figura 5.6 se muestra una gráfica de diferencias entre valores experimentales y calculados de la tensión superficial empleando la ecuación 5.2.4. En esta figura se muestra que la ecuación mencionada reproduce más del 90 % de los puntos considerados para la comparación dentro de $\pm 0.30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, en el intervalo de temperatura de 144 a 569 K, intervalo que abarca tanto la temperatura del punto triple como la crítica líquido-vapor de los cuatro n-alcenos ya mencionados.

Tabla 5.10. Valores de los parámetros ajustables de la ecuación 4.2.4 y desviación estándar de la correlación de valores experimentales de tensión superficial de los n-alcenos $C_5 - C_8$ reportados por Grigoryev et al. (1992).

| a_0 | a_1 | b_0 | b_1 | σ_γ |
|-------------------------------|---|-------------------------------|---|-------------------------------|
| $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ | $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ | $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ | $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ | $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ |
| 55.63 | -0.010 | -3.58 | 0.032 | 0.17 |

Otra forma de visualizar la calidad de la correlación se muestra en la Figura 5.7 donde, se incluyen los puntos experimentales reportados por Grigoryev et al. (1992), representados por símbolos, y los valores obtenidos empleando la ecuación mencionada. En esta figura se puede observar la buena concordancia lograda entre los valores experimentales y calculados de tensión superficial en todo el intervalo de temperatura

del estado líquido de los cuatro n-alcenos ya mencionados. La reproducción de la funcionalidad de la tensión superficial con la temperatura y con la masa molecular de las sustancias bajo estudio, permite un esquema de correlación capaz de rescatar las características de esta propiedad al llegar a la temperatura crítica líquido-vapor de las sustancias bajo estudio, donde la tensión superficial toma el valor de cero.

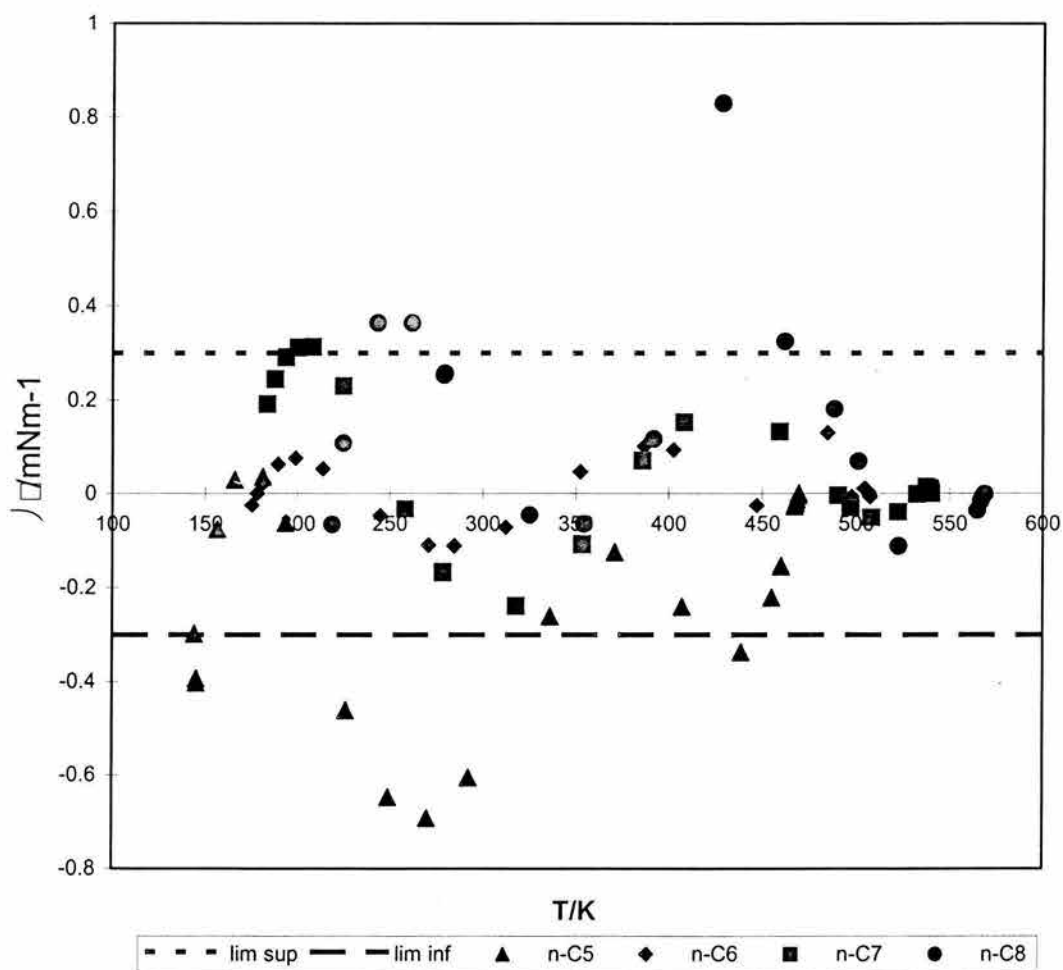


Figura 5.6. Diferencias entre valores experimentales, Grigoryev et al. (1992), y calculados con la ecuación 4.2.3 para los n-alcenos C_5 a C_8 , desde su punto triple y hasta su temperatura crítica líquido-vapor.

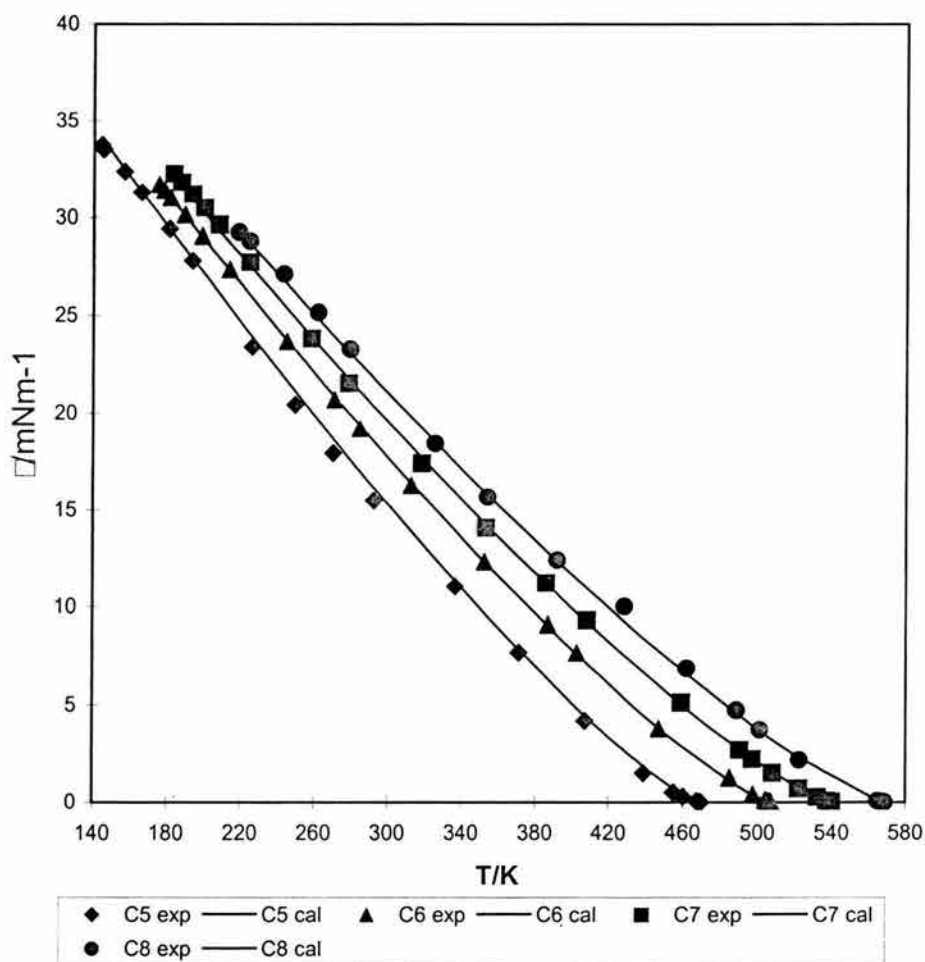


Figura 5.7. Gráfica de tensión superficial en función de temperatura para los n-alcanos C_5 - C_8 . Los símbolos corresponden a los valores experimentales (Grigoryev et al, 1992) y las líneas continuas corresponden a los valores derivados con la ecuación 5.2.3

El esquema de correlación ya descrito se empleó para representar valores experimentales de la tensión superficial de sustancias puras (hidrocarburos) de cuatro series homólogas: n-alcanos, 1-alquenos, cicloalcanos y aromáticos. Para el caso de los n-alcanos se trabajó con otros además de los cuatro reportados por Grigoryev et al. (1992). En la Tabla 5.11 se presentan, de manera resumida, los resultados obtenidos para las diferentes series homólogas consideradas en este trabajo. En esta tabla se incluyen: el intervalo en número de átomos de carbono que se cubrió para cada serie homóloga, el número total de puntos experimentales con que se llevó a cabo la comparación entre valores experimentales y derivados con la correlación, los valores de los parámetros ajustables de la ecuación 5.2.3, y la desviación estándar obtenida con la correlación.

Resultados similares a los incluidos en la tabla anterior se obtuvieron para las mismas series homólogas de hidrocarburos con la ecuación 5.2.4. Estos resultados se presentan en la Tabla 5.12, de manera similar a los mostrados en la Tabla 5.11.

De manera global, se puede decir que la calidad de la correlación es buena para las cuatro series homólogas de hidrocarburos consideradas en este trabajo, sin embargo, la desviación estándar obtenida para los hidrocarburos aromáticos se encuentra por arriba del error experimental de la información experimental empleada.

