



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SISTEMAS ENERGÉTICOS

IMPLEMENTACIÓN DE UNA ECUACIÓN DE ESTADO GENERALIZADA A MEZCLAS
SUPERCRÍTICAS EN ANSYS PARA SU APLICACIÓN A LLAMAS HIDROTÉRMICAS.

MODALIDAD DE GRADUACIÓN:

TESIS.

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA.

PRESENTA:

RICARDO GARCÍA FÉLIX

TUTOR:

Dr. ELISEO MARTÍNEZ ESPINOSA
INSTITUTO DE INGENIERÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., ENERO 2020.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Vicente y Rodríguez William.

Secretario: Dra. Martín Del Campo Márquez Cecilia.

1^{er}. Vocal: Dr. Martínez Espinosa Eliseo.

2^{do}. Vocal: Dr. Ramírez Muñoz Jorge.

3^{er}. Vocal: Dra. Romero Núñez Araceli.

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Ingeniería (UNAM), Coordinación Ingeniería de Procesos Industriales y Ambientales.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Eliseo Martínez Espinosa.

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

¿A quién agradecer? Sí, a mí, y esto no significa ningún acto de egoísmo o arrogancia, si en ello se puede ver que soy en gran parte o en su totalidad las personas, las cosas, la música, los libros, las fiestas, los viajes, el (des)amor, las películas, los problemas, el caos, la locura, lo bello y lo sublime, lo soez, la poesía, la corta y clandestina felicidad. Las contradicciones, el monograma (“¿me oyes?”), a saudade y a desilusão (también o caxexe), mi alma máter, la duda y las escasas certezas (“debo encontrar una verdad que sea verdad para mí”), la esperanza, el arte, la pasión (y tu color), la familia, los hermanos, los grandes amigos (pocos, muy pocos) ... sí, soy en gran parte o en su totalidad un finito-infinito de vida que me hacen ser Ricardo. A todo(s) ello(s) le(s) agradezco cuando digo que me agradezco a mí mismo, y así lo hago porque no quiero excluir a nadie y nada en este agradecimiento antes de que la última lagrima y sonrisa de la vida lleguen: ¡GRACIAS por ser... “Ricardo”!

De manera más formal: agradezco a la UNAM que más de una vez, fuera de sus tierras y en las suyas, me ha hecho sentir orgulloso cuando la menciono y cuando lejos de ella grito: ¡Goya, goya...!

De igual manera agradezco al Instituto de Ingeniería, que ya un par de veces me acogió entre sus espacios; a Conacyt por su gran apoyo y al proyecto DGAPA-PAPIIT IN112419 “Caracterización numérica y experimental de una llama difusiva turbulenta”.

Gracias a todos, nuevamente.

“¡Es la hora de embriagarse! Para no ser esclavos martirizados por el Tiempo, embriégate, embriégate continuamente. De vino, de poesía o de virtud; de lo que te plazca”.^a

^a De: “Carlos Baudelaire. Pequeños poemas en prosa”, Editorial Sopena Argentina, 1941. Traducción directa del francés: Anselmo Jover Peralta.

“AQUEL QUE CREA EL CAMINO TIENE EL MÁXIMO DERECHO A EQUIVOCARSE”

CONTENIDO

RESUMEN	6
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	8
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES	12
2.1. LLAMAS HIDROTÉRMICAS (LLH).	12
2.2. REACTORES	19
2.3. AGUA SUPERCRÍTICA (ASC).	23
CAPÍTULO 3 ECUACIÓN DE ESTADO GENERALIZADA.....	31
3.1. ECUACIÓN DE ESTADO DE DUAN (1996).....	32
3.2. SOLUCIÓN NUMÉRICA DE LA ECUACIÓN.	34
3.3. IMPLEMENTACIÓN DE LA EOS EN FLUENT.....	36
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	39
4.1. VALIDACIÓN DE LA EOS.	39
4.2. CRITERIO DEL VALOR INICIAL PARA LA SOLUCIÓN DE LA EOS.	41
4.3. RESULTADOS DE LA IMPLEMENTACIÓN.	44
CAPÍTULO 5 MEJORA DE LA EOS.....	47
5.1. METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO LA ENERGÍA POTENCIAL (E).	47
5.2. MODIFICACIÓN DEL RADIO MÍNIMO (Σ).....	54
5.3. RESULTADOS.	55
5.3. MEZCLAS SUPERCRÍTICAS.	57
CAPÍTULO 6 HIPÓTESIS PARA UNA NUEVA EOS.	60
6.1. NUEVA(S) ESTRUCTURA(S) DEL ASC.	60
6.2. PROPUESTA DE UNA NUEVA EOS.....	66
CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES.....	70
ANEXOS	72
ANEXO A. CÓDIGOS.....	72
ANEXO B. TABLAS DE DENSIDAD DEL ASC.....	77
ANEXO C. TABLAS DE DENSIDAD DE LAS MEZCLAS SUPERCRÍTICAS.	79
REFERENCIAS	81

Resumen

En este trabajo se revisa de manera general lo que es el proceso de oxidación en agua supercrítica (OASC) con el cual se introduce a lo que son las llamas hidrotérmicas (LLH). Se presentan algunas características de éstas como son temperatura de ignición y extinción, productos de la combustión, entre otros; así como los reactores en los cuales se producen. A continuación, se estudia el agua supercrítica (ASC) por ser el fluido principal en la producción de LLH, mostrando algunas de sus propiedades y los modelos moleculares empleados en simulaciones computacionales para determinarlas.

Se plantea como mejora en el estudio de llamas hidrotérmicas el uso de la ecuación desarrollada por Duan, Møller, y Weare (1996) ya que permite calcular la densidad de mezclas en estado supercrítico (ESC). Mediante el método numérico Newton-Raphson se soluciona dicha ecuación de estado (EoS) y se implementa en Ansys (Fluent).

Se estudian y modifican los parámetros potenciales Lennard-Jones (L-J) involucrados en la EoS debido a que los valores calculados de la densidad para el ASC cercanos al punto crítico presentan una desviación porcentual (DP), en comparación con valores reportados por Marcus (2012), de hasta del 60% para dos valores y en general del 25%. Con la modificación la DP se reduce a 22% para los dos valores antes mencionados y en general a 7%. Con esta mejora se procede a calcular la densidad para las mezclas agua-metanol y agua-dióxido de carbono.

Finalmente se propone una metodología para el cálculo de la energía potencial (ϵ) para cualquier especie en estado supercrítico, se plantea una estructura molecular para el ASC y se formula una hipótesis para una nueva EoS a partir de una oscilación amortiguada.

Nomenclatura

Abreviaturas

ASC	Agua Supercrítica.
DM	Dinámica Molecular.
DP	Desviación porcentual.
EoS	Ecuación de estado.
ESC	Estado supercrítico.
GASC	Gasificación en Agua Supercrítica.
IAPWS	Asociación Internacional para las Propiedades del agua y el Vapor.
LLH	Llama hidrotérmica.
L-J	Lennard-Jones.
MC	Monte Carlo.
NDIS	Difracción de neutrones con sustitución isotrópica.
N-R	Newton-Raphson.
OASC	Oxidación en Agua Supercrítica.
OPASC	Oxidación Parcial en Agua Supercrítica.
PC	Punto crítico.
RM	Reactor MODAR.
RPE	Reactor de pared enfriada.
RPT	Reactor de pared transpirante.
RT	Reactor tubular.

Capítulo 1

Introducción

Debido al incremento en la generación de aguas residuales industriales y municipales, las cuales contienen una gran variedad de contaminantes que ponen en riesgo a la salud pública y al ambiente, se han desarrollado varias técnicas biológicas, físicas y químicas para su tratamiento. De acuerdo a Qian et al. (2016) los métodos de tratamiento de aguas residuales (lodos) convencionales incluyen los vertederos, composta e incineración. Sin embargo, todos los métodos anteriores necesitan un proceso de secado, además de que pueden producir contaminación secundaria. Como solución al incremento de las aguas residuales y a los problemas de los métodos convencionales se plantea el proceso de Oxidación en Agua Supercrítica (OASC), ya que elimina el secado y representa, como indica Príkopský (2007), una destrucción limpia y segura de los flujos de desechos orgánicos acuosos tóxicos, peligrosos o no biodegradables para concentraciones generalmente por debajo del 20% en peso.

Entre las ventajas de este proceso están: rápida destrucción de materia orgánica, alta eficiencia de eliminación, buen confinamiento de la reacción, generación de calor a partir de reacciones altamente exotérmicas, producción de productos finales limpios y reutilizables, entre otros. Algunos ejemplos de los productos finales son el bióxido de carbono, nitrógeno, ácidos minerales, sales inorgánicas, agua, ceniza oxidada y calor que puede ser recuperable. Mientras que productos como NO_x, SO_x y dioxinas que pueden ser generados por incineración, no se producen en la OASC debido a las condiciones de operación (Zhang et al., 2017); condiciones por encima del punto crítico del agua.

La superioridad en el tratamiento de aguas residuales mediante OASC se debe principalmente a las características especiales que presenta el agua en estado supercrítico, también conocida como Agua Supercrítica (ASC). Las propiedades del agua cerca y por encima de su punto crítico (22.1 MPa /221 bar, 374 °C /647.15 K) cambian significativamente en comparación con las propiedades en condiciones ambientales. El agua, que es polar en su estado líquido, es mucho menos polar en su estado crítico y se convierte en un buen disolvente para compuestos no polares y gases como el oxígeno, nitrógeno o dióxido de carbono (Príkopský, 2007).

En un proceso típico de OASC como se muestra en la Fig. 1. el agua residual y el oxidante, una vez alcanzado una presión entre 240 – 400 bar y una temperatura entre

673.15 – 873.15 K, se mezclan en la zona de reacción y reaccionan en un medio homogéneo. Después de cierto tiempo de residencia, usualmente entre pocos segundos a minutos, cuando se logra la eficiencia de destrucción deseada, los productos sólidos y líquidos son removidos y entonces el efluente es enfriando, despresurizado, y separado en líquidos y gases. En muchos casos, como ya se mencionó anteriormente, el calor y los productos son recuperados para beneficios económicos y ambientales (Zhang et al., 2017).

Además del proceso de OASC mostrado en la Fig. 1 se pueden observar dos procesos más en los cuales se hace uso del agua en estado supercrítico, la diferencia entre estos depende de la cantidad de oxígeno empleado en el proceso. Los procesos son: Gasificación en Agua Supercrítica (GASC), Oxidación Parcial en Agua Supercrítica (OPASC) y Oxidación en Agua Supercrítica (OASC). En los dos primeros procesos el objetivo es generar gases ricos en hidrogeno, mientras que en la OASC se busca la completa degradación de los compuestos orgánicos usando un exceso de oxidante.