Tabla 5.11. Resultados de la correlación de datos experimentales de tensión superficial de diferentes series homólogas de hidrocarburos empleando la ecuación 5.2.3.

| HIDROCARBURO | n-ALCANOS | 1-ALQUENOS | CICLOALCANOS | AROMÁTICOS |
|--|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Intervalo de átomos de carbono | C ₅ -C ₂₀ | C ₅ -C ₂₀ | C ₅ -C ₈ | C ₆ -C ₁₀ |
| Número de datos | 260 | 159 | 23 | 48 |
| $a_0/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ | 51.01 | 50.53 | 55.06 | 31.90 |
| $a_1/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1} (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})^{2/3}$ | 81.3 | 146.5 | 281.0 | 1085.4 |
| $\sigma_\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ | 0.25 | 0.16 | 0.23 | 0.68 |

Tabla 5.12. Resultados de la correlación de datos experimentales de tensión superficial de diferentes series homólogas de hidrocarburos empleando la ecuación 5.2.4.

| HYDROCARBUROS | n-ALCANOS | 1-ALQUENOS | CICLOALCANOS | AROMÁTICOS |
|--|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Intervalo de átomos de carbono | C ₅ -C ₂₀ | C ₅ -C ₂₀ | C ₅ -C ₈ | C ₆ -C ₁₀ |
| Número de datos | 260 | 159 | 23 | 48 |
| $a_0/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ | 65.70 | 75.945 | 56.246 | 132.68 |
| $a_1/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1} \text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ | -0.11436 | -0.14964 | 0.0064 | -0.65315 |
| $b_0/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ | -14.07 | -28.030 | 21.560 | -64.94 |
| $b_1/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1} \text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ | 0.13846 | 0.19163 | -0.1102 | 0.64485 |
| $\sigma_\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ | 0.14 | 0.06 | 0.20 | 0.36 |

Algunas características, relacionadas con la funcionalidad con respecto a la masa molecular de los miembros de la serie homóloga bajo estudio y del intervalo de temperatura que se logra abarcar con el parámetro τ , que se pueden resaltar de las ecuaciones 5.2.3 y 5.2.4 tienen que ver con la capacidad que se tiene ahora para intentar

tanto la interpolación como la extrapolación para derivar valores de tensión superficial a temperaturas no consideradas durante la correlación o para miembros de una serie homóloga dada que de igual manera no se hayan considerado durante este proceso. En este sentido, una prueba más realizada con las dos ecuaciones ya mencionadas se realizó comparando los valores experimentales de tensión superficial reportados por Calado et al. (1978) para el n-Butano con los “predichos” con las dos ecuaciones propuestas en este trabajo obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 5.13.

Como puede observarse en la Tabla 5.13, los valores de tensión superficial obtenidos de la predicción comparan satisfactoriamente con aquellos reportados por Calado et al (1978), la comparación se realizó para el intervalo de temperatura de 238-273 K. La tabla muestra una ligera ventaja de la ecuación 5.2.3 con respecto a la 5.2.4, esto como función del promedio de las diferencias entre valores experimentales y calculados de tensión superficial y su desviación estándar anotadas en esta tabla; de hecho, los valores de desviación estándar mostrados en esta tabla para las dos ecuaciones empleadas muestran valores del orden de la incertidumbre experimental reportada por Calado et al (1978) la cual es de $\pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$. De manera gráfica, esta comparación se muestra en la Figura 5.8, en esta figura se muestran los datos experimentales junto con resultados de la predicción empleando las dos ecuaciones propuestas en este trabajo. Se muestra además la capacidad que tienen ambas ecuaciones para proporcionar valores de tensión superficial en todo el intervalo de temperatura del estado líquido de las sustancias, con resultados congruentes al compararlos con los valores experimentales, aunque éstos se tengan sólo para un intervalo limitado de temperatura.

Tabla 5.13. Comparación de valores experimentales de tensión superficial para el n-butano (Calado et al., 1978) y aquellos predichos con las ecuaciones 5.2.3 y 5.2.4.

| T/K | γ^{exp} mNm^{-1} | γ^{cal} (Ec. 4.2.3) mNm^{-1} | $\Delta\gamma$ (Ec.4.2.3) mNm^{-1} | γ^{cal} (Ec.4.2.4) mNm^{-1} | $\Delta\gamma$ (Ec. 4.2.4) mNm^{-1} |
|-------|--|--|--|---|---|
| 238.0 | 19.19 | 19.59 | -0.40 | 19.59 | -0.40 |
| 248.3 | 17.85 | 18.26 | -0.41 | 18.28 | -0.43 |
| 253.2 | 17.37 | 17.63 | -0.26 | 17.66 | -0.29 |
| 258.1 | 16.88 | 17.01 | -0.13 | 17.04 | -0.16 |
| 267.8 | 15.65 | 15.78 | -0.13 | 15.84 | -0.19 |
| 273.3 | 14.97 | 15.09 | -0.12 | 15.16 | -0.19 |
| | | Promedio de Diferencias | -0.24 | | -0.28 |
| | | Desviación Estándar de las Diferencias | 0.14 | | 0.12 |

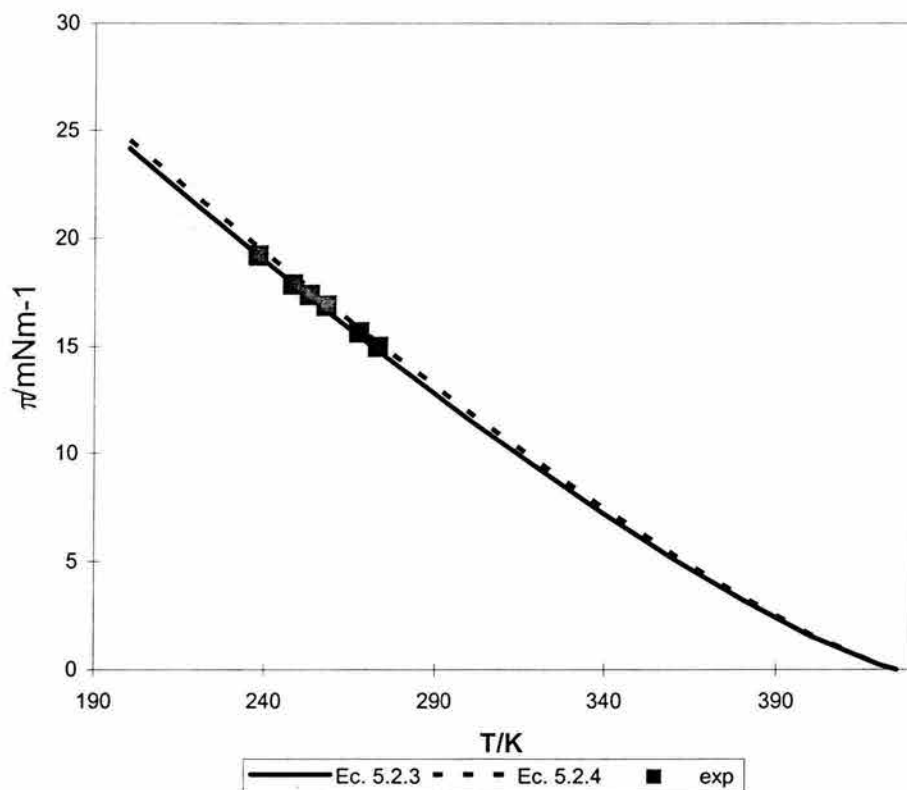


Figura 5.8. Comparación entre valores experimentales (Calado et al., 1978) y predichos de tensión superficial para el n-butano. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas corresponden a los valores calculados con las dos ecuaciones propuestas en este trabajo.

A manera de conclusión para esta sección, podemos decir que las dos ecuaciones (5.2.3 y 5.2.4) propuestas en este trabajo para representar la tensión superficial de sustancias puras de series homólogas de hidrocarburos reproducen de manera satisfactoria las características más importantes del comportamiento experimental observado para esta propiedad. Se logra reproducir la disminución del valor de tensión superficial a medida que se disminuye la masa molecular de un miembro dado dentro de una serie homóloga, y la disminución del valor de tensión superficial a medida que se incrementa la temperatura para cada miembro de la serie homóloga. Las dos ecuaciones propuestas proporcionan predicciones satisfactorias de valores de la tensión superficial para miembros de la serie homóloga no incluidos en el esquema de correlación, o a temperaturas fuera del intervalo para el cual existe información experimental.

El trabajo futuro relacionado con lo desarrollado en este sentido incluye el hacer comparaciones con valores experimentales de tensión superficial de miembros de las diferentes series homólogas de hidrocarburos consideradas en este trabajo a medida que éstos vayan apareciendo en la literatura abierta, o que sea posible determinarlos en

nuestro laboratorio, o probar el esquema de correlación desarrollado para otras series homólogas de compuestos.

5.2.2. Tensión Superficial de Isómeros de las Series Homólogas de Hidrocarburos

En esta sección se presenta una contribución original adicional de este trabajo sobre la tensión superficial de sustancias puras. Como se sabe, el comportamiento de las propiedades termofísicas y del equilibrio de fases de fluidos puros y mezclas es de gran importancia práctica en el diseño, construcción, operación y optimización de diferentes equipos y procesos industriales, así como científica, ya que permiten probar teorías o modelos. Para estos fines, es deseable contar con información en amplios intervalos de temperatura y/o presión, y de preferencia valores obtenidos del experimento. Sin embargo, la experimentación sobre cualquiera de las propiedades termofísicas de las sustancias resulta, en la mayoría de los casos, muy difícil y costosa de obtener, por lo que se han efectuado diferentes intentos por hacer uso de ecuaciones empíricas o teóricas que permitan generalizar el comportamiento experimental observado, utilizando para esto el volumen limitado de información experimental disponible. La tensión superficial es una de esas propiedades, la cual resulta de importancia en cualquier proceso que involucre la transferencia de materia entre las fases líquida y vapor, como en el caso de la destilación y de la absorción.