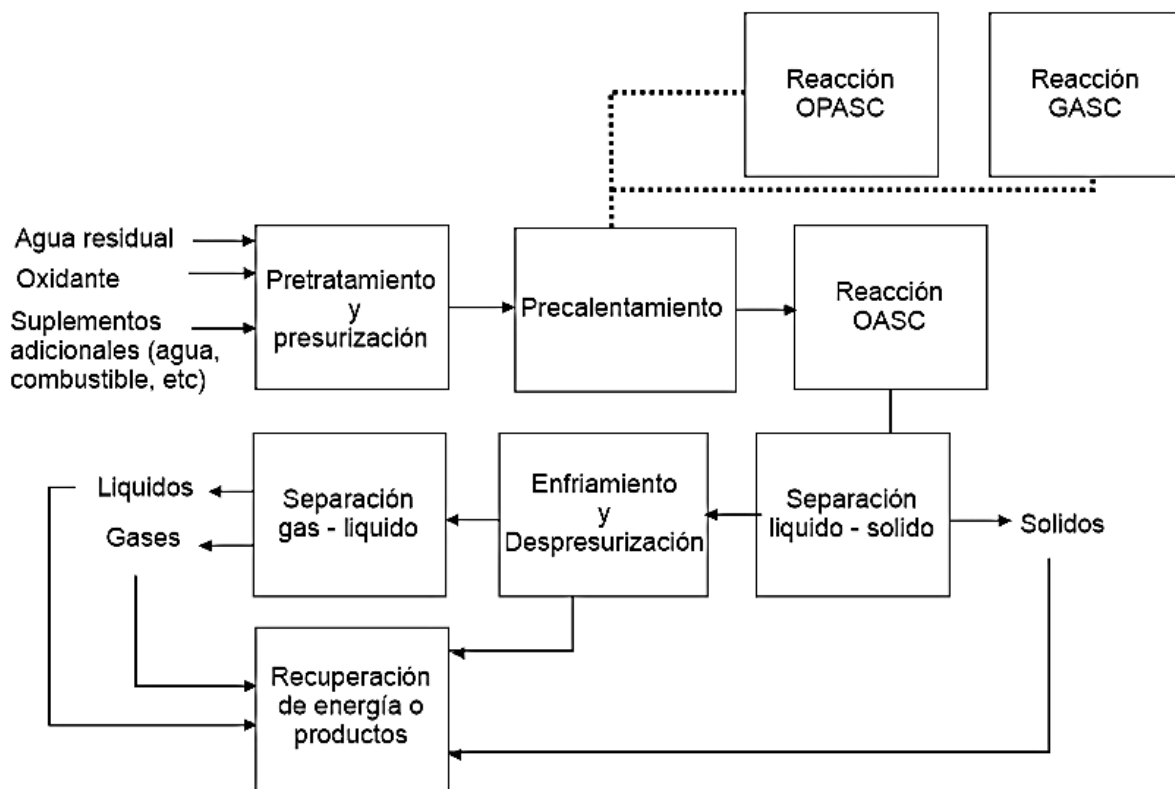


Figura 1. Diagrama de flujo para un proceso genérico de OASC y otros procesos que usan agua supercrítica. OPASC: Oxidación Parcial en Agua Supercrítica, GASC: Gasificación en Agua Supercrítica, OASC: Oxidación en Agua Supercrítica. Adaptada de Zhang et al. (2017).

La degradación de las aguas residuales puede obtenerse, aparte del proceso antes descrito, mediante la formación de una Llama Hidrotérmica (LLH) en la zona de reacción; una LLH es una llama de combustión generada en un medio acuoso a temperaturas y presiones por encima del punto crítico del agua (Zhang et al., 2017). El término llama hidrotérmica o combustión hidrotérmica fue usado por primera vez por Schilling y Franck (1988).

La aplicación de una llama hidrotérmica en el proceso de OASC se debió a la búsqueda de una solución a los problemas de deposición de sal y taponamiento, así como el alto consumo energético. Queiroz, Bermejo, Mato, y Cocero (2015) resumen las mejoras en la implementación de llamas hidrotérmicas en los siguientes puntos:

- La destrucción de los compuestos orgánicos se lleva a cabo en tiempos de residencia de pocos milisegundos, lo que permite la construcción de reactores más pequeños.
- Se obtienen temperaturas más altas con lo cual mejora la recuperación de energía.
- Es posible iniciar la reacción con la inyección de la alimentación (aguas residuales) cerca de la temperatura de la cámara de reacción, evitando problemas como el taponamiento y la corrosión que se tienen en un sistema de precalentamiento.

A pesar de las ventajas que se obtienen con las LLH, Queiroz et al. (2015) indica que surgen nuevos desafíos técnicos en la utilización de éstas (incluidos los problemas de corrosión), ya que en comparación con las temperaturas típicas de reacción en los reactores de OASC sin LLH (entre 450 – 600 °C) las LLH pueden alcanzar temperaturas por encima de los 1000 °C; normalmente se utilizan temperaturas de 600 a 700 °C. Por lo tanto, la mayoría de reactores con LLH se basan en la inyección de corrientes refrigerantes para proteger las paredes del reactor de daños causados por las condiciones de oxidación a temperaturas tan altas, no obstante, estos flujos refrigerantes reducen la calidad térmica y diluyen el efluente del reactor. Los reactores más utilizados con LLH como fuente interna de calor son el Reactor de Pared Transpirante (RPT) y el Reactor de Pared Enfriada (RPE).

En cuanto a las llamas hidrotérmicas, existen dos tipos: Premezcladas y No-Premezcladas (o Difusivas). La forma en cómo se mezcla el combustible y el oxidante determina el tipo de llama que se tendrá. En las llamas premezcladas, el combustible y el oxidante se mezclan completamente antes de que la combustión tenga lugar. En las llamas difusivas el combustible y el oxidante entran por separado a la zona de reacción y se mezclan por difusión. Además de los dos tipos anteriores de llamas (combustión), las llamas se dividen en laminares y turbulentas dependiendo de las características del flujo de la mezcla.

De acuerdo con Queiroz et al. (2015), el uso de llamas difusivas es más frecuente por cuestiones de seguridad, ya que en las llamas premezcladas se puede presentar el fenómeno llamado “backfire”, que ocurre cuando la velocidad del flujo es menor o mayor que la velocidad del frente de llama, provocando que la llama se mueva en contra del flujo causando un problema de seguridad que debe ser evitado. En el caso de las llamas difusivas, al contar con un mejor control de los parámetros (comburente y combustible) en la generación de la llama, se tiene una mayor seguridad.

Para el entendimiento del proceso de OASC con o sin LLH muchos trabajos se han desarrollado, cada uno de ellos con diferentes consideraciones que simplifican el fenómeno. Estas consideraciones son tomadas en cuenta debido a la complejidad que representa el estado supercrítico (ESC). En este sentido uno de los puntos centrales para entender lo que ocurre en dicho estado y por lo tanto en el proceso de OASC es el uso de una ecuación de estado (EoS) que permita calcular adecuadamente la densidad, tanto de las especies involucradas en el proceso de OASC como en las LLH.

En relación con lo anterior en este trabajo se estudia e implementa la ecuación desarrollada por Duan et al. (1996) ya que permite el cálculo de la densidad de mezclas supercríticas. Se soluciona la EoS mediante el método numérico Newton-Raphson por ser un modelo de rápida convergencia y se desarrolla el código de dicho método inicialmente en Matlab, y posteriormente se desarrolla e implementa en Ansys (Fluent).

Capítulo 2

Antecedentes

En este capítulo se realizó la búsqueda de información relevante para el entendimiento de las llamas hidrotérmicas y de la oxidación de materia orgánica en agua supercrítica. Para ello se consideró las características principales (reportadas) de las LLH, los reactores principalmente usados que contienen LLH y las propiedades del agua supercrítica. Centrándose este capítulo en el ASC por ser el fluido que rige el comportamiento de las LLH y de la oxidación de la materia orgánica.

2.1. Llamas Hidrotérmicas (LLH).

El proceso de combustión puede ser definido como una reacción química rápida en la cual hay un cambio y/o reordenamiento de los átomos de las moléculas que se mezclan, produciendo una conversión de energía en la cual se libera calor (reacción exotérmica). De igual manera la combustión puede ser descrita como una oxidación con liberación de calor, ya que se tiene un combustible el cual se oxida (en presencia de aire u oxígeno), presentando una llama (parte luminosa de la combustión).

De esta manera una llama hidrotérmica es definida comúnmente como una llama producida en un ambiente acuoso en condiciones por arriba del punto crítico (Queiroz et al., 2015). Aunque también autores como Augustine y Tester (2009) se refieren a la LLH como un proceso de oxidación que ocurre en un ambiente acuoso supercrítico con suficiente temperatura y tasa de reactivos para producir una llama luminosa.

Entre las razones por la cual se inició el estudio de las LLH en el proceso de OASC, además de la rápida y eficiente destrucción de materia orgánica, fue que a altas temperaturas gases como el O_2 , N_2 , CO_2 y H_2 , así como compuestos orgánicos no polares tales como el metano, el etanol, entre otros, son completamente miscibles en agua, formando una sola fase homogénea que puede ser combustionada produciendo llamas luminosas en ambientes supercríticos (Augustine y Tester, 2009).

Conforme a Schilling y Franck (1988) la implementación de la combustión en fases supercríticas ofrece las siguientes posibilidades: variar la densidad de *gas-like* a *liquid-like*, variar la temperatura y cambiar las características tanto físicas como químicas del

ambiente supercrítico a usar, como puede ser el agua. Todo esto influyendo en el mecanismo de reacción y en las llamas.

Como ya se mencionó anteriormente las LLH pueden clasificarse en premezcladas o difusivas, y a su vez en laminares o turbulentas. En las cuales, sin importar el tipo de llama que se utilice, la mezcla agua-combustible y oxidante (aire u oxígeno puro) son precalentados y presurizados antes de entrar a la cámara de reacción. Sin embargo, existen trabajos como el de B Wellig, Weber, Lieball, Příkopský, y von Rohr (2009) en el cual introducen la mezcla agua-combustible a temperatura ambiente; previniendo el taponamiento y ahorrando energía al no tener que calentar los reactivos a una temperatura cercana a la crítica.

En las llamas premezcladas, los reactivos entran inicialmente en un mezclador estático en donde la mezcla agua-combustible y el oxidante se combinan, para después pasar a la cámara de reacción y generar la llama. En el caso de las llamas difusivas la mezcla agua-combustible y el oxidante entran por separado a la cámara de reacción (generalmente a través de una boquilla coaxial) para producir la llama.

En la formación de una LLH los combustibles más empleados son el metano, metanol y alcohol isopropílico o también conocido como 2-Propanol. Para este trabajo se consideró como combustible el metanol por ser el combustible empleado en los trabajos más notables sobre LLH: Narayanan et al. (2008), Beat Wellig (2003) y Příkopský (2007). Además de considerar solamente las llamas hidrotérmicas difusivas por las razones previamente dichas: seguridad y control de los parámetros en la formación de la llama. Conjuntamente con lo señalado por Schilling y Franck (1988) en su trabajo: es posible producir una llama difusiva con mezclas menores al 0.1 en fracción mol de metanol; hecho que no fue posible para llamas premezcladas. Es relevante lo señalado por Schilling y Franck (1988) debido a que siempre se busca utilizar el menor combustible posible. En este sentido, de acuerdo con Augustine y Tester (2009) los experimentos con LLH pueden ser clasificados en dos categorías: llamas difusivas laminares y llamas difusivas turbulentas.

En los estudios realizados con llamas difusivas laminares el análisis se centra en las características de ignición y extinción de la llama, el efecto en las condiciones de operación en relación con los productos y en las condiciones para generar una LLH. Por el contrario, en las llamas difusivas turbulentas los estudios se centran en demostrar la viabilidad del sistema del reactor para mantener una LLH, tratando principalmente con los efectos de las condiciones de operación para la estabilidad de la llama, los patrones de flujo del fluido y la eficiencia de destrucción.

2.1.1. Caracterización de las LLH.

Entre las principales variables estudiadas en las LLH se encuentran: la temperatura de ignición, la temperatura de extinción, la temperatura de la llama, la combustión de los productos y la eficiencia de destrucción. Como ya se indicó anteriormente, estas características tendrán mayor importancia según el tipo de LLH que se esté empleando en el estudio (difusiva laminar o turbulenta). No obstante, la medición de estas variables presenta problemas debido a las altas presiones y temperaturas y a los gradientes en la densidad que se tienen en la zona en donde se lleva a cabo la reacción (Augustine y Tester, 2009).

1. Temperatura de Ignición.

La temperatura de ignición hace referencia a la temperatura bajo la cual una LLH espontáneamente enciende. Los valores de la temperatura de ignición varían dependiendo principalmente de dos factores: la cantidad de combustible y la presión. Ambos factores tienen una relación directa en la temperatura de ignición, entre mayor sea la concentración de combustible o la presión, menor será la temperatura; aun a pesar del efecto de enfriamiento que presenta el agua supercrítica (Schilling y Franck, 1988).

Esta relación de la temperatura y presión con la temperatura de ignición se puede observar en el trabajo de Schilling y Franck (1988), en el cual se obtuvieron temperaturas de ignición de 400 °C, 405 °C y 420 °C a 1000 bar, 500 bar, 200 bar, respectivamente, a una concentración 30 – 70 % mol metanol – agua. Si se compara esta temperatura de ignición obtenida a estas condiciones con la temperatura de ignición a condiciones ambiente (alrededor de 550°C) la temperatura se considera relativamente baja.