Adicionalmente a lo desarrollado en la sección inmediata anterior, se propone una nueva metodología para derivar valores de tensión superficial correspondientes a isómeros de sustancias puras, donde se aprovechan las ecuaciones 5.2.3 y 5.2.4. El trabajo desarrollado incluye resultados solamente para isómeros de las series homólogas de n-alcenos y 1-alquenos. La razón de esto último tiene que ver con la escasa información experimental sobre tensión superficial, reportada para isómeros de otras series homólogas, o la falta de valores de las propiedades necesarias para derivar el valor de tensión superficial correspondiente. No obstante lo anterior, la metodología propuesta se probó con alrededor de 500 puntos experimentales disponibles para isómeros del n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano y 1-penteno. El error relativo promedio obtenido de la comparación entre valores experimentales y calculados fue de 1.5 %, cubriendo el intervalo de temperatura entre 270 y 330 K. Dado que la metodología propuesta para estos fines puede utilizar la ecuación 5.2.3 o la 5.2.4, es posible obtener valores de tensión superficial para un isómero dado en todo el intervalo de temperatura del estado líquido del mismo. Los resultados de esta contribución formaron parte de un trabajo publicado recientemente (Romero-Martínez et al., 2000).

5.2.2.1 Metodología propuesta para la estimación de la tensión superficial de isómeros de hidrocarburos

La idea detrás de la contribución que se discute en esta sección está basada en el hecho que, en la mayoría de los casos, cuando se hace necesario contar con información experimental o derivada de alguna propiedad termofísica dada, de una sustancia isomérica, si ésta no está disponible, regularmente se hace la suposición que el valor más apropiado debería ser: aquel del miembro normal correspondiente. Por ejemplo, si se tiene la necesidad de conocer el valor de tensión superficial del 2-metilpentano, y si éste no está disponible, se toma el del n-hexano como una aproximación recomendable. Este hecho hace que muchas veces la aproximación no sea realmente la adecuada ya que, por ejemplo, en el caso de un simulador que va a dimensionar un equipo de proceso, esto puede provocar un sobrediseño que implica a su vez un cierto riesgo, el cual sería menor si se conociera con mayor precisión el valor de esta propiedad para el isómero en cuestión. Por esta razón, en este trabajo se desarrolló la contribución original relacionada con la predicción/estimación de la tensión superficial de isómeros de las series homólogas de hidrocarburos n-alcenos y 1-alcenos.

Hasta la fecha, ninguna de las ecuaciones reportadas para la correlación de la tensión superficial de sustancias puras ha contemplado el trabajar con isómeros de las series homólogas de compuestos como los considerados en este trabajo, lo cual dejaba un hueco grande por cubrir en un intento por conocer el valor de esa propiedad para diversos hidrocarburos, en un amplio intervalo de temperatura, esto corresponde a la contribución adicional de este trabajo.

En la metodología propuesta, se aprovecha el trabajo ya descrito en la sección anterior, el cual fue reportado por Romero-Martínez y Trejo (1998). La metodología permite predecir o derivar valores de tensión superficial de isómeros de las series homólogas ya mencionadas, empleando directamente los valores de tensión superficial correspondientes a los miembros lineales de estas series, y modificándolos por un factor empírico que se propone para cada uno de los isómeros bajo estudio, el cual se calcula a partir de valores de volumen molar y parámetro de solubilidad total de Hildebrand, tanto del hidrocarburo normal como del isómero.

La idea central se basa en el hecho que el valor de la tensión superficial de un isómero dado es aquel del miembro normal modificado por un factor, de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$\gamma_{iso} = \gamma_{nor} \cdot factor \quad 5.2.7$$

donde el factor empírico propuesto se evalúa para cada isómero utilizando la siguiente expresión:

$$factor = \frac{\delta_{iso} V_{nor}}{\delta_{nor} V_{iso}} \quad 5.2.8$$

donde: δ es el parámetro de solubilidad total de Hildebrand y V es el volumen molar, ambos a 298.15 K, los subíndices *iso* y *nor* corresponden a isómero y normal, respectivamente.

Para la predicción de los valores correspondientes de tensión superficial de isómeros de las diferentes series homólogas de hidrocarburos consideradas, utilizando la metodología aquí propuesta, se requieren valores del parámetro de solubilidad total de Hildebrand y volumen molar tanto para el miembro normal como para el isómero. Los valores de las propiedades mencionadas para los diferentes isómeros considerados, se obtuvieron de fuentes diferentes (Ambrose y Walton, 1989; Dreisbach, 1959; Hoy, 1985; Reid et al., 1987; Simmrock et al., 1986; Walas, 1985).

Los valores empleados de las diferentes propiedades de componente puro para derivar el parámetro de "isomerismo" propuesto en este trabajo para estimar los valores de tensión superficial de isómeros de hidrocarburos, se muestran en la Tabla 5.14. Como puede observarse en esta tabla se anotan: el nombre del isómero, el volumen molar, el parámetro de solubilidad total y el factor de "isomerismo". Estos valores se incluyen para 4 isómeros del n-hexano, 8 del n-heptano, 14 del n-octano, 30 del n-nonano y 4 del 1-penteno. El parámetro de isomerismo es un parámetro adimensional que toma el valor de la unidad para el miembro normal, y un valor diferente de la unidad para los diferentes isómeros, puede tomar valores por arriba o por debajo de la unidad, lo cual permite discernir de manera correcta las diferencias en el valor de la tensión superficial para el miembro normal y el isómero, las cuales pueden ser positivas o negativas.

Para mostrar el desempeño de la metodología propuesta para la derivación de valores de tensión superficial de isómeros de las diferentes series homólogas de hidrocarburos ya mencionadas, se muestra en la Tabla 5.15 la comparación de los valores experimentales y obtenidos con la metodología propuesta en este trabajo, para isómeros del n-hexano. Los valores experimentales se tomaron de la compilación de Jasper (1972). Como puede observarse en esta tabla, la comparación es excelente, ya que las diferencias entre el valor experimental y el calculado se encuentran dentro de la incertidumbre experimental reportada por Jasper (1972), la cual se estableció en $\pm 0.1 \text{ mNm}^{-1}$. De hecho, el error máximo se observó para el 2,2-dimetilbutano a la temperatura de 313.15 K, lo cual indica que la metodología propuesta reproduce de manera satisfactoria los valores experimentales de tensión superficial de los isómeros considerados.

Debe recordarse aquí que el valor de la tensión superficial del miembro normal para derivar el correspondiente al isómero se obtiene empleando la ecuación 5.2.3, por lo que actualmente, con la metodología propuesta en este trabajo, es posible generar valores de tensión superficial de un isómero dado, en todo el intervalo de temperatura del estado líquido de dicha sustancia. Este hecho se puede corroborar observando la Figura 5.8, la

cual muestra una comparación de los valores de tensión superficial estimados/predichos en todo el intervalo de temperatura del estado líquido de los cuatro isómeros del n-hexano, junto con el n-hexano, con aquellos experimentales reportados por Jasper (1972) en su compilación. Como puede observarse en esta figura, las líneas que representan los valores calculados son consistentes con lo que se observa experimentalmente.

Resultados similares a los mostrados para los isómeros del n-hexano se obtienen para el resto de los isómeros de los hidrocarburos ya mencionados antes. Estos resultados se muestran de manera resumida en la Tabla 5.16, donde se reporta el número de puntos experimentales, el número de isómeros, el intervalo de temperatura para el cual se encontraron datos experimentales, la diferencia máxima entre valor experimental y calculado, la desviación estándar de la comparación y el error relativo promedio en %. De esta Tabla puede establecerse que la predicción de valores de tensión superficial para los 60 isómeros de las series homólogas de hidrocarburos normales para las que se ha efectuado la correlación correspondiente, puede hacerse con un error promedio de alrededor de 1.5 en %, o una desviación estándar promedio de 0.32 mNm^{-1} , que es el valor obtenido con los casi 500 puntos experimentales con los que se ha probado la metodología que se propone en este trabajo. Para ejemplificar la distribución de las diferencias entre valores experimentales y calculados de tensión superficial de isómeros de n-alcenos y 1-alcenos, la Figura 5.9 muestra un gráfico de esta dispersión como función de la temperatura para 14 isómeros del n-octano, de esta figura puede establecerse que al menos el 90 % de los puntos cae en una banda de la desviación estándar promedio ya mencionada.

Tabla 5.14. Valores de volumen molar, parámetro de solubilidad total y factor de "isomerismo" para los diferentes isómeros incluidos en el estudio llevado a cabo en este trabajo.

| ISOMERO | V/ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ | δ / $\text{cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ | Factor |
|----------------------|--------------------------------------|--|--------|
| n-hexano | 131.61 | 7.27 | 1.0000 |
| 2-metilpentano | 132.88 | 7.02 | 0.9564 |
| 3-metilpentano | 130.62 | 7.12 | 0.9868 |
| 2,2-dimetilbutano | 133.17 | 6.69 | 0.9094 |
| 2,3-dimetilbutano | 131.16 | 6.95 | 0.9593 |
| n-heptano | 147.47 | 7.50 | 1.0000 |
| 3-etilpentano | 144.39 | 7.35 | 1.0009 |
| 2-metilhexano | 148.58 | 7.21 | 0.9542 |
| 3-metilhexano | 146.71 | 7.28 | 0.9757 |
| 2,2-dimetilpentano | 149.65 | 6.91 | 0.9079 |
| 2,3-dimetilpentano | 145.02 | 7.23 | 0.9803 |
| 2,4-dimetilpentano | 149.94 | 6.96 | 0.9127 |
| 3,3-dimetilpentano | 145.41 | 7.08 | 0.9574 |
| 2,2,3-trimetilbutano | 146.09 | 6.94 | 0.9341 |

Tabla 5.14. Valores de volumen molar... (continuación)

| ISOMERO | V/ cm ³ mol ⁻¹ | δ / cal ^{1/2} cm ^{-3/2} | Factor |
|-----------------------|---|---|--------|
| n-octano | 163.54 | 7.54 | 1.0000 |
| 3-etilhexano | 161.00 | 7.44 | 1.0023 |
| 2-metilheptano | 164.61 | 7.32 | 0.9645 |
| 3-metilheptano | 162.77 | 7.38 | 0.9834 |
| 4-metilheptano | 163.05 | 7.36 | 0.9791 |
| 2,3-dimetilhexano | 161.31 | 7.31 | 0.9829 |
| 2,4-dimetilhexano | 164.07 | 7.18 | 0.9492 |
| 2,5-dimetilhexano | 165.70 | 7.15 | 0.9359 |
| 3,3-dimetilhexano | 161.80 | 7.20 | 0.9652 |
| 3,4-dimetilhexano | 159.72 | 7.28 | 0.9886 |
| 3-etil-2-metilpentano | 159.70 | 7.32 | 0.9942 |
| 3-etil-3-metilpentano | 157.87 | 7.30 | 1.0029 |
| 2,2,4-trimetilpentano | 166.08 | 6.86 | 0.8959 |
| 2,3,3-trimetilpentano | 158.13 | 7.25 | 0.9944 |
| 2,3,4-trimetilpentano | 159.75 | 7.27 | 0.9871 |
| n-nonano | 179.67 | 7.64 | 1.0000 |
| 3-etilheptano | 177.39 | 7.53 | 0.9983 |
| 4-etilheptano | 176.65 | 7.57 | 1.0078 |
| 2-metiloctano | 180.76 | 7.51 | 0.9771 |
| 3-metiloctano | 178.92 | 7.55 | 0.9924 |
| 4-metiloctano | 179.12 | 7.54 | 0.9899 |
| 2,2-dimetilheptano | 181.50 | 7.28 | 0.9433 |
| 2,3-dimetilheptano | 177.61 | 7.49 | 0.9918 |
| 2,4-dimetilheptano | 180.13 | 7.33 | 0.9570 |
| 2,5-dimetilheptano | 180.38 | 7.38 | 0.9622 |
| 2,6-dimetilheptano | 181.94 | 7.33 | 0.9474 |
| 3,3-dimetilheptano | 177.88 | 7.38 | 0.9757 |
| 3,4-dimetilheptano | 176.29 | 7.51 | 1.0018 |
| 3,5-dimetilheptano | 178.37 | 7.40 | 0.9756 |
| 4,4-dimetilheptano | 177.88 | 7.34 | 0.9704 |
| 3-etil-2-metilhexano | 176.41 | 7.46 | 0.9945 |
| 3-etil-3-metilhexano | 174.02 | 7.45 | 1.0068 |
| 4-etil-2-metilhexano | 178.37 | 7.33 | 0.9664 |
| 4-etil-3-metilhexano | 173.78 | 7.54 | 1.0204 |
| 2,2,3-trimetilhexano | 176.80 | 7.31 | 0.9723 |
| 2,2,4-trimetilhexano | 180.18 | 7.11 | 0.9280 |
| 2,2,5-trimetilhexano | 182.38 | 7.09 | 0.9142 |
| 2,3,3-trimetilhexano | 174.73 | 7.37 | 0.9919 |
| 2,3,4-trimetilhexano | 174.40 | 7.44 | 1.0033 |
| 2,3,5-trimetilhexano | 178.65 | 7.25 | 0.9544 |
| 2,4,4-trimetilhexano | 178.11 | 7.19 | 0.9494 |

Tabla 5.14. Valores de volumen molar... (continuación)

| ISOMERO | V/ cm ³ mol ⁻¹ | δ / cal ^{1/2} cm ^{-3/2} | Factor |
|---------------------------|---|---|--------|
| 3,3,4-trimetilhexano | 172.98 | 7.46 | 1.0142 |
| 3,3-dietilpentano | 171.00 | 7.54 | 1.0369 |
| 3-etil-2,2-dimetilpentano | 175.44 | 7.30 | 0.9785 |
| 3-etil-2,3-dimetilpentano | 171.00 | 7.48 | 1.0287 |
| 2,2,3,3-tetrametilpentano | 170.32 | 7.44 | 1.0273 |
| 1-penteno | 110.39 | 7.07 | 1.0000 |
| cis-2-penteno | 107.83 | 7.31 | 1.0585 |
| trans-2-penteno | 109.06 | 7.28 | 1.0423 |
| 2-methyl-1-buteno | 107.84 | 7.17 | 1.0381 |
| 3-methyl-1-buteno | 111.86 | 6.70 | 0.9352 |

Tabla 5.15 Comparación de valores experimentales (Jasper, 1972) y calculados, con la metodología propuesta en este trabajo, de tensión superficial de isómeros del n-hexano.

| Isómero | T (K) | γ_{exp} (mN m ⁻¹) | γ_{cal} (mN m ⁻¹) | $\Delta\gamma$ (mN m ⁻¹) |
|-------------------|----------|--|--|---|
| 2-metilpentano | 283.15 | 18.37 | 18.41 | -0.04 |
| | 293.15 | 17.38 | 17.37 | 0.01 |
| | 298.15 | 16.87 | 16.85 | 0.02 |
| | 303.15 | 16.37 | 16.33 | 0.04 |
| | 313.15 | 15.36 | 15.32 | 0.04 |
| | 323.15 | 14.39 | 14.31 | 0.08 |
| | 333.15 | 13.39 | 13.33 | 0.06 |
| 3-metilpentano | 283.15 | 19.20 | 19.00 | 0.20 |
| | 293.15 | 18.14 | 17.92 | 0.22 |
| | 298.15 | 17.61 | 17.38 | 0.23 |
| | 303.15 | 17.08 | 16.85 | 0.23 |
| | 313.15 | 16.02 | 15.80 | 0.22 |
| | 323.15 | 14.96 | 14.77 | 0.19 |
| | 333.15 | 13.90 | 13.75 | 0.15 |
| 2,2-dimetilbutano | 283.15 | 17.39 | 17.51 | -0.12 |
| | 293.15 | 16.31 | 16.51 | -0.20 |
| | 298.15 | 15.81 | 16.02 | -0.21 |
| | 303.15 | 15.32 | 15.53 | -0.21 |
| | 313.15 | 14.33 | 14.57 | -0.24 |

Tabla 5.15 Comparación de valores experimentales (Cont.)

| Isómero | T/ (K) | $\gamma_{\text{exp}}/$ (mN m ⁻¹) | $\gamma_{\text{cal}}/$ (mN m ⁻¹) | $\Delta\gamma/$ (mN m ⁻¹) |
|-------------------|-----------|---|---|--|
| 2,3-dimetilbutano | 283.15 | 18.38 | 18.47 | -0.09 |
| | 293.15 | 17.38 | 17.42 | -0.04 |
| | 298.15 | 16.88 | 16.90 | -0.02 |
| | 303.15 | 16.38 | 16.38 | 0.00 |
| | 313.15 | 15.38 | 15.36 | 0.02 |
| | 323.15 | 14.38 | 14.36 | 0.02 |

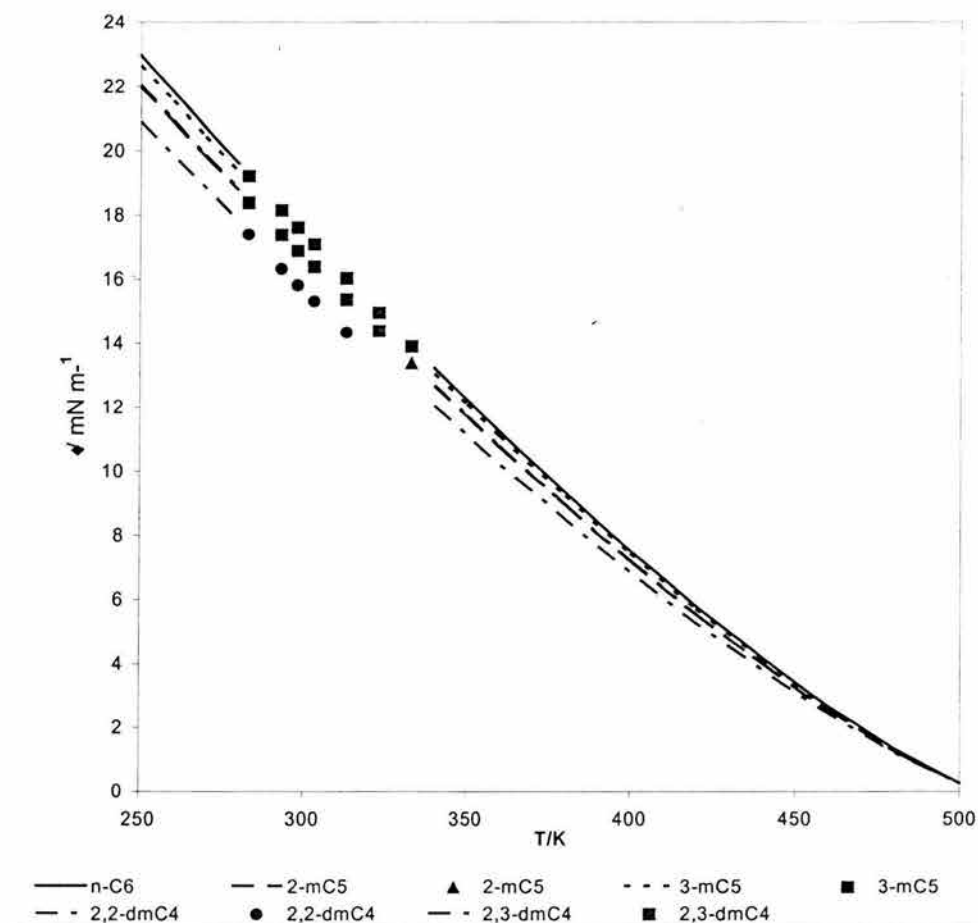


Figura 5.9 Gráfica de tensión superficial en función de temperatura para el *n*-hexano = C6 y sus isómeros (2-metilpentano = 2mC5, 3-metilpentano = 3mC5, 2,2-dimetilbutano = 2,2dmC4, y 2,3-dimetilbutano = 2,3-dmC4). Los símbolos representan a los valores experimentales (Jasper, 1972) y las diferentes líneas corresponden a la predicción de la tensión superficial empleando la metodología propuesta.