De acuerdo con Queiroz et al. (2015), de manera general las LLH encienden espontáneamente en un rango de temperaturas entre 400 y 500 °C, y de igual manera se menciona que este valor decrece a mayores presiones y concentraciones de combustible.

Steeper, Rice, Brown, y Johnston (1992), obtuvieron cuantitativamente los valores límites para la ignición de una llama laminar difusiva inversa para mezclas de combustible metano-agua y metanol-agua, desde 1% hasta 50 %mol con un precalentado de 380 a 510 °C (ver Fig. 2). El término de llama difusiva inversa hace referencia a la configuración en la cual en un quemador coaxial el oxidante entra por el anillo interior y el combustible por el anillo exterior; contrario a una llama difusiva típica. En la Fig. 3 se puede apreciar las configuraciones para una llama difusiva convencional e inversa.

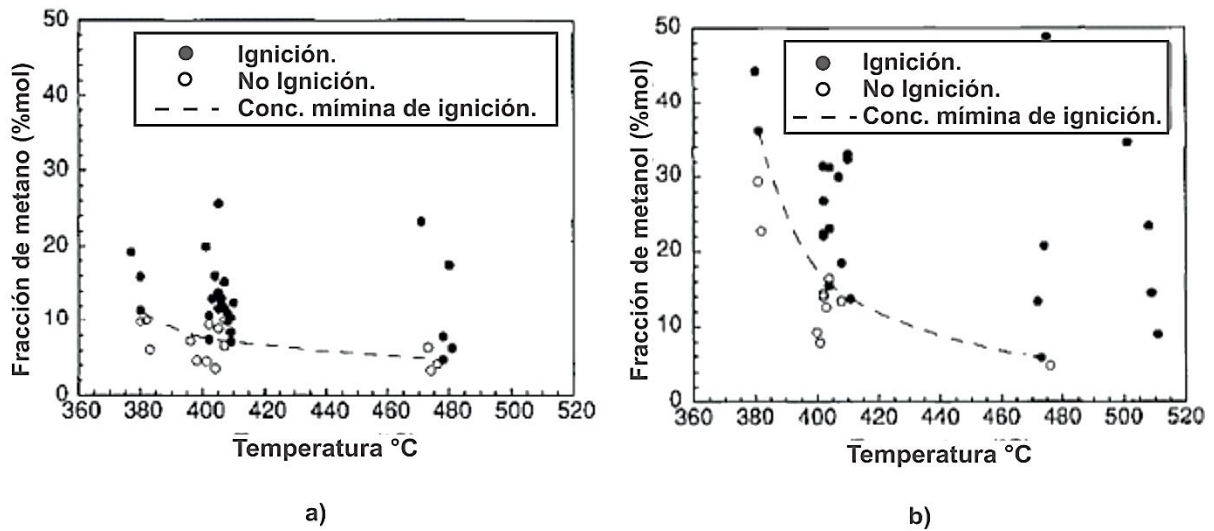


Figura 2. (a) Límites de ignición espontanea para metano en agua supercrítica tras la inyección de oxígeno. La presión es de 275 ± 5 bar y la tasa de inyección es de 1-3 ml/min. El error típico de medición es de $\pm 6\%$ (confianza 95%). (b). Límites de ignición espontanea para metanol en agua supercrítica bajo condiciones similares. Adaptada de Steeper et al. (1992).

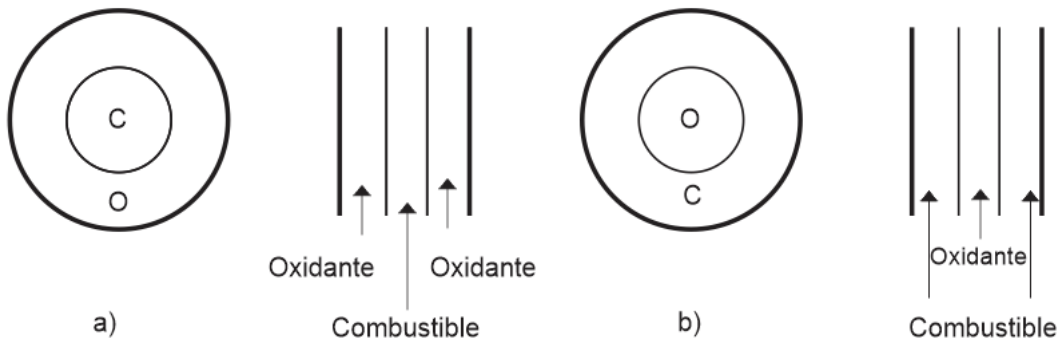


Figura 3. (a) Configuración de una llama difusiva típica y (b) de una llama difusiva inversa. Las letras O y C denotan Oxígeno y Combustible, respectivamente.

En cuanto a las llamas difusivas turbulentas, según Augustine y Tester (2009), la medición de la temperatura de ignición son poco adecuadas ya que el proceso de ignición es altamente dependiente de la configuración de la boquilla de inyección, la geometría del reactor y las condiciones de operación.

2. Temperatura de Extinción.

La menor temperatura a la cual se inyecta el combustible dentro del reactor, capaz de mantener una llama se le conoce como temperatura de extinción. Este factor es uno de los principales parámetros en las llamas difusivas turbulentas, ya que lo que se busca es demostrar la viabilidad de alimentar el reactor con un flujo sub-crítico para minimizar la corrosión y el taponamiento (Augustine y Tester, 2009).

Al igual que la temperatura de ignición, la temperatura de extinción es función de una complicada mezcla entre la tasa de reacción, el comportamiento de la fase, la dinámica del fluido y de la configuración de la boquilla de inyección (Augustine y Tester, 2009). En el trabajo de Beat Wellig (2003) se muestra el efecto en la temperatura de extinción de la llama para tres diseños diferentes de boquillas (ver Fig. 4) a temperaturas de 100 a 550 °C y concentraciones de combustible (metanol) de 4 a 25 %masa, para una presión de operación a 250 bar.

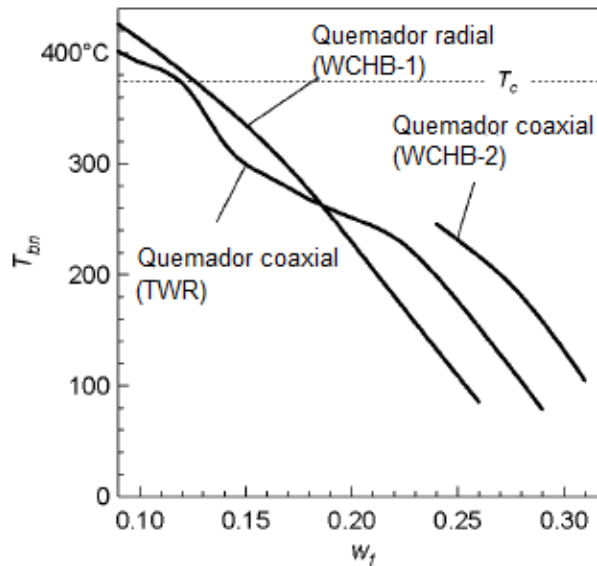


Figura 4. Comparación de las temperaturas de extinción (T_{bn}) en los quemadores WCHB- 1 (Weber, 1997), WCHB-2 (Weber, Wellig, y von Rohr, 1999) y TWR como función de la fracción másica de metanol (w_f). Adaptada de Beat Wellig (2003).

3. Temperatura de la llama (medición).

Si bien se reporta en la literatura que la temperatura de una LLH puede ser mayor a los 1000 K, el problema radica en la medición de esta temperatura. El modo más habitual para la medición de la temperatura es el uso de termopares metálicos recubiertos. Estos son insertados a través de un puerto del reactor y sellados, midiendo de esta manera el valor de la temperatura en un solo punto del reactor.

Augustine y Tester (2009) mencionan que los termopares pueden ser usados si están bien posicionados y la temperatura de la llama está dentro del rango de operación del termopar. Por ejemplo: indican que un termopar tipo S con recubrimiento de platino fue usado para medir la temperatura dentro de la cámara de combustión de una llama turbulenta continua. De igual manera mencionan que termopares tipo K, recubiertos de una aleación de níquel que contiene cromo y hierro resistente a la corrosión a altas temperaturas, han sido convencionalmente los más usados para medir la temperatura de llamas formadas con metanol. Por otra parte, advierten que al usar termopares se debe tener en cuenta que la temperatura medida no es precisamente la temperatura de llama debido a la pérdida de calor por radiación y conducción a través del termopar y por la intervención que pudiera tener éste en la llama. En algunos casos el termopar puede llegar a ser fundido por las altas temperaturas o rápidamente corroído, provocando igualmente errores en la medición.

Uno de los trabajos destacables en la medición de la temperatura es el realizado por Narayanan et al. (2008) en el cual se usa un dispositivo diseñado por la Escuela Politécnica Federal de Zúrich (ETH) en el cual el termopar (tipo S) entra en el reactor a través de la boquilla de inyección y se mueve a lo largo del eje de la cámara de reacción. Midiendo de esta manera la temperatura cada 4 mm con un periodo de tiempo de 10 s por muestra. En la Fig. 5 se muestra la variación de la temperatura a lo largo del reactor en el experimento realizado por Narayanan et al. (2008).

4. Productos de la combustión.

Entre los principales productos de la combustión se encuentran el CO, CO₂, H₂; en algunos casos CH₃OH, NO_x y hollín. La producción de estos dependerá del combustible usado, por ejemplo, en la oxidación del metano como combustible, se tiene la presencia de CO, CO₂, H₂ y la formación de CH₃OH. En los casos que se usa oxígeno como oxidante la producción de CO₂ aumentan, y en aquellos casos en que el oxidante es aire se tiene la presencia de nitrógeno en grandes cantidades, además de que se considera posible la formación de NO_x (Augustine y Tester, 2009).

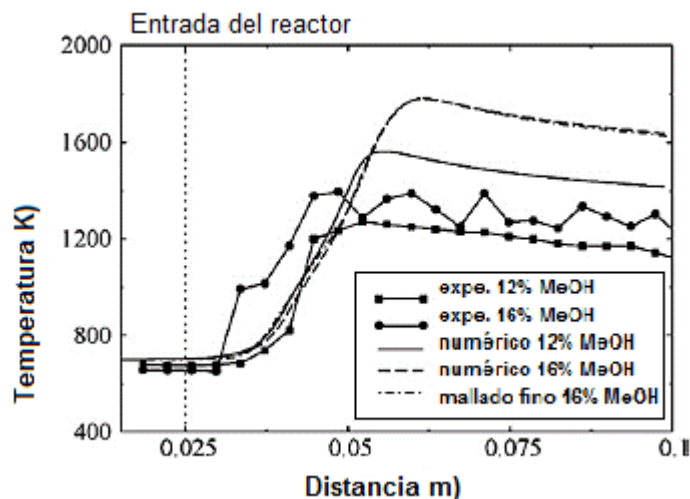


Figura 5. Variación de la temperatura a lo largo del eje del reactor para llamas hidrotérmicas formadas con 12 y 16 %masa mezcla de metanol. Mediciones experimentales y resultados del modelo numérico para cada caso son mostrados. Adaptada de Narayanan et al. (2008).

Señala Augustine y Tester (2009) que es posible que la producción de NO_x y CO sea característico de las llamas difusivas laminares, mientras que para las llamas difusivas turbulentas se evita la producción de NO_x gracias a la mezcla de los reactivos, lo cual también promueve una combustión completa al CO_2 .

En la Fig. 6, se muestran los resultados obtenidos por Sobhy, Butler, y Kozinski (2007) en la cual se puede ver el porcentaje de emisiones que se tienen dependiendo de la fracción volumétrica de metanol empleada y la temperatura del sistema. De igual manera se observa que el intervalo óptimo de inflamabilidad está entre 20 -35 % de metanol. Por debajo de este intervalo reportan que no se presentó ignición y por encima de éste se presentaron pequeños pulsos de ignición.

5. Eficiencia de destrucción.

La eficiencia de destrucción es definida como el porcentaje oxidado del combustible que es introducido en el reactor. En el caso de llamas turbulentas es muy alta la oxidación del combustible, lo cual se relaciona con el mejor mezclado que se tiene de los reactivos. De acuerdo con Augustine y Tester (2009) la eficiencia de destrucción típica para un LLH es alrededor del 99% para tiempos de residencia menores a 100 ms. Estos valores dependerán de dos factores: del combustible usado y del tiempo de residencia. No se encontraron eficiencias de destrucción menores al 80 %, como ejemplo se tiene el trabajo de Roche (1996), en el cual se oxida metano y metanol, obteniendo una eficiencia de

destrucción entre 80 - 96 % para tiempos de residencia y temperaturas de la llama de 20 – 50 ms a 900 – 1100 °C, respectivamente.

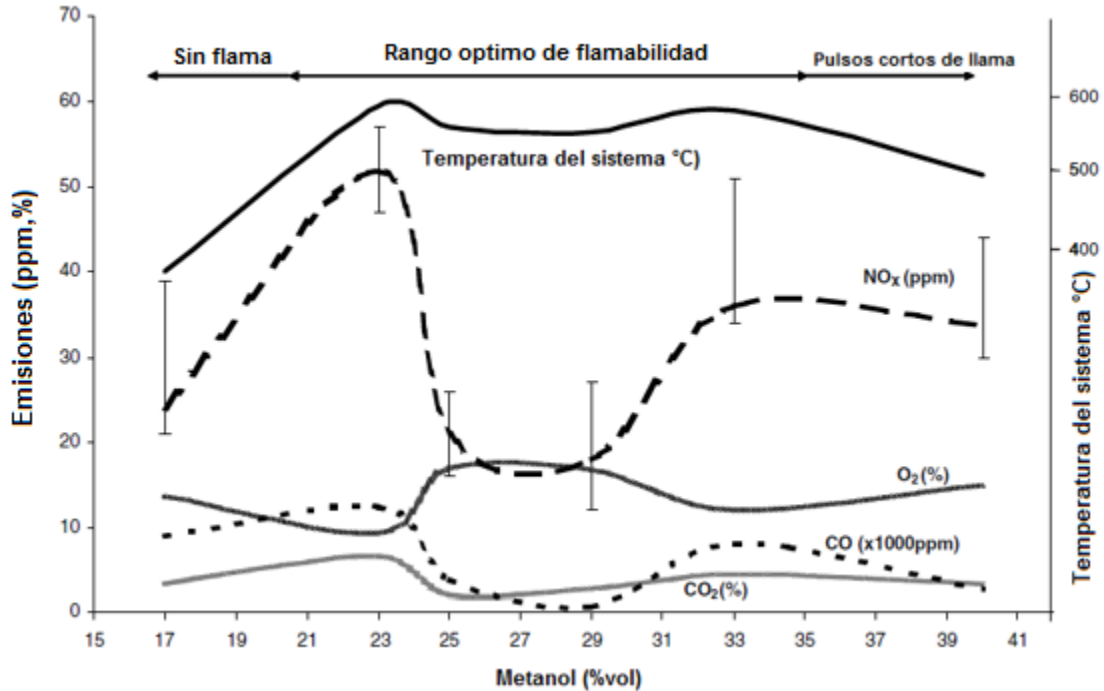


Figura 6. Perfil de emisiones para diferentes especies en relación al porcentaje de metanol utilizado. Solo se muestra el error para el NO_x; para las otras especies se considera un error máximo de ±15%. Obtenida de Sobhy et al. (2007).

2.2. Reactores

La reacción de oxidación en agua supercrítica puede ser llevada a cabo en diferentes diseños de reactores, tales como el Reactor Tubular (RT), el Reactor MODAR (RM, desarrollado por MODAR Inc.), el Reactor con Pared Transpirante (RPT), el Reactor con Pared Enfriada (RPE) o en reactores que combinan características de diferentes diseños. Sin embargo, para el caso en que se usa una LLH como fuente de calor, la selección del reactor adecuado a utilizar se recude a los dos últimos diseños mencionados: Reactor con Pared Transpirante y Reactor con Pared Enfriada; esto debido a su capacidad de proteger las paredes del reactor ante el ambiente altamente corrosivo que se obtiene debido a las altas temperaturas.

2.2.1. Reactor de Pared Transpirante (RPT).

El reactor con pared transpirante (RPT) es considerado una nueva generación de reactor que busca eliminar los problemas de la precipitación de sales y los problemas de corrosión. Conforme a Zhang et al. (2017), este tipo de reactor es considerado el diseño más resistente ante la corrosión y por lo tanto es preferido para el tratamiento de contaminantes muy peligrosos. El RPT consiste en un tubo exterior no-poroso en donde agua limpia circula y un tubo interior poroso en donde la reacción OASC tiene lugar. De esta manera el agua pasa a través de los poros formando una delgada capa protectora. Esta delgada capa protectora en la pared del reactor es capaz de enfriar, diluir especies corrosivas, re-dissolver las sales precipitadas y barrer partículas pegajosas de la superficie interna del reactor (Zhang et al., 2017). La temperatura de esta agua *refrigerante* es menor a 250°C para los casos sin llama hidrotermal, y entre 350°C – 450 °C con LLH.

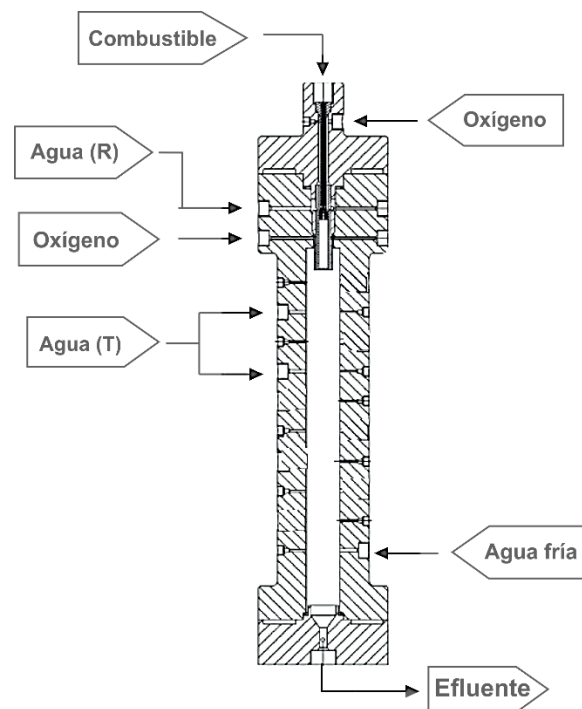


Figura 7. Esquema de un reactor con pared transpirante con sus flujos. Agua(T) denota agua para la pared transpirante y Agua (R) denota agua residual. Adaptada de B Wellig et al. (2009).

A pesar de la alta eficiencia en prevenir la deposición de sal y la corrosión, el RPT tiene algunas desventajas que detienen su uso industrial de manera amplia: 1) El precalentamiento del *agua transpirante* consume mucha energía, 2) los productos a la salida del reactor son diluidos y enfriados por el *agua transpirante* a temperaturas sub-críticas, con lo cual decrece la eficiencia del calor recuperado, 3) cualquier interrupción en el flujo del *agua transpirante* deja expuesto a la pared al ambiente corrosivo, 4) un diseño inapropiado en el reactor en cuanto al tamaño del poro dificulta la fabricación del mismo o puede incrementar el taponamiento (Zhang et al., 2017). En la Fig. 7, puede observarse un esquema general de un RPT.

2.2.2. Reactor de Pared Enfriada (RPE).

El reactor con pared enfriada (RPE) es un reactor desarrollado por la Universidad de Valladolid (España). El diseño básico de este reactor consiste en dos tubos concéntricos. El tubo interno contiene la reacción y el tubo externo soporta los esfuerzos debido a la presión, de modo que ambos fenómenos están separados permitiendo tener un espesor de pared relativamente más delgado así como un reactor más compacto; apropiado para unidades móviles (M Dolores Bermejo, Rincon, Martin, y Cocero, 2009).

La característica principal de este reactor consiste en introducir agua presurizada (misma presión que la cámara de reacción) entre el espacio vacío entre ambos tubos, enfriando el medio de la reacción y calentándose hasta el estado supercrítico (a una temperatura promedio de 400°C). En los diseños en los cuales se usa una llama hidrotermal el agua de enfriamiento que circula en el espacio entre ambos tubos entra a la cámara de reacción por la parte inferior del reactor acumulándose como agua sub-crítica en una *piscina*, la cual tiene la función de disolver las sales precipitadas en la parte superior (Queiroz et al., 2015). Este último diseño es una combinación entre el reactor MODAR el cual presenta dos zonas en la cámara de reacción: la zona superior a condiciones supercríticas y la zona inferior a condiciones sub-críticas; en esta última zona se encuentra la *piscina* antes indicada.

El diseño de este tipo de reactor, según M Dolores Bermejo et al. (2009), debe considerar algunos puntos clave: 1) la cámara de reacción debe ser de materiales resistentes a altas temperaturas, con lo cual se puede construir la pared exterior encargada de soportar la presión con materiales más baratos; 2) para evitar el taponamiento en los precalentadores y a la entrada del reactor se deben mantener condiciones sub-críticas en estas zonas, ya que la precipitación ocurre cuando se alcanza el estado supercrítico; 3) puede procesar flujos a temperaturas relativamente bajas, lo cual disminuye el precalentamiento con lo cual aumenta la eficiencia general del proceso. Un ejemplo de un reactor con pared enfriada se muestra en la Fig. 8.

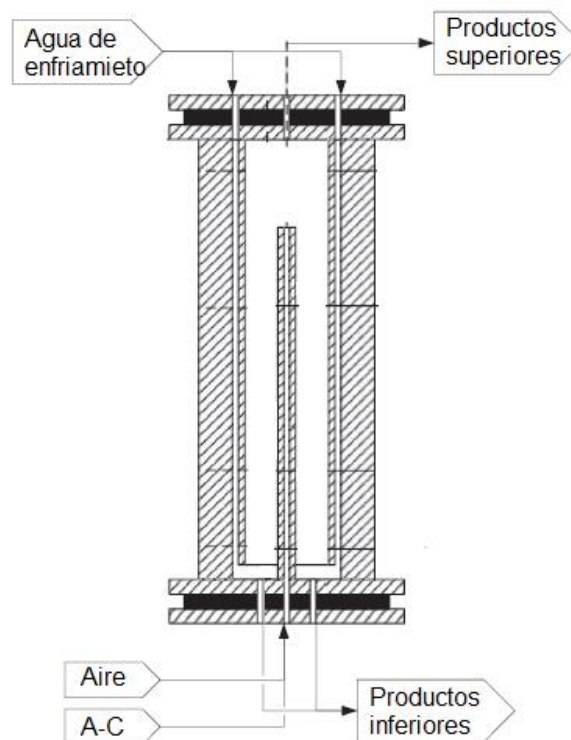


Figura 8. Esquema de un reactor de pared enfriada con la distribución de los flujos. A-C, denota agua más combustible. Adaptada de Queiroz et al. (2015).

2.3. Agua Supercrítica (ASC).

La gran importancia que tiene el agua en estado supercrítico en la formación de LLH se debe principalmente a que las propiedades del agua varían drásticamente, como es el caso de la densidad que presentar valores *gas-like* o *liquid-like*. Aparte se considera que el ASC exhibe estructuras moleculares diferentes a la estructura tetraédrica comúnmente conocida. Estos principales factores tienen un impacto directo en las LLH al afectar el mecanismo de reacción y la estructura de la llama, por lo cual fue importante el estudio del ASC.

2.3.1. Propiedades.

El agua bajo condiciones supercríticas (mayor a 221 bar y 647 K) tiene propiedades únicas que difieren drásticamente de las propiedades a condiciones normales (1 bar, 298.15 K). El cambio en las propiedades se debe principalmente a los cambios en la densidad, ya que en este nuevo estado el agua presenta un comportamiento similar a un *líquido* y a un *gas*, en el cual ambas fases coexisten en equilibrio presentado un nuevo estado de la materia. De esta manera Príkopský (2007) señala que en el punto crítico las densidades de líquido y gas se igualan y a presiones más altas que las supercríticas se produce una transición continua de densidades de un estado similar a un líquido o uno similar a un gas. Dicho cambio en las densidades entre *líquido* y *gas* son de sumo interés debido a que representan la clave para entender el comportamiento del ASC.