Tabla 5.16. Resultados globales de la predicción de valores de tensión superficial de isómeros de diferentes hidrocarburos considerados en este trabajo.

| Isómeros de: | # isómeros | # puntos exp. | $\Delta T/K$ | Dif. Máx mNm^{-1} | Desv.estándar mNm^{-1} | Error rel. promedio % |
|--------------|---------------|------------------|--------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| n-hexano | 4 | 25 | 283-333 | 0.24 | 0.14 | 0.72 |
| n-heptano | 8 | 89 | 253-353 | 0.53 | 0.29 | 1.50 |
| n-octano | 14 | 154 | 283-373 | 0.79 | 0.33 | 0.64 |
| n-nonano | 30 | 214 | 283-333 | 1.33 | 0.39 | 1.49 |
| 1-penteno | 4 | 15 | 283-303 | 0.66 | 0.44 | 2.35 |

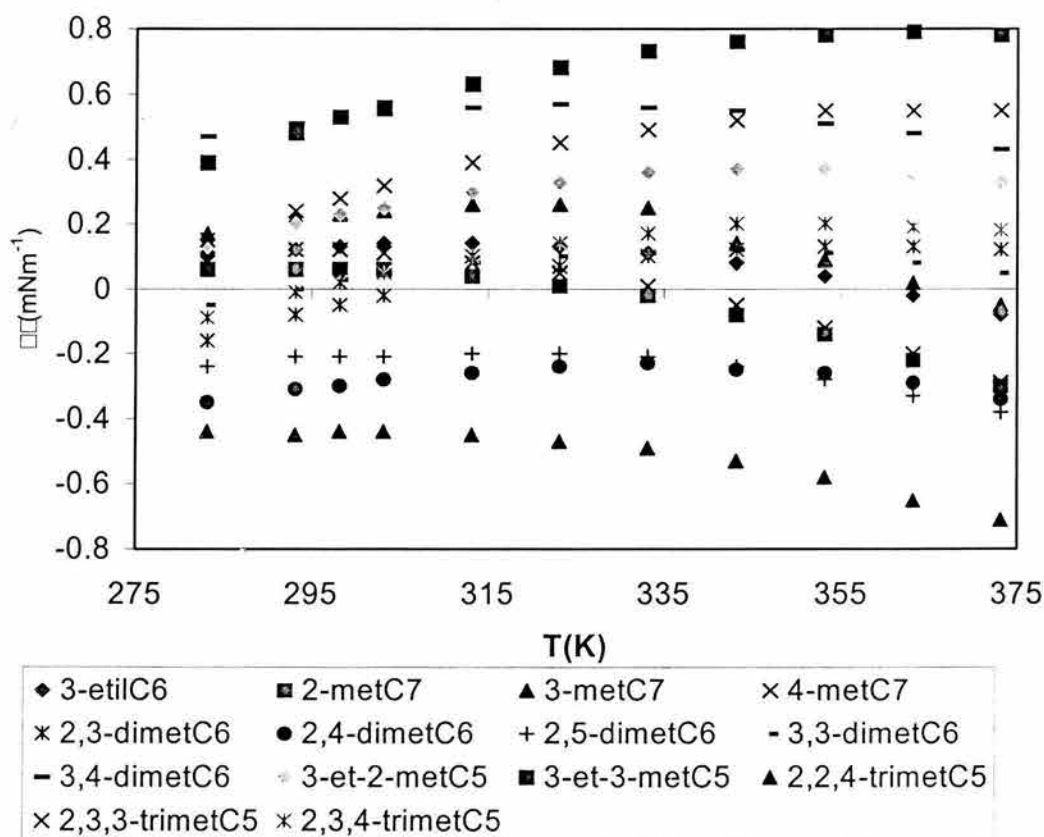


Figura 5.10. Gráfico de diferencias de tensión superficial $\Delta\gamma(\text{exp-cal})$, como función de la temperatura, de 14 isómeros del n-octano, los datos experimentales utilizados son de la compilación de Jasper(1972).

De acuerdo con lo expuesto hasta aquí para el caso de la tensión superficial de sustancias puras, se puede decir que, tanto las ecuaciones que correlacionan la tensión superficial de series homólogas de compuestos como función de la masa molecular de los miembros de la serie homóloga, y de la temperatura en el intervalo completo del estado líquido, como la metodología propuesta para derivar o predecir los valores correspondientes de tensión superficial de isómeros de las series homólogas bajo estudio, resultan alentadoras para poder obtener un comportamiento generalizado de esta propiedad para sustancias puras. A futuro, se contempla continuar explorando la utilidad de lo aquí propuesto, con nuevas series homólogas de compuestos y con más isómeros, aún de las series homologas ya estudiadas. Debe recordarse que la información necesaria tanto para la correlación como para la predicción involucra propiedades tales como: la temperatura crítica, la masa molecular, el volumen molar y el parámetro de solubilidad, las que sorprendentemente no se encuentran reportadas para la gran mayoría de las sustancias de interés.

Las contribuciones descritas en este capítulo permitieron generar una línea de investigación, especialmente en el caso de la tensión superficial donde el trabajo se ha extendido al estudio de la tensión superficial de mezclas. Estos trabajos forman parte de la producción generada a lo largo de los últimos 5 años, lo cual se muestra en la sección relacionada con la producción acumulada durante el periodo del desarrollo de este Trabajo Doctoral.

Debo mencionar aquí también que como parte del trabajo llevado a cabo durante el periodo de desarrollo de esta Tesis, relacionado con las propiedades termofísicas incluidas en este capítulo, se trabajó como Co-Asesor de las Tesis siguientes:

- Amezola-Guzmán, A.B., 1998. Tesis de Licenciatura. Determinación experimental del volumen de exceso de butanonitrilo + alcanos. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana -Azcapotzalco.
- Gómez-Quintana, Roberto, 2000. Tesis de Licenciatura. Densimetría de mezclas ternarias de disolventes para el endulzamiento de corrientes gaseosas. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
- Ramírez-Verduzco, Luis Felipe, 2001. Tesis de Maestría. Estudio de la tensión superficial del sistema ternario 2-amino-2-metil-1-propanol + dietanolamina + agua en todo el intervalo de concentración y a las temperaturas entre (323.15 - 373.15) K. Tesis de Maestría. Facultad de Química de la UNAM.

REFERENCIAS

Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 2nd ed., Interscience Publishers, U.S.A., 1967.

Águila-Hernández, Jacinto, Gómez-Quintana, Roberto, Murrieta-Guevara, Florentino, Romero-Martínez, Ascención, y Trejo, Arturo, 2001. Liquid density of aqueous blended alkanolamines and N-methylpyrrolidone as a function of concentration and temperature. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 861 – 867.

Ambrose D. y Walton J., 1989. Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. *Pure & Appl. Chem.*, 61, 1395-1403.

Amezola-Guzmán, A.B., 1998. Determinación experimental del volumen de exceso de butanonitrilo + alcanos. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco.

Bhattacharya , S. N., y Patterson, D, 1980. Excess heat capacities and orientational order in systems containing hexadecane isomers of different molecular structure. *J. Solution Chem.*, 9: 247-251.

Bonnet J.C. y Pike F.P., 1972. Surface properties of nine liquids. *J. Chem. Eng. Data*, 17, 145-150.

Byrne, G.D. y Hall, C.A., 1978. Numerical solution of systems of nonlinear algebraic equations. Academic Press, New York.

Calado, J.C.G., McLure, I.A., y Soares, V.A.M., 1978. Surface tension for octaclorofluorocyclobutane, n-butane and their mixtures from 233 K to 254 K and vapour pressure, excess Gibbs function and excess volume for the mixture at 233 K. *Fluid Phase Equilibria*, 2:199-213.

Costas, M., y Patterson, D., 1987. Order destruction and order creation in binary mixtures of non-electrolytes. *Thermochim. Acta* 120: 161-181

Cuevas, R. M., Eustaquio-Rincón, R., Romero-Martínez, A., y Trejo, A., 1995. Experimental Liquid-Liquid Miscibility Curves for Binary Systems: Ethanenitrile and Butanenitrile with n-Alkanes, *Fluid Phase Equilibria*, 107: 201-212.

Dreisbach, R.R, 1959. *Physical Properties of Chemical Compounds-II*. Am. Chem. Soc., Washington, D.C.

Gómez-Quintana, Roberto. 2000. Densimetría de mezclas ternarias de disolventes para el endulzamiento de corrientes gaseosas. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Grigoryev B.A., Nemzer B.V., Kurumov D.S., y Sengers J.V., 1992. Surface tension of normal pentane, hexano, heptano, and octane. *Int. J. Thermophys.* 13: 453-464.

Hildebrand, J.H. y Scott, R.L. *Solubility of Non-electrolytes*, (Reinhold Publishing Corp., New York, N.Y., 1950).

Hoy, K.L., 1985. *The Hoy Tables of Solubility Parameters*. Union Carbide Corp., West Virginia.

Hsu, C.-H. y Li, M. H.-J. 1997. Densities of Aqueous Blended Amines. *J. Chem. Eng. Data*, 42, 502-507.

Jasper, J.J., 1972. The surface tension of pure liquid compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1, 841-1010.

LeGrand D.G. y Gaines, Jr. G.L., 1973. Surface tension of homologous series of liquids. *J. Colloid Interface Sci.* 42:181-184.

Kornblatt, J.A., Kornblatt, M.J., Rajotte, I., Bon Hoa, G. H., y Kahn, K.C. 1998. Thermodynamic Volume Cycles for Electron Transfer in the Cytochrome *c* Oxidase and for the Binding of Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase. *Biophys J.*, 75: 435-444.

Li, M.-H.; Lie, Y.-C. 1994. Densities and Viscosities of Solutions of Monoethanolamine + N-Methyldiethanolamine + Water and Monoethanolamine + 2-Amino-2-methyl-1-propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 39, 444-447.

MacLeod, D.B., 1923. On a relation between surface tension and density. *Trans. Faraday Soc.* 19:38-42.

Maham, Y.; Teng, T. T.; Hepler, L. G.; y Mather, A. E. 1994. Densities, Excess Molar Volumes, and Partial Molar Volumes for Binary Mixtures of Water with Monoethanolamine, Diethanolamine, and Triethanolamine from 25 to 80 °C. *J. Sol. Chem.*, 23, 195-205.

Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., y Gomes de Acevedo, E. 1999. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. Prentice-Hall. New Jersey, pp. 216-217.

Ramírez-Verduzco, L.F. 2001. Estudio de la tensión superficial del sistema ternario 2-amino-2-metil-1-propanol + dietanolamina + agua en todo el intervalo de concentración y a las temperaturas entre (323.15 -373.15) K. Tesis de Maestría. Facultad de Química de la UNAM.

Redlich, O., y Kister, A.T., 1948. Algebraic representation of the thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 40: 345 – 348.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., y Poling, B.E., 1987. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York.

Romero-Martínez, A. y Trejo, A., 1998. Surface tension of pure hydrocarbons. *Int. J. Thermophys.*, 19: 1605-1614.

Romero-Martínez, A., Trejo, A., y Murrieta-Guevara, F. 2000. Surface tension of isomers of pure hydrocarbons: a method for estimation and prediction. *Fluid Phase Equilibria*, 171: 1-10.

Simmrock, K.H., Janovsky, R., y Ohnsorge, A., 1986. *Critical Data of Pure Substances, Vol. II, Parts 1 and 2* DECHEMA, University of Dortmund, Germany.

Siow, K.S., and Patterson, D. 1971. The prediction of surface tension of liquid polymers. *Macromolecules*, 4: 26-30.

Sugden, S., 1924. The influence of the orientation of surface molecules on the surface tension of pure liquids. *J. Chem. Soc.* 125:1167-1189.

Van Ness, H.C., y Abbott, M.M., 1982. *Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions*. McGraw-Hill Book Co., New York, pp. 202.

Walas, W.S., 1985. *Phase Equilibria in Chemical Engineering* (Butterworths, Boston).

Xu, S.; Otto, F. D.; Mather, A. E. 1991. Physical Properties of Aqueous AMP Solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 36: 71-75.

CONTRIBUCIONES ORIGINALES DE ESTE TRABAJO

De acuerdo con lo mostrado a lo largo de este trabajo, se pueden resaltar algunas contribuciones originales del mismo:

- La contribución más importante es la relacionada con lo descrito en el Capítulo 2 donde se presentó un nuevo dispositivo experimental, diseñado y construido en su totalidad durante el desarrollo de este trabajo, el cual permite llevar a cabo estudios relacionados con el equilibrio de fases de sistemas que muestran dos y tres fases en equilibrio, con la ventaja de poder observar visualmente estas fases, a través de ventanas de borosilicato. Debe resaltarse el hecho de que este dispositivo puede operar a temperaturas entre la ambiente y hasta 345 K, y a presiones de hasta 3500 kPa. Un detalle importante de este dispositivo es que la celda de equilibrio tiene adaptados varios puertos de muestreo que permiten el muestreo y análisis en línea, a través de un cromatógrafo de gases Varian 3800, de las muestras de las diferentes fases en equilibrio, lo cual permite actualmente obtener resultados de concentración de las especies presentes con una precisión de ± 0.0006 en fracción molar, considerando la estabilidad en la temperatura
- Otra contribución importante es la relacionada con los sistemas experimentales estudiados en este trabajo y reportados en el Capítulo 3. El sistema agua + propileno que permitió llevar a cabo la calibración de este dispositivo experimental, con el cual se obtuvieron resultados experimentales a dos temperaturas (310.94 y 344.26) K que permitieron llevar a cabo una comparación entre resultados obtenidos en este trabajo y reportados por Li y McKetta (1963), la cual arrojó una diferencia promedio de ± 0.001 en fracción molar del propileno (o agua).
- Los resultados experimentales obtenidos para el sistema cuaternario agua + [Metildietanolamina (MDEA) + Dietanolamina (DEA)] 25 % masa + propileno, similares a los obtenidos para el sistema binario ya mencionado sólo que a las temperaturas de (313.15, 323.15 y 333.15) K. Debe resaltarse el hecho que, debido a la gran dificultad que implica el trabajar con muestras de la fase líquida rica en agua o solución acuosa de alcanolaminas, en algunos contados casos, se obtuvieron resultados de la concentración del propileno en estas fases.
- La información experimental del equilibrio de fases líquido-vapor y líquido-líquido-vapor obtenida para el sistema binario a la temperatura de 318.15 K y la obtenida para el sistema cuaternario se reporta por primera vez en la literatura abierta.
- Los resultados obtenidos del cálculo/correlación de datos de la solubilidad del dióxido de carbono en soluciones acuosas de dos alcanolaminas. Para esto, se desarrollaron dos niveles de cálculo que pueden manejarse empleando el modelo

modificado por Hu y Chakma (1990) que tiene como antecedente aquel desarrollado por Kent y Eisenberg (1976). En el primer caso, se obtienen valores de la presión parcial del CO₂ como función de la carga del CO₂ en el sistema, conociendo de antemano los valores de los parámetros de las constantes de equilibrio aparente correspondientes. Esto se efectuó para calcular la presión parcial del CO₂ en soluciones acuosas de mezclas de MEA + MDEA para lo cual se utilizan los parámetros de las ecuaciones que representan las constantes de equilibrio de estas alcanolaminas en solución acuosa.

- Los resultados obtenidos con el esquema de correlación implementado para correlacionar la presión parcial de los gases ácidos CO₂ y/o H₂S en mezclas de un disolvente físico con uno químico, soluciones que actualmente despiertan nuevamente el interés para ser aplicadas en el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos empleando la absorción con disolventes.
- La implementación de un esquema de correlación de datos experimentales de volumen de exceso de sistemas binarios y ternarios que emplea la ecuación de Redlich-Kister. Lo desarrollado en este proyecto permite hacer el cálculo del volumen molar de exceso de un sistema ternario empleando exclusivamente información de los sistemas binarios que conforman al ternario, o la posibilidad de emplear información del volumen molar de exceso tanto de los binarios como del ternario mismo. El sistema ternario que se trabajó para llevar a cabo la implementación del esquema de cálculo/correlación mencionado fue el formado por 2-Amino-2-metil-1-propanol (AMP) (x_1) + Metildietanolamina (MDEA) (x_2) + agua (x_3). El esquema de correlación se reportó ya por Águila-Hernández et al., 2001.
- El esquema de correlación, estimación, predicción de la tensión superficial de sustancias puras, propuesto para la representación de datos experimentales (interpolación y extrapolación en temperatura) de tensión superficial de las siguientes series homólogas de hidrocarburos: n-alcános, 1-alquenos, cicloalcános y aromáticos. Las ecuaciones propuestas representan la tensión superficial de los compuestos de las series homólogas mencionadas como función de su masa molecular y de la temperatura, en el intervalo completo del estado líquido de las mismas. Los resultados correspondientes fueron reportados por Romero-Martínez y Trejo (1998).
- La estimación o predicción de valores de tensión superficial de isómeros de hidrocarburos, para lo que se propuso un método que permite derivar el valor de tensión superficial de un isómero de una serie homóloga dada de hidrocarburos empleando el valor de esta propiedad del miembro "normal" de dicha serie, modificándolo por un parámetro de "isomerismo" que derivamos empleando exclusivamente propiedades conocidas de componente puro (el volumen molar y el parámetro de solubilidad total tanto del isómero como del miembro "normal").

DIVULGACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

El trabajo realizado durante la elaboración de esta Tesis ha conducido a la divulgación de los resultados obtenidos en diversas Revistas Internacionales y Tesis donde he participado como Co-Tutor. Se incluyen los trabajos ya publicados como aquellos en preparación.

PUBLICADOS

- Águila-Hernández, J., Gómez-Quintana, R., Murrieta-Guevara, F., Romero-Martínez, A., y Trejo, A., 2001. Liquid density of aqueous blended alkanolamines and N-methylpyrrolidone as a function of concentration and temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46: 861 - 867.
- Amezola Guzmán, A. B., 1998. Determinación experimental del volumen de exceso de butanonitrilos – alcanos lineales. Tesis de Licenciatura. UAM-Azcapotzalco.
- Gómez Quintana, R., 2000. Densimetría de mezclas ternarias de disolventes para el endulzamiento de corrientes gaseosas. Tesis de Licenciatura. UAM-Azcapotzalco.
- Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M. E., Romero-Martínez A., y Trejo, A. 1998. Solubility of CO₂ in aqueous mixtures of diethanolamine with methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilibria*, 150-151: 721 -729.
- Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M. E., Romero-Martínez A., y Trejo, A. 2000. Gas-liquid equilibrium of H₂S and CO₂ in binary mixtures of monoethanolamine and diethanolamine with physical solvents. *Latin American Applied Research*, 30: 33-39.
- Ramírez Verduzco, L. F., 2001. Estudio de la Tensión Superficial del Sistema Ternario 2-Amino-2-Metil-1-Propanol + Dietanolamina + Agua en todo el Intervalo de Concentración y a Temperaturas entre (323.15-373.15) K. Tesis de Maestría. Facultad de Química-UNAM.
- Romero-Martínez A., y Trejo, A., 1998. Surface Tension of pure hydrocarbons. *Intern. J. Thermophysics*, 19, 1605-1614.
- Romero-Martínez, A., Trejo, A., y Murrieta-Guevara, F., 2000. Surface tension of isomers of pure hydrocarbons: a method for estimation and prediction. *Fluid Phase Equilibria*. 171: 1-10.