De acuerdo con Zhang et al. (2017), los atributos únicos interrelacionados del ASC debido a las condiciones son: reducido número y persistencia de enlaces de hidrogeno, alta difusividad, baja viscosidad, nula tensión superficial, pequeña constante dieléctrica, constante de disociación controlable y excelente transporte de propiedades. Debido a estas propiedades el agua se convierte en un excelente solvente para compuestos no polares, además de ser completamente miscible con compuestos orgánicos y gases. Por otra parte Weingärtner y Franck (2005) menciona que los compuestos polares y iónicos permanecen solubles, aunque otros autores como Príkopský (2007) y Zhang et al. (2017) señalan que la solubilidad de sales en ASC es baja y que el ASC es un mal solvente para sustancias polares. La contradicción en estos últimos dos puntos depende principalmente de la temperatura y presión a la cual se lleve el proceso de oxidación.

En la Fig. 9 se muestran las líneas de la densidad del agua pura como función de la temperatura a diferentes isobaras. Tal grafica fue obtenida haciendo uso de la Asociación internacional para las propiedades de Agua y el Vapor (IAPWS^b) (Príkopský, 2007). Es importante resaltar que cerca del punto crítico (PC) la densidad varía rápidamente ante pequeños cambios de temperatura a una presión constante, por ejemplo, la variación de la densidad entre 380 y 400 °C a 25 MPa, es de 446.40 y 166.28 kg m⁻³ (Marcus, 2012), respectivamente.

En este nuevo estado algunas de las propiedades más relevantes del agua supercrítica son la entalpía específica (h), la capacidad térmica específica (C_p), la viscosidad dinámica η y la conductividad térmica (λ), las cuales son mostradas en la Fig. 10 como función de la temperatura a varias presiones. Para el cálculo de estas propiedades de igual manera se hizo uso de la IAPWS (Príkopský, 2007). Cabe mencionar que la densidad y la viscosidad son dos factores sumamente importantes ya que influyen directamente en las propiedades del ASC. Por ejemplo, una baja viscosidad refleja una alta movilidad molecular, dando como resultado un mayor coeficiente de difusión.

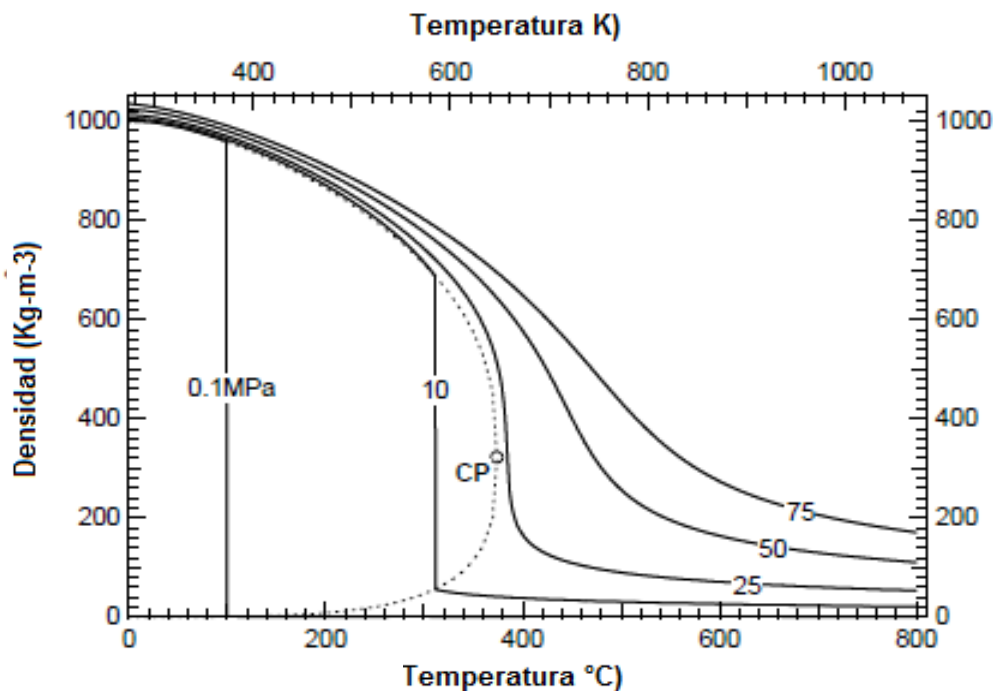


Figura 9. Densidad del agua en función de la temperatura para varias presiones (C_P denota el punto crítico). Adaptada de Príkopský (2007).

^b Por sus siglas en inglés de The International Association for the Properties of Water and Steam.

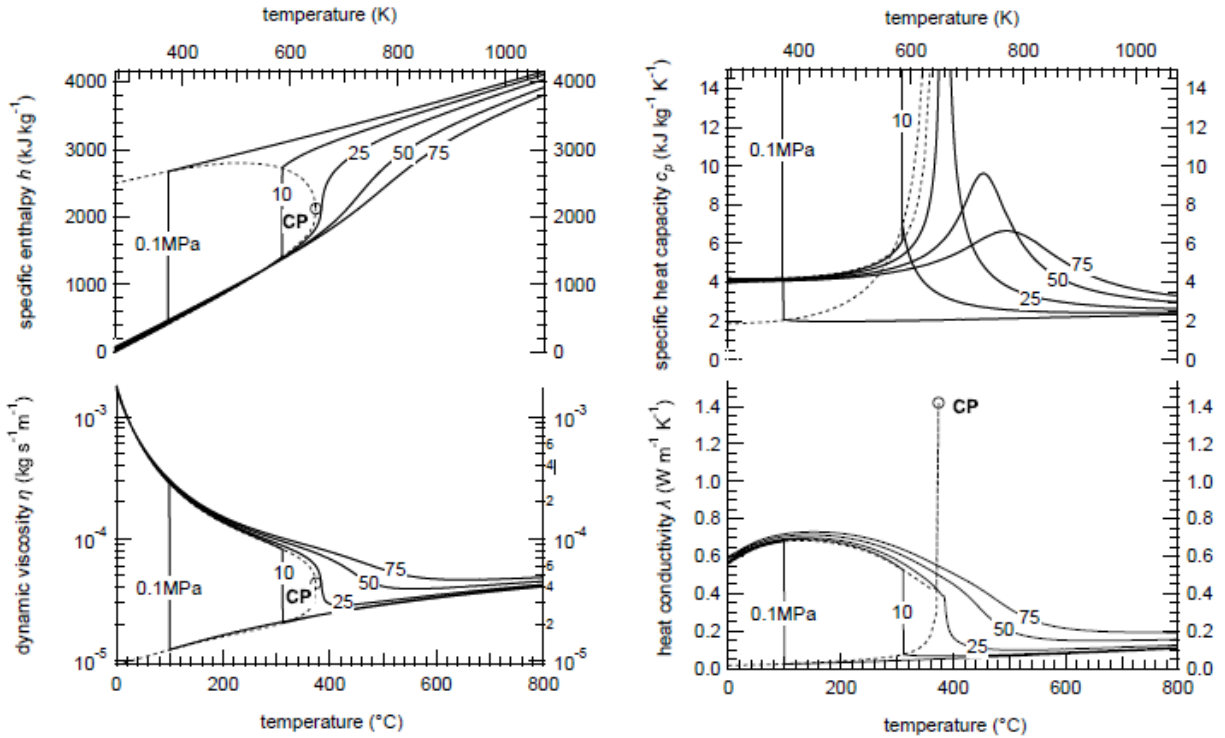


Figura 10. Entalpía específica h , capacidad calorífica específica C_p , viscosidad dinámica η y conductividad térmica λ de agua pura como función de la temperatura a varias presiones (C_p denota el punto crítico). (Príkopský, 2007).

Por otra parte, la constante dieléctrica (Σ), toma relevancia cuando se habla del comportamiento disolvente, la solubilidad del ASC y la disociación iónica de sales. Thomason y Modell (1984) indica, también, que la constante dieléctrica (Σ) además de representar el comportamiento de solubilidad del agua determina el poder de disolver compuestos orgánicos. Esta capacidad del agua está vinculada con la formación de enlaces de hidrogeno que determinan, como se mencionó antes, el comportamiento del agua. La contante dieléctrica (Σ) tiene una dependencia con la temperatura y la densidad, de modo que, al incrementar la temperatura decrece y al incrementar la densidad aumenta. Pese a esta dependencia, Thomason y Modell (1984) indica que mientras la densidad decrece cada vez más, la contante dieléctrica deja de ser tan dependiente a la temperatura y se convierte casi en una vertical (ver Fig. 11).

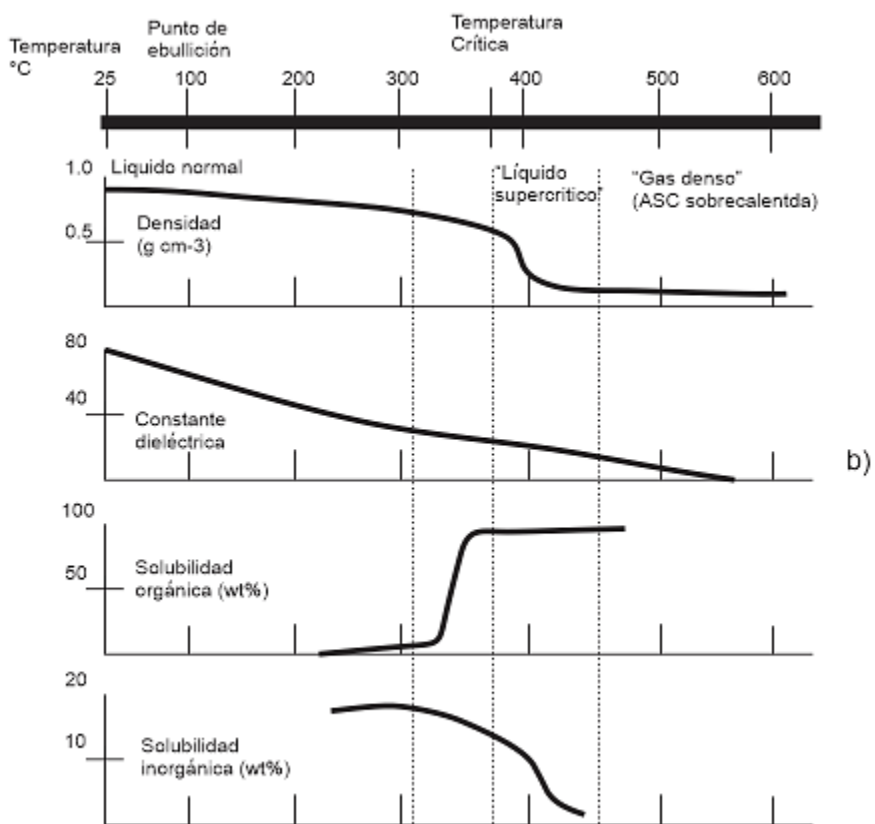
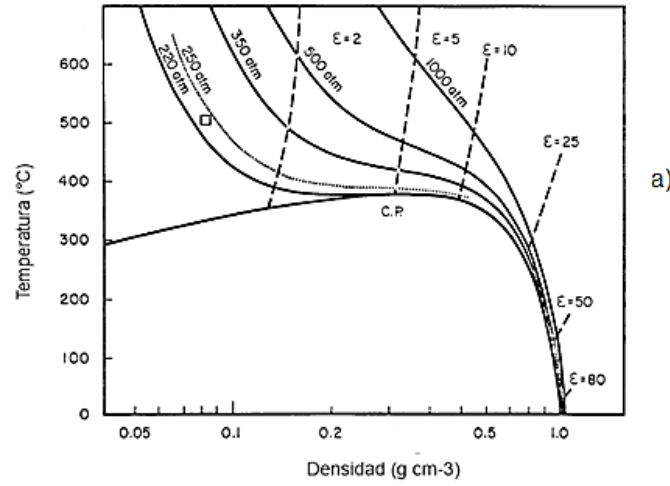


Figura 11. a) Diagrama temperatura - densidad para el agua con isobáricas (líneas solidas) y constante dieléctrica (línea discontinua). b) Propiedades del agua a aproximadamente 250 bar. Adaptada de Thomason y Modell (1984).

Otras propiedades del agua como función de la temperatura están resumidas en la Fig. 11b. Se puede observar que apenas por arriba del punto crítico el agua experimenta una inversión completa en el comportamiento de solubilidad entre las sustancias orgánicas e inorgánicas, ya que por debajo de este punto el agua líquida normal tiene una alta solubilidad de las sustancias inorgánicas y baja solubilidad a las sustancias orgánicas (Thomason y Modell, 1984). Este factor tiene relevancia en el diseño de reactores, ya que como se mencionó antes el taponamiento debido a sales es uno de los principales problemas.

2.3.2. Estructura del Agua.

Un enlace de hidrógeno, de manera sencilla, es un enlace entre dos moléculas (agua, para nuestro caso) mediante un átomo de hidrógeno, es decir, entre estas dos moléculas existe una fuerza de carácter eléctrico que las mantiene unidas. Este tipo de enlace presenta una mayor fuerza que los enlaces conocidos como dipolo-dipolo y dipolo-instantáneo, causante por lo tanto de que el agua se encuentre en estado líquido a condiciones normales, así como de su dominante red tridimensional (estructura tetraédrica (ver Fig. 12). En estado supercrítico se considera que los enlaces de hidrogeno entre las moléculas son los causantes de las propiedades del agua como solvente, sus propiedades termodinámicas y su topología; es por ello que se estudia con gran interés la existencia de este tipo de enlaces en ASC.

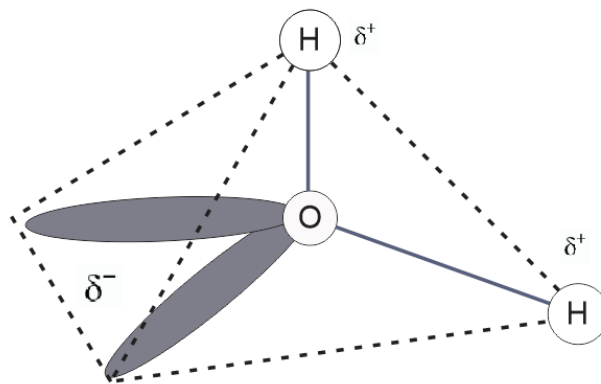


Figura 12. Esquema de la estructura tetraédrica del agua a condiciones normales con sus cargas parciales tanto positivas como negativas.

De acuerdo con Kalinichev (2001) los rangos de presión y temperatura en los cuales se ha considerado que existen o dejan de existir los enlaces de hidrogeno han variado con

el tiempo. En los primeros estudios del agua supercrítica se creía que a temperaturas cercanas al punto crítico los enlaces de hidrogeno dejaban de existir, posteriormente el valor de la temperatura a la cual se considera que todavía hay enlaces de hidrogeno ha aumentado. Para el caso de la presión, se cree que a medida que ésta aumenta existe un mayor número de enlaces. De esta manera menciona Kalinichev (2001) que diferentes fuentes, entre datos experimentales y simulaciones computacionales, indican que un significativo grado de enlaces de hidrogeno persisten aún en condiciones supercríticas.

El principal método experimental para la estimación de enlaces de hidrogeno y la estructura del ASC es la Difracción de Neutrones con Sustitución Isotópica (NDIS^c), mientras que para simulaciones computacionales se tienen los siguientes métodos Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (DM).

En el caso de los métodos computacionales se emplean diferentes modelos del agua para determinar las interacciones (potenciales) entre moléculas, y, por ende, las propiedades macroscópicas. Los modelos típicos se muestran en la Fig. 13. En el modelo rígido esquemático de 5 puntos, también llamado ST2 (Fig. 13c), las cuatro cargas eléctricas de la molécula están acomodadas tetraédricamente alrededor del átomo de oxígeno; las cargas positivas (átomos de hidrógeno) están localizadas a 1 Å del átomo de oxígeno, mientras que las otras dos cargas están localizadas en los otros dos vértices del tetraedro a una distancia de 0.8 Å. Las cargas t_2 y t_1 son establecidas en 0.23e. Este modelo tetraédrico es complementado añadiendo los parámetros potenciales Lennard-Jones (L-J) $\sigma = 3.10$ Å y $\epsilon = 0.317$ kJ/mol, considerando las interacciones de Coulomb. Este modelo permite la formación de enlaces de hidrogeno en las direcciones correctas, así como una buena predicción en la presión crítica a temperaturas hasta 1273 K y densidades constante entre 1.0 y 0.47 g/cm³, de acuerdo con Kalinichev (2001).

Otro modelo usado en condiciones supercríticas es el modelo rígido TIP4P (Fig. 13b), el cual emplea una distancia entre los pares O-H de 0.9572 Å y un ángulo HOH de 104.52°. Las dos cargas negativas son reducidas a una sola en el punto M a una distancia de 0.15 Å en dirección de los átomos de hidrógeno; los cuales tienen una carga de +0.52e, con parámetros L-J de $\sigma = 3.1536$ Å y $\epsilon = 0.649$ kJ/mol. Este modelo es usado en un amplio rango de temperaturas y presiones, sin embargo, el modelo sobreestima la presión de vapor, subestima la temperatura crítica del agua y exagera el grado de enlaces de hidrogeno (Kalinichev, 2001).

El último modelo, conocido como SPC (Fig. 13a), contiene las cargas localizadas en cada átomo de la molécula del agua, con parámetros potenciales L-J similares al modelo

^c Por sus siglas en ingles de Neutron Diffraction with Isotopic Substitution.

TIP4P. Este modelo resalta Kalinichev (2001), predice correctamente la temperatura crítica, pero sobre estima la presión de vapor en un factor mayor a dos.

Con lo anterior indica Kalinichev (2001) que ninguno de los modelos rígidos antes mencionados puede reproducir termodinámicamente y estructuralmente las propiedades del agua en un amplio rango de temperaturas y presiones, ya que la estructura del agua cambia dramáticamente mientras la temperatura incrementa a valores supercríticos. De hecho, se considera que la estructura tetraédrica del agua desaparece en condiciones supercríticas, presentándose en vez de ésta una estructura dominante lineal más simple como *cadena*, así como estructuras más complicadas, aunque algunas de éstas podrían ser sólo estructuras transitorias con tiempos de vida cortos (Kalinichev, 2001).

La estructura de *cadena*, así como otras presentes en ASC, fueron obtenidas con un modelo flexible llamado BJH, el cual permite investigar los efectos de la temperatura, la presión y el ambiente molecular o iónico de las propiedades intermoleculares del agua, como son la geometría molecular, momentos dipolares y modos de vibración (Kalinichev, 2001).

La Fig. 14 muestra las topologías presentes en ASC y su relativa abundancia usando el modelo flexible BJH para el agua supercrítica. Se puede observar que la formación más abundante obtenida mediante este modelo son las topologías 3a, 4a, 4b, 5a, y 5b; además de que estas presentan una geometría y características energéticas casi idénticas (Kalinichev, 2001). Estas topologías, en las cuales cada punto representa una molécula sin estructura, fueron obtenidas a diferentes condiciones. En la Tabla 1 se muestran las condiciones termodinámicas para cada una de las corridas de la A – E.

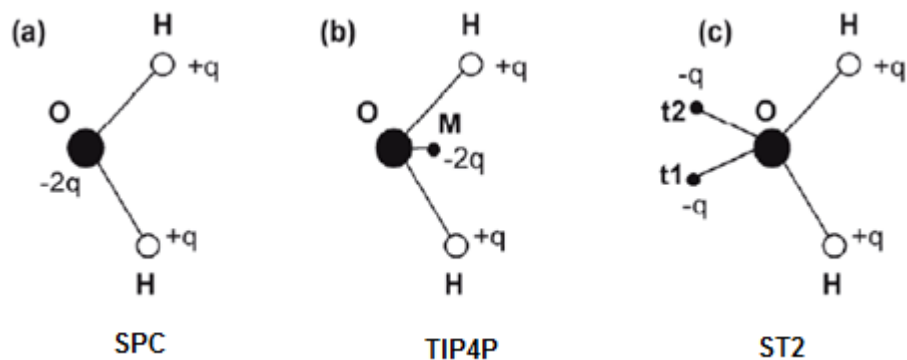


Figura 13. Esquema de la estructura tetraédrica del agua a condiciones normales con sus cargas parciales tanto positivas como negativas. Adaptada de Kalinichev (2001).

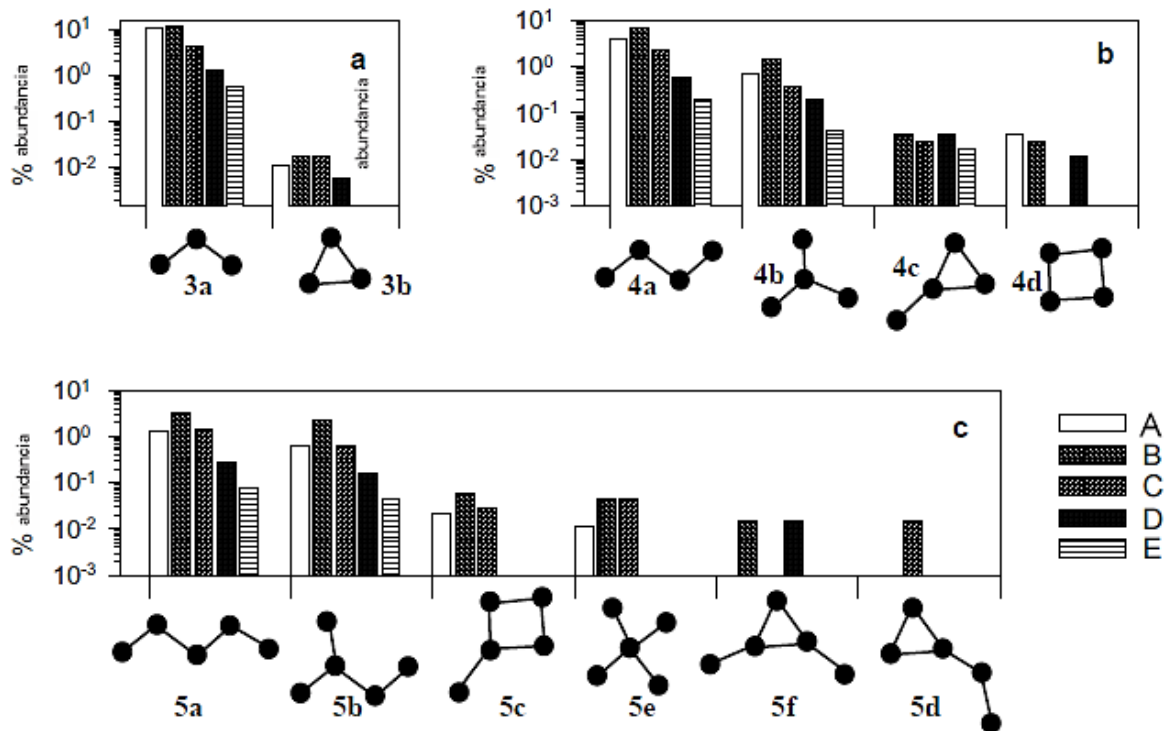


Figura 14. Topología de los enlaces de hidrogeno 3-monomero, 4-monomero y 5-monómeros, y su relativa abundancia en ASC con el modelo BJH. Adaptada de Kalinichev (2001).

Tabla 1. Condiciones termodinámicas para cada una de las corridas A – E, para determinar las topologías de la Figura 7. Adaptada de Kalinichev (2001).

Corrida DM	A	B	C	D	E
ρ (g cm ⁻³)	0.1666	0.5282	0.6934	0.9718	1.2840
T (K)	673	772	630	680	771

Si bien para calcular las propiedades de diferentes sustancias se utilizan principalmente modelos computacionales y en el caso del agua también la IAPWS, existe otra alternativa: el uso de una ecuación de estado (EoS) adecuada para el fenómeno que se esté estudiando. La utilización de una EoS permite relacionar tres variables *fácilmente* medibles experimentalmente: presión, temperatura y volumen, lo cual representa una ventaja al momento de comparar los resultados teóricos con los experimentales. En el siguiente capítulo se estudió y solucionó la ecuación de Duan et al. (1996) por tener la peculiaridad de calcular la densidad de mezclas en ESC.