EN PREPARACIÓN

- L. Ramírez-Verduzco, A. Romero-Martínez, y A. Trejo. 2004. Liquid Density and Molar Excess Volume for the Ternary System: Diethanolamine + 2-Amine-2-Methyl-1-Propanol + Water, in the Full Concentration Range, and at Several Different Temperatures.
- L. Ramírez-Verduzco, A. Romero-Martínez, y A. Trejo. 2004. Prediction of the Surface Tension, Surface Concentration, and the Relative Gibbs Adsorption Isotherm of Binary Liquid Systems.
- A. Romero-Martínez, y A. Trejo. 2004. Vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria for the binary system water + propylene and the quaternary aqueous solution of Methyl-diethanolamine + Diethanolamine + Propylene at different temperatures.
- L. Ramírez-Verduzco, A. Romero-Martínez, y A. Trejo. 2004. Surface Tension Study for the Binary Systems: Diethanolamine + 2-Amine-2-Methyl-1-Propanol, Diethanolamine + Water, and 2-Amine-2-Methyl-1-Propanol + Water in the Temperature Range 323.15-373.15 K.

TRABAJO A FUTURO

Lo resaltado como contribuciones da idea de la gran cantidad de trabajo llevado a cabo durante la etapa de desarrollo de esta Tesis Doctoral, debe también dar idea de las nuevas líneas de investigación que se abren tanto para la parte experimental, donde el trabajo debe enfocarse a iniciar el estudio de los equilibrios entre fases líquido-vapor o líquido-líquido-vapor de sistemas de interés para la industria de la refinación del gas natural o gas de refinería, que incluyan al menos un gas ácido (CO_2 o H_2S), junto con las soluciones acuosas de alcanolaminas de interés para el endulzamiento de gases. Este campo tiene mucho futuro ya que son contadas las referencias que incluyan los resultados experimentales que se pueden obtener con el dispositivo experimental desarrollado en este trabajo.

Con respecto al cálculo/correlación de datos experimentales de presión parcial de gases ácidos en soluciones acuosas de alcanolaminas o mezclas de disolvente físico + químico, el trabajo aquí desarrollado se aplicará a medida que se tengan disponibles nuevos datos experimentales relacionados con esta propiedad. Esto incluye el empleo de nuevas alcanolaminas, la solución acuosa de más de dos alcanolaminas, o la mezcla de nuevos disolventes físicos y químicos.

Con respecto al desarrollo llevado a cabo para la correlación, estimación, predicción de datos de tensión superficial de sustancias puras se ha abierto una nueva línea de investigación que puede desembocar en diversos escenarios como: la necesidad de hacer nuevas mediciones experimentales de esta propiedad de las sustancias puras, incluidas o no, durante el desarrollo de este trabajo para probar las ecuaciones desarrolladas; hacer uso de los valores de tensión superficial de sustancias puras de acuerdo a los esquemas desarrollados en este trabajo, para ser empleados en la predicción de la tensión superficial de sistemas multicomponentes, tema que de hecho formó parte de la Tesis de Maestría de Luis Felipe Ramírez Verduzco (2001); emplear datos de tensión superficial de los hidrocarburos puros para predecir la tensión interfacial de sistemas binarios agua + hidrocarburo empleando un esquema similar al empleado para la tensión superficial de mezclas, el trabajo experimental y de cálculo para la tensión interfacial de sistemas como los mencionados forma parte de la Tesis de Maestría de Carlos Gilberto Aranda Bravo (Fac. Química-UNAM) la cual se encuentra en Revisión, y de la cual también soy Co-Tutor.

En todos los casos se vislumbra la posibilidad de que con las contribuciones de este trabajo se puedan generar bases de datos amplias sobre diversas propiedades que resultan de utilidad durante el empleo de simuladores de procesos.

Esto es, a grandes rasgos, parte del trabajo futuro que se desarrollará como consecuencia de las contribuciones originales descritas en esta Tesis Doctoral.

CONCLUSIONES GENERALES DE ESTE TRABAJO

Un análisis de la información incluida en este trabajo lleva a mencionar las siguientes conclusiones, mismas que pueden mostrarse desde la perspectiva de las aportaciones con relación a lo que existía y lo que se desarrolló durante el desarrollo de la Tesis para los diferentes temas abarcados.

- Con relación al estudio experimental del equilibrio multifásico de sistemas de interés industrial, al menos en México, se reporta por primera vez un trabajo que muestra un dispositivo experimental (diseñado y construido en el Instituto Mexicano del Petróleo) con el cual se pueden llevar a cabo estudios del equilibrio entre fases líquido-vapor y líquido-líquido-vapor empleando el método estático. Este dispositivo experimental permite la observación visual de las fases en equilibrio y el muestreo y análisis en línea de las mismas. El dispositivo experimental puede operar a temperaturas entre la ambiente y hasta 345 K, y a presiones de hasta 3500 kPa. Del análisis cromatográfico de las muestras obtenidas para las diferentes fases en equilibrio, la concentración de las especies presentes se obtiene con una precisión de ± 0.0006 en fracción molar. Los intervalos cubiertos para las diferentes variables termodinámicas importantes para este tipo de estudios son adecuados para hacer este tipo de estudios para sistemas de interés en el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos empleando la absorción con disolventes.
- Por primera vez, también, se efectuaron estudios del equilibrio entre fases con sistemas donde uno de los componentes fue un hidrocarburo licuado, lo cual implicó implementar un sistema (termocompresor) para efectuar la licuefacción del hidrocarburo con éxito.
- Los resultados experimentales del equilibrio entre fases obtenidos para el sistema agua + propileno a las temperaturas de 310.94 y 344.26 K establecieron la confianza para emplear este dispositivo experimental para llevar a cabo este tipo de estudios, esto como función de una comparación entre resultados obtenidos en este trabajo y reportados por Li y McKetta (1963), la cual mostró una diferencia promedio de ± 0.001 en fracción molar del propileno (o agua).
- Se reportan por primera vez los resultados experimentales del equilibrio entre fases del sistema binario agua + propileno a 318.15 K y para el sistema cuaternario agua + [Metildietanolamina (MDEA) + Dietanolamina (DEA)] 25 % masa + propileno a las temperaturas de (313.15, 323.15 y 333.15) K.
- Se cuenta ahora con un esquema de cálculo/correlación de datos de la solubilidad del dióxido de carbono en soluciones acuosas de dos alcanolaminas. Para esto, se desarrollaron dos niveles de cálculo que pueden manejarse empleando el modelo modificado por Hu y Chakma (1990) que tiene como antecedente aquel

desarrollado por Kent y Eisenberg (1976). En el primer caso, se obtienen valores de la presión parcial del CO_2 como función de la carga del CO_2 en el sistema, conociendo de antemano los valores de los parámetros de las constantes de equilibrio aparente correspondientes. Esto se efectuó para calcular la presión parcial del CO_2 en soluciones acuosas de mezclas de MEA + MDEA y para correlacionar aquellos sistemas formados por CO_2 + soluciones acuosas de mezclas de DEA + MDEA.

- Se cuenta también, por primera vez, con el esquema de correlación implementado empleando el modelo modificado de Kent y Eisenberg (1976) para correlacionar la presión parcial de los gases ácidos CO_2 y/o H_2S en mezclas de un disolvente físico + químico, soluciones que actualmente despiertan nuevamente el interés para ser aplicadas en el endulzamiento de corrientes de hidrocarburos empleando la absorción con disolventes.
- Se tiene ahora, un esquema de correlación de datos experimentales de volumen de exceso de sistemas binarios y ternarios que emplea la ecuación de Redlich-Kister. Lo desarrollado en este proyecto permite hacer el cálculo del volumen molar de exceso de un sistema ternario empleando exclusivamente información de los sistemas binarios que conforman al ternario, o la posibilidad de emplear información del volumen molar de exceso tanto de los binarios como del ternario mismo.
- Se cuenta por primera vez con un esquema de correlación, estimación, predicción de la tensión superficial de sustancias puras, para la representación de datos experimentales (interpolación y extrapolación en temperatura) de tensión superficial de las siguientes series homólogas de hidrocarburos: n-alcános, 1-alquenos, cicloalcános y aromáticos. Las ecuaciones de este esquema representan la tensión superficial de los compuestos de las series homólogas mencionadas como función de su masa molecular y de la temperatura, en el intervalo completo del estado líquido de las mismas, dentro del error experimental de esta propiedad.
- Se cuenta, por primera vez, con una metodología para la estimación o predicción de valores de tensión superficial de isómeros de hidrocarburos, para lo que se propone un método que permite derivar el valor de tensión superficial de un isómero de una serie homóloga dada de hidrocarburos empleando el valor de esta propiedad del miembro "normal" de dicha serie, modificándolo por un parámetro de "isomerismo" que derivamos empleando exclusivamente propiedades conocidas de componente puro (el volumen molar y el parámetro de solubilidad total tanto del isómero como del miembro "normal").

APÉNDICE A

Cálculo del error asociado a la preparación de las muestras por pesada

Para estimar este error, se debe conocer inicialmente el error asociado a una pesada, para esto, se hace uso de la resolución de la balanza utilizada y de la cantidad de sustancia empleada en la muestra, de acuerdo con la siguiente ecuación (PTB-Mitteilungen, 1999; Mettler-Toledo, 2001):

$$\text{error} = \frac{\text{resolución}}{\text{masa}} \quad (\text{A.1})$$

De modo que el error de una pesada se hace menor aumentando la resolución o aumentando la masa a pesar.