Capítulo 3

Ecuación de Estado Generalizada.

Si bien ya se mencionó anteriormente que se pueden determinar las propiedades del ASC, y otros fluidos supercríticos, mediante simulaciones computacionales (MC y DM), el interés en el desarrollo de ecuaciones que involucren el comportamiento macroscópico o también conocido como *comportamiento* P, V, T , se ha mantenido constante. Esto se debe a la sencilla razón de que experimentalmente las variables *fácilmente* medibles son la presión (P) y la temperatura (T), y en algunos casos el volumen (V). En este sentido, muchas ecuaciones para condiciones por debajo o en el punto crítico han sido modificadas y otras más han sido desarrolladas.

Dos de las ecuaciones que más se han utilizado en su versión modificada son las ecuaciones de Redlich-Kwong y Peng-Robinson, aunque la segunda ecuación tiene una mayor implementación en los estudios desarrollados en simulación numérica, entre los cuales se encuentran los trabajos de Cabeza et al. (2015), Narayanan et al. (2008), María Dolores Bermejo et al. (2010), Petit, Ribert, Lartigue, y Domingo (2013); este último utilizando ambas ecuaciones cúbicas como también se les conoce.

No obstante, y debido a la necesidad de utilizar una ecuación que permitiera mezclas entre componentes polares y/o no-polares en estado supercrítico, fue que se seleccionó y estudio la ecuación de Duan et al. (1996) en este capítulo, puesto que con esta EoS es posible calcular la densidad de mezclas en ESC. En este aspecto menciona Cutrone, De Palma, Pascazio, y Napolitano (2010) que una EoS adecuada que prediga la densidad de mezclas es uno de los puntos importantes en el estudio de llamas. Es relevante esta observación considerando que varios investigadores señalan que la combustión en ESC ocurre cuando los componentes se comportan como gas ideal, fenómeno que ocurre en el ESC a partir de cierta presión y temperatura propia de cada especie o mezcla (Banuti, Raju, Ma, Ihme, y Hickey, 2017).

Posteriormente en este capítulo se solucionó mediante el método Newton-Raphson (N-R) la EoS de (Duan et al., 1996) y se implementó en Fluent, con lo que se solucionó el problema de no tener una ecuación para el estado supercrítico en este software.

3.1. Ecuación de estado de Duan (1996).

Conjuntamente a la posibilidad de calcular mezclas en estado supercrítico con la ecuación de Duan et al. (1996), apunta Marcus (2012), que esta ecuación resulta ser más sencilla puesto que sólo requiere de 15 parámetros para el cálculo del volumen, en comparación de otras ecuaciones que requieren de hasta 56 parámetros; tal es el caso de Saul y Wagner (1989). En relación a lo anterior, también es importante indicar que la ecuación de Duan et al. (1996) reporta un desviación porcentual menor al 2% en relación a datos experimentales, al mismo tiempo de estar validada mediante DM, lo cual le da una mayor notabilidad a la ecuación y a su selección.

La ecuación utilizada (Duan et al., 1996) tiene la siguiente forma:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{a1 + a2/T^2 + a3/T^3}{V} + \frac{a4 + a5/T^2 + a6/T^3}{V^2} + \frac{a7 + a8/T^2 + a9/T^3}{V^4} \quad (1)$$
$$+ \frac{a10 + a11/T^2 + a12/T^3}{V^5} + \frac{a13}{T^3 V^2} \left(1 + \frac{a14}{V^2}\right) \exp\left(\frac{a14}{V^2}\right)$$

Donde P están en bar, T en K, y V en dm³, mientras que R = 0.08314467. Los parámetros de a1- a14 se muestran en la Tabla 2. Para el cálculo de un fluido dado primero se debe calcular la presión y la temperatura, considerando los parámetros L-J (σ y ϵ) (ver Tabla 3) de la siguiente manera:

$$P = \frac{3.0626\sigma^3 P_i}{\epsilon} \quad (2)$$

$$T = \frac{154T_i}{\epsilon} \quad (3)$$

Donde P_i y T_i son la presión y temperatura introducidas para realizar el cálculo, también en bar y K. Una vez calculado el volumen (V) de la Ec. 1, el volumen final en cm³ se debe obtener de la siguiente manera:

$$V_c = 1000V \left(\frac{\sigma}{3.691} \right)^3 \quad (4)$$

Tabla 2. Parámetros para la ecuación 1.

a1	3.75504388e-02
a2	-1.08730273e+04
a3	1.10964861e+06
a4	5.41589372e-04
a5	1.12094559e+02
a6	-5.92191393e+03
a7	4.37200027e-06
a8	4.95790731e-01
a9	-1.64902948e+02
a10	-7.07442825e-08
a11	9.65727297e-03
a12	4.87945175e-01
a13	1.62257402e+04
a14	8.99000000e-03

Tabla 3. Parámetros Potenciales L-J.

Especie	ϵ (K)	σ (Å)
H ₂ O	510	2.88
CH ₄	154.0 (147.8)	3.691 (3.73)
CO ₂	235.0 (247.0)	3.69 (3.69)
CO	98.0 (98.0)	3.66 (3.69)
O ₂	115.7 (106.7)	3.365 (3.467)
N ₂	101.0 (95.0)	3.63 (3.698)
H ₂	34.6 (33.3)	2.91 (2.968)
Cl ₂	348.7	3.692
H ₂ S	289.5	3.693

Los valores entre paréntesis son de diferentes referencias, para más detalles ver (Duan et al., 1996)

En el caso de mezclas la Ec. 1 utiliza la siguiente regla:

$$\epsilon = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j k_{1,ij} \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (5)$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j k_{2,ij} (\sigma_1 + \sigma_2) / 2$$

(6)

Donde $k_{1,ij}$ y $k_{2,ij}$ son los parámetros de mezcla entre partículas i y j , mientras que x_i y x_j son las fracciones mol para i y j . Algunos parámetros de mezcla para sistemas binarios están reportados en Duan et al. (1996).

3.2. Solución numérica de la ecuación.

Para la solución de la EoS implementada en este trabajo, arriba expuesta, se empleó un método numérico abierto, esto quiere decir que el método no requiere de un intervalo para determinar la raíz, por lo tanto, a partir de un valor inicial, una tolerancia y un número de iteraciones es posible obtener dicha raíz. Dentro de los métodos numéricos de esta clasificación se encuentran: método de Punto Fijo, método de Newton-Raphson (N-R), método de la Secante y el método de Raíces Múltiples.

El método utilizado en el trabajo presente fue el método de Newton-Raphson por dos razones. La primera, que a diferencia del método de Punto Fijo éste presenta una convergencia cuadrática, esto significa que la convergencia es rápida, que a su vez se traduce a un menor número de iteraciones para encontrar la raíz. La segunda razón fue que este método es la base de los restantes, es decir, los otros métodos son variantes de N-R los cuales presentan un número mayor de operaciones para la solución; si bien pueden presentar ventajas como garantizar la convergencia (tal es el caso de Raíces Múltiples), el propósito principal en el código programado fue la mayor simplificación posible, para poder facilitar su implementación en Ansys (Fluent).

El método de N-R consiste en trazar una recta tangente a $f(x)$ que pase por el punto $(x_0, f(x_0))$, donde x_0 es el valor inicial. El punto en el cual corta la recta $(x_1, 0)$ será la primera aproximación (x_1) a la raíz. Si valor de la diferencia $x_0 - x_1$ está dentro de la tolerancia establecida, la raíz será x_1 , de lo contrario se repetirá el procedimiento anterior (nueva iteración) (ver Fig. 15).

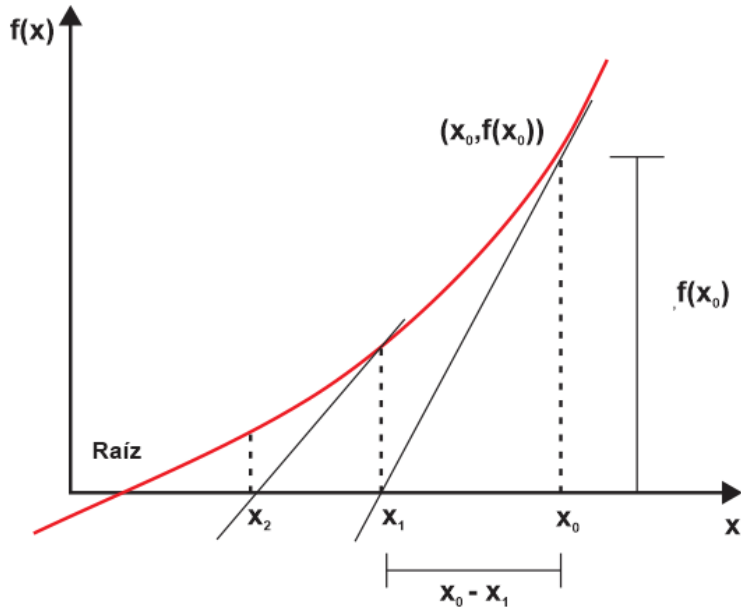


Figura 15. Representación gráfica del método de Newton-Raphson.

De manera matemática el método N-R se deduce a partir de la ecuación de la pendiente de una recta:

$$m = \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{x_{i+1} - x_i} \quad (7)$$

$$m = 0 - \frac{f(x_i)}{x_{i+1} - x_i} \quad (8)$$

$$m(x_{i+1} - x_i) = -f(x_i) \quad (9)$$

$$x_{i+1} - x_i = -\frac{f(x_i)}{m} \quad (10)$$

Despejando a x_{i+1} y sustituyendo m por $f'(x)$, se obtiene la ecuación fundamental del método:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (11)$$

El código para las especies utilizadas en este trabajo (Agua, Oxígeno y Metanol) se desarrolló inicialmente en el software MatLab (ver Anexo A1) ya que con este software se consiguió mayor capacidad matemática y flexibilidad al querer modificar el código. Además de poder comprobar los resultados obtenidos y graficar la ecuación. Este último hecho fue fundamental ya que para cualquier especie en estudio se obtenían tres raíces

positivas apenas por encima del PC por lo cual fue necesario identificar cuál de las tres raíces era la adecuada a partir de un valor inicial para comenzar las iteraciones del método. El valor inicialmente utilizado de acuerdo a las presiones y temperaturas repostadas por Duan et al. (1996) para el cálculo de la densidad del O₂ y el H₂O fue de $x_0 = 0.05$. Posteriormente este valor inicial fue establecido para todo el intervalo de presiones y temperaturas del ESC del agua tras la corrección de los parámetros potenciales L-J. Para el caso de las otras especies involucradas en este trabajo igualmente fue el valor inicial fue de $x_0 = 0.05$ aun cuando no se modificaron los parámetros L-J de estas especies. Estos puntos se discuten con mayor detalle en los capítulos 4 y 5.

3.3. Implementación de la EoS en Fluent.

Con el objetivo de implementar la EoS en el software Fluent (Ansys^d) una vez desarrollada y comprobada en Matlab, fue necesario instalar el paquete Microsoft Visual Studio. Con la ayuda de Microsoft Visual Studio se logró manipular la ejecución de Fluent (Ansys) y con ello cambiar la carpeta o directorio de trabajo (Working Directory). Este paso es sumamente importante, ya que sin él es imposible poder Interpretar o Compilar cualquier código desarrollado por el usuario, también conocido como UDF^e.

Los pasos para poder modificar el directorio de trabajo están mostrados en la Fig. 16, en donde se puede apreciar que la ejecución del módulo Fluent es a través de la pantalla MS-DOS llamada "x86_x64 Cross Tools Command Prompt for VS 2019"; la cual sólo existirá al instalar Microsoft Visual Studio. La última instrucción "fluent" ejecuta dicho módulo y muestra la primera interfaz de usuario en donde se debe cambiar el directorio de trabajo antes mencionado. Para la correcta implementación de la ecuación y del fenómeno que se vaya a estudiar, el archivo del mallado de la geometría y del código de la ecuación deben estar contenidos en la misma carpeta seleccionada. Es importante indicar que previamente se creó la geometría en el módulo de Fluent "geometry" y de ésta el mallado en el módulo "mesh" del cual se obtiene el archivo a utilizar: ".mesh".