Como se recordará, la concentración en fracción molar de una mezcla se estima en términos de la masa y la masa molecular de cada componente de la mezcla, de acuerdo con la siguiente relación:

$$x_i = \frac{m_i / mm_i}{\sum_{j=1}^{NC} m_j / mm_j} \quad (\text{A.2})$$

En esta ecuación, m es la masa correspondiente a la de la pesada del componente i y la masa molecular (mm) es la del componente i , NC corresponde al número de componentes presentes en la mezcla. Dado que la masa empleada en el cálculo de la fracción molar tiene un error cuyo valor se estima empleando la ecuación (1), el error de la fracción molar de cada componente será diferente y es función del error asociado a la pesada y la cantidad de masa de ese componente. Para esto se emplea la ecuación para determinar el error por expansión, la cual permite estimar el error de una cantidad dada en términos de las cantidades involucradas en el cálculo de dicha cantidad, esta ecuación para calcular el error de la fracción molar del componente i tiene la forma siguiente:

$$\varepsilon x_i = \left(\frac{\partial x_i}{\partial m_i} \right)^2 \varepsilon m_i^2 + \left(\frac{\partial x_i}{\partial mm_i} \right)^2 \varepsilon mm_i^2 \quad (\text{A.3})$$

El cálculo del error en la fracción molar del componente i de una mezcla de NC componentes por pesada requiere del empleo de las tres ecuaciones anteriores, y de las

derivadas parciales involucradas en la ecuación (3), las cuales para el caso de NC componentes tienen las formas siguientes:

$$\frac{\partial x_i}{\partial m_i} = \frac{1}{mm_i \sum_{j=1}^{NC} \frac{m_j}{mm_j}} - \frac{m_i \left(1 + \sum_{j \neq i}^{NC} \frac{m_j}{mm_j} \right)}{\left[mm_i \sum_{j=1}^{NC} \frac{m_j}{mm_j} \right]^2} \quad (\text{A.4})$$

y

$$\frac{\partial x_i}{\partial mm_i} = \frac{1}{mm_i \sum_{j=1}^{NC} \frac{m_j}{mm_j}} - \frac{m_i \left(1 + \sum_{j \neq i}^{NC} \frac{m_j}{mm_j} \right)}{\left[mm_i \sum_{j=1}^{NC} \frac{m_j}{mm_j} \right]^2} \quad (\text{A.5})$$

Como puede observarse, estas expresiones se aplican al caso de NC componentes en el sistema. El error en la pesada de cada componente se calcula con la ecuación (A.1), por lo que se espera que el error para cada una de las fracciones molares de los diferentes componentes de la mezcla sean diferentes-

REFERENCIAS

PTB-Mitteilungen, 1999. Guide for the determination of the mass within the scope of reference measurement procedures in medical reference measurement laboratories. PTB-Mitteilungen 109: 379-383.

Reichmuth, A., 2001. Weighing accuracy. Estimating measurement bias & uncertainty of a weighing. Reporte Técnico de Mettler Toledo Balances, encontrado en Internet en la dirección: www.mtlabservice.com/files/Weighing%20Accuracy%202.1.pdf.

APÉNDICE B

Términos y cantidades relacionadas con el empleo de una función lineal para la calibración de una respuesta de un instrumento analítico

Cuando se reportan resultados obtenidos de una calibración lineal deben considerarse las siguientes cantidades: número de observaciones, la ecuación que representa la relación funcional, la desviación estándar de las observaciones alrededor de la línea recta, los parámetros estimados (ajustados) y su desviación estándar. De manera normal, el resultado que se espera de un análisis químico empleando alguna técnica analítica como la cromatografía de gases empleada en este trabajo, se denomina como valor estimado de la variable independiente con sus límites de confianza correspondientes.

A continuación se describen los términos y cantidades (Inezédy et al. 1997) empleadas en este trabajo:

Número de Observaciones (m): Se refiere al número de puntos generados experimentalmente que permiten obtener la función de calibración.

Grados de Libertad (v): Se refiere al número que queda al restar al número total de observaciones el número de parámetros que se ajustan, 2 con la línea recta, de modo que:

$$v = m - 2 \quad (\text{B.1})$$

Variable independiente (x): Es la cantidad que se mide, sus valores se eligen arbitrariamente o se seleccionan durante el proceso de calibración. En nuestro caso correspondió a la concentración de las mezclas que se prepararon.

Variable dependiente (y): Es la cantidad que se mide, sus valores son función de la respuesta del instrumento analítico que se emplea durante la calibración. En nuestro caso correspondió a la respuesta del cromatógrafo de gases.

Ecuación de la relación funcional (calibración): La ecuación que expresa la relación lineal entre las variables dependiente e independiente. Para el caso de una recta, toma la forma siguiente:

$$v = a + bx + e_y \quad (\text{B.2})$$

en la ecuación anterior, a es la intersección al eje y , b es la pendiente de la línea recta, estimada aplicando el método de mínimos cuadrados y e_y es el error en y .

Debe mencionarse que, si la relación de calibración es estrictamente lineal, la intersección puede identificarse directamente como una respuesta a una muestra en blanco, esto es, la respuesta del instrumento es cero cuando no hay muestra qué analizar.

Pendiente (b): Esta es el parámetro b de la curva de calibración. Puede estimarse empleando la siguiente expresión:

$$b = \frac{m \sum_j x_j y_j - \sum_j x_j \sum_j y_j}{m \sum_j x_j^2 - \left(\sum_j x_j \right)^2} \quad (\text{B.3})$$

Intersección (a): Es el parámetro a de la curva de calibración. Puede estimarse empleando la siguiente expresión:

$$a = \frac{\sum_j x_j^2 y_j - \sum_j x_j \sum_j x_j y_j}{m \sum_j x_j^2 - \left(\sum_j x_j \right)^2} = \frac{\sum_j y_j - b \sum_j x_j}{m} \quad (\text{B.4})$$

Desviación estándar de los puntos alrededor de la línea ajustada (S_y): Corresponde a un estimado de la precisión de las mediciones de la variable dependiente. Se le conoce también como **desviación estándar residual**. Se calcula empleando la siguiente expresión:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_j y_j^2 - \left(\sum_j y_j \right)^2 / m - \frac{\left(\sum_j x_j y_j - \frac{\sum_j x_j \sum_j y_j}{m} \right)^2}{m \sum_j x_j^2 - \left(\sum_j x_j \right)^2}}{m-2}} = \sqrt{\frac{\sum_j [y - (a + bx)]^2}{m-2}} \quad (\text{B.5})$$

Desviación estándar de la pendiente (S_b): Es una cantidad relacionada con la precisión de la pendiente estimada con la línea ajustada, se calcula empleando la relación siguiente:

$$S_b = \sqrt{\frac{mS_y^2}{m\sum_j x_j^2 - \left(\sum_j x_j\right)^2}} \quad (\text{B.6})$$

Desviación estándar de la intersección (S_a): Es una cantidad relacionada con la precisión de la intersección estimada con la línea ajustada, se calcula empleando la relación siguiente:

$$S_a = S_b \sqrt{\frac{\sum_j x_j^2}{j} - \frac{1}{m}} \quad (\text{B.7})$$

Límite de confianza alrededor de la pendiente (C_b): Representa los límites ($\pm C_b$) alrededor del valor estimado de la pendiente, correspondiente a un nivel de confianza de $(1-\alpha)$. Esta cantidad se puede calcular empleando la expresión siguiente:

$$C_b = t_{p,v} S_b \quad (\text{B.8})$$

Límite de confianza alrededor de la intersección (C_a): Representa los límites ($\pm C_a$) alrededor del valor estimado de la intersección, correspondiente a un nivel de confianza de $(1-\alpha)$. Esta cantidad se puede calcular empleando la expresión siguiente:

$$C_a = t_{p,v} S_a \quad (\text{B.9})$$

Valor estimado de la variable independiente (x_{est}): Es el valor de la variable independiente, obtenido de una medición o un valor seleccionado de la variable dependiente y^* empleando la ecuación ajustada. Puede calcularse empleando la relación siguiente:

$$x_{est} = \frac{y^* - a}{b} \quad (\text{B.10})$$

Límites de confianza alrededor del valor estimado de la variable independiente (C_x): Representa los límites ($\pm C_x$) alrededor del valor estimado de la variable independiente x , correspondiente a un nivel de confianza de $(1-\alpha)$. Esta cantidad se puede calcular empleando la expresión siguiente:

$$C_x = t_{\rho,v} \frac{S_y}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{m} + \frac{m \left[y^* - \frac{\sum_j y_j}{m} \right]^2}{\left[m \sum_j x_j^2 - \left(\sum_j x_j \right)^2 \right] b^2}} \quad (\text{B.11})$$

Es importante mencionar aquí que este es el valor que se obtiene para la incertidumbre del valor de concentración de una muestra problema el cual corresponde a un valor de la respuesta del cromatógrafo. Dado que de manera normal el valor de y^* se obtiene como el promedio de una serie n de inyecciones de la muestra problema, es recomendable emplear la siguiente ecuación para obtener el valor de C_x correspondiente:

$$C_x = t_{\rho,v} \frac{S_y}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{m \left[y^* - \frac{\sum_j y_j}{m} \right]^2}{\left[m \sum_j x_j^2 - \left(\sum_j x_j \right)^2 \right] b^2}} \quad (\text{B.12})$$

Esta es de hecho la ecuación empleada para obtener la incertidumbre de varios de los resultados experimentales incluidos en el Capítulo 2.

REFERENCIAS

Inezédy, J., Lengyel, T., and Ure, A.M., 1997. Compendium of analytical nomenclature, definitive rules. IUPAC; Analytical Chemistry Division, Third Ed., Capítulo 3. El documento se encontró en la siguiente dirección WEB: http://iupac.org/publications/analytical_compendium/