La geometría empleada fue la utilizada por Narayanan et al. (2008), por ser uno de los trabajos más notorios en el estudio de OASC en cuanto al reactor usado, las bajas temperaturas de inyección de los fluidos, la manera de medir la temperatura (en el centro del reactor), entre otras características. La geometría simplificada también utilizada por Narayanan et al. (2008) del quemador coaxial del reactor WCHB-3 (reactor con pared enfriada) consiste en un orificio central de 1.6 mm de diámetro y un anillo exterior con

^d Versión 19.0

^e Por sus siglas en inglés: User-Defined Function.

diámetro interno y externo de 6mm y 8.5 mm, respectivamente. La longitud del quemador es de 75 mm a partir del punto de inyección con una longitud de 10 mm posterior a la entrada.

El agua más el combustible se inyecta en el orificio central y el oxígeno en el anillo exterior (Fig. 17). En cuanto a la malla se utilizó un mallado burdo generado automáticamente en el módulo “Mesh” para facilitar el cálculo en Fluent, ya que la finalidad principal era implementar del código de la EoS en Fluent y no la Simulación en sí.

```
x86_x64 Cross Tools Command Prompt for VS 2019 - fluent
*****
** Visual Studio 2019 Developer Command Prompt v16.1.3
** Copyright (c) 2019 Microsoft Corporation
*****
[vcvarsall.bat] Environment initialized for: 'x86_x64'

C:\Program Files (x86)\Microsoft Visual Studio\2019\Professional>cd..
C:\Program Files (x86)\Microsoft Visual Studio\2019>cd..
C:\Program Files (x86)\Microsoft Visual Studio>cd..
C:\Program Files (x86)>cd..
C:\>cd program files
C:\Program Files>cd ansys inc
C:\Program Files\ANSYS Inc>cd v190
C:\Program Files\ANSYS Inc\v190>cd fluent
C:\Program Files\ANSYS Inc\v190\fluent>cd ntbin
C:\Program Files\ANSYS Inc\v190\fluent\ntbin>cd win64
C:\Program Files\ANSYS Inc\v190\fluent\ntbin\win64>fluent
```

Figura 16. Comandos para ejecutar Fluent.

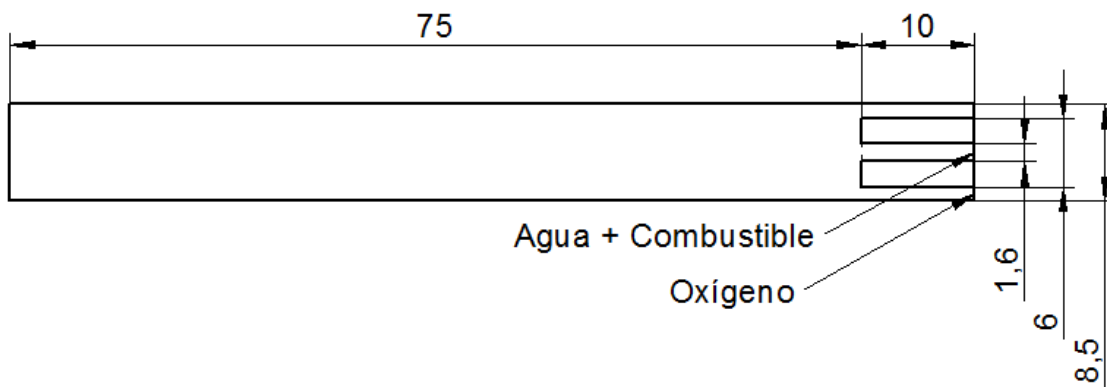


Figura 17. Esquema del reactor utilizado para la implementación de la EoS en Fluent. Todas las dimensiones en mm.

Con la geometría mallada y leída, el código desarrollado en MatLab tuvo que ser trasladado al lenguaje propio de Fluent (con ayuda del manual Fluent (2013)) y simplificado ya que Fluent no es un software para el desarrollo de códigos computacionales. Las simplificaciones fueron: desarrollo de las sumas, restas, multiplicaciones, divisiones involucradas y primera derivada existente en la Ec. 1, así como la expansión de los exponentes involucrados en ella. Para la adquisición de la presión y la temperatura se utilizaron los comandos $T = C_T(c,t)$ y $P = C_P(c,t)$ propios de Fluent. El código para Fluent puede verse en el Anexo A2.

Después de tener el código para Fluent el paso final fue la compilación del mismo, la cual se llevó a cabo en la pestaña “User Defined” en donde se encuentra la opción “Functions” y en esta última la opción “Compiled UDFs”. El único requisito para que se pudiera llevar a cabo la compilación de manera correcta fue cambiar el nombre de la librería preestablecida (libudf) y crear un nuevo nombre cualquiera. Posteriormente se creó la librería con el botón “Built” y se cargó con “Load”. Como la compilación fue exitosa se mostró en la consola del software el mensaje “Done”.

Una vez compilada la EoS en Fluent se realizaron cálculos de la densidad a diferentes presiones y temperaturas. Se compararon los valores reportados por Duan et al. (1996), se estudió el comportamiento de la EoS al variar la presión y temperatura con el objetivo de establecer el valor inicial correcto y se discutieron los resultados obtenidos para temperaturas y presiones cercanas al punto crítico. Estos puntos se discuten en el siguiente capítulo.

Capítulo 4

Resultados y discusión.

En este capítulo se valida la solución numérica propuesta anteriormente de la EoS mediante la comparación de los valores calculados con los reportados por Duan et al. (1996). Se establece un criterio para el valor inicial con el cual comenzar las iteraciones de la solución numérica, así como su importancia ante la presencia de tres raíces positivas en la EoS. En última instancia se analizan los valores obtenidos en Fluent de la densidad del ASC para puntos cercanos al crítico, ya que éstos presentaron grandes desviaciones porcentuales en relación con los valores considerados adecuados de Marcus (2012). La razón por la cual se estudiaron a mayor profundidad los valores de la densidad del ASC fue porque la P_c y T_c es más alta que la P_c y T_c de cualquier otra especie, con lo cual se anula el problema de las tres raíces para estas especies. La P_c y T_c del oxígeno (O_2) son de 50.43 bar y 84.58 K, y del metanol (CH_3OH) son de 80.84 bar y 512 K, respectivamente.

4.1. Validación de la EoS.

En primer lugar se comprobaron los datos reportados por Duan et al. (1996) con respecto a los valores cálculos con el método numérico N-R, garantizando con ello que el código desarrollado estaba correcto. En la Tabla 4 se aprecian los valores reportados por Duan et al. (1996), los valores experimentales citados por él y los valores obtenidos en este trabajo. La desviación porcentual obtenida fue alrededor del 2% en relación a los datos experimentales, semejante a la DP reportada por Duan et al. (1996), tanto para el H_2O como para el O_2 .

Cuatro valores del H_2O reportados por Duan et al. (1996) no fueron posible obtenerlos de manera satisfactoria ya que no correspondían a los citados en su trabajo. Dos de ellos no presentaban raíz alguna para valores de presión y temperatura a 1 y 5 bar y a 723.15 y 1073.15 K, respectivamente. Mientras que para los otros dos la DP fue de -8.19% y -2.39%, a presión de 1000 bar y temperatura de 713.15 y 1073.15 K, correspondientemente (ver Tabla 5).

Tabla 4. Valores del volumen reportados por Duan et al. (1996) y los obtenidos con el método N-R para el O₂ y H₂O comparados con datos experimentales.

T (K)	P (bar)	V exp.	V (Duan et al., 1996)	V (Validado)
O₂				
473.15	5066	29.26	28.91 (-1.18)	28.91(-1.18)
473.15	7092	26.78	26.10 (-2.53)	26.10(-2.53)
573.15	5066	31.04	30.76 (-0.90)	30.76(-0.90)
573.15	9119	24.89	25.41 (2.10)	25.41(2.10)
673.15	5066	32.64	32.61 (-0.08)	32.61(-0.08)
673.15	10132	25.75	25.68 (-0.26)	25.68(-0.26)
394.3	1802	38.74	38.60 (-0.35)	38.56(-0.46)
H₂O				
813.15	8900	18.7	18.74 (-0.20)	18.65(-0.26)
1173.15	8900	22.27	22.57 (1.30)	22.48(0.94)
1203	9500	22.56	22.40 (0.70)	22.32(-1.06)
1491	9500	25.86	25.00 (-3.30)	24.92(-3.63)
1293	17500	19.15	19.29 (0.70)	19.27(0.62)
1393	17500	19.54	19.79 (1.30)	19.77(1.17)
1493	17500	20.49	20.29 (-1.00)	20.26(-1.12)
1593	17500	21.47	20.78 (-3.20)	20.76(-3.30)
1693	17500	21.79	21.28 (-2.30)	21.25(5.45)
1723	22000	20.15	19.86 (-1.40)	19.85(-1.48)
1873	25000	19.61	19.61 (0.00)	19.61(0.00)
2344	38150	18.02	18.38 (2.00)	18.38(2.00)
2582	32960	20.02	19.97 (-0.25)	19.97(-0.24)

1. Todos los volúmenes en cm³/mol.

2. Los volúmenes experimentales son obtenidos del trabajo de Duan et al. (1996).

3. Los valores entre paréntesis son la DP reportada por Duan et al. (1996) de la siguiente manera: DP= 100 (V_{EOS} - V_{exp}) / V_{exp}.

Tabla 5. Datos para el volumen sin raíz y con DP mayores a los reportados en Duan et al. (1996).

T (K)	P (bar)	V exp.	V (Duan et al., 1996)	V (calculado)
H₂O				
723.15	1	60062	60089 (0.04)	----
1073.15	5	17828	17829 (0.01)	----
713.15	1000	28.57	28.64 (0.23)	26.02(-8.92)
1073.15	1000	78.12	77.88 (-0.32)	76.25(-2.39)

Posterior a la validación era necesario establecer un criterio para definir qué valor inicial era el apropiado con el cual iniciar las iteraciones para el cálculo de la densidad. Para los valores antes presentados en la Tabla 4 se seleccionó un valor inicial de 0.05. Sin embargo, para valores cercanos al punto crítico este puede ser diferente.

4.2. Criterio del valor inicial para la solución de la EoS.

Establecer el valor inicial para la solución de la EoS (Ec.1) resultó de gran importancia debido a presencia de tres raíces positivas en el cálculo de la densidad para puntos cercanos al crítico de cualquier especie, ya que para cada raíz correspondía un valor inicial diferente para comenzar la iteración. Al no conocer qué raíz era la adecuada para el cálculo y por ende de la densidad, se propuso como solución buscar en la literatura valores adecuados de la densidad que ayudaran a determinar con qué valor inicial comenzar la solución.

Para el caso de agua se consideraron los valores reportados por Marcus (2012), en vista de que se alude de ser datos adecuados para la densidad del ASC a temperaturas entre 653.15 K - 1073.15 K y presiones entre 250 - 1000 bar. Es necesario mencionar que estos valores de densidad obtenidos de Marcus (2012) también fueron calculados mediante modelos matemáticos, lo que deja claro la dificultad de encontrar valores experimentales cercanos a la zona crítica. Otros valores parecidos a los de Marcus (2012) son los presentados por Sengers y Kamgar-Parsi (1984). En el caso del O₂ no se encontraron datos para la densidad en ESC.

De manera gráfica en la Fig. 18a y 18c se pueden observar las tres raíces arriba mencionadas a presión de 250 y 50.43 bar y a temperatura de 653.15 y 84.58 K para el H₂O y el O₂, respectivamente. Por otro lado, en la Fig. 18b y 18d para puntos alejados al crítico de cada especie (H₂O: P = 5000 bar, T = 813.15 K; O₂: P = 5066 bar, T = 473.15 K) se puede apreciar que solamente se tiene una sola raíz y el uso del valor inicial $X_0 = 0.05$.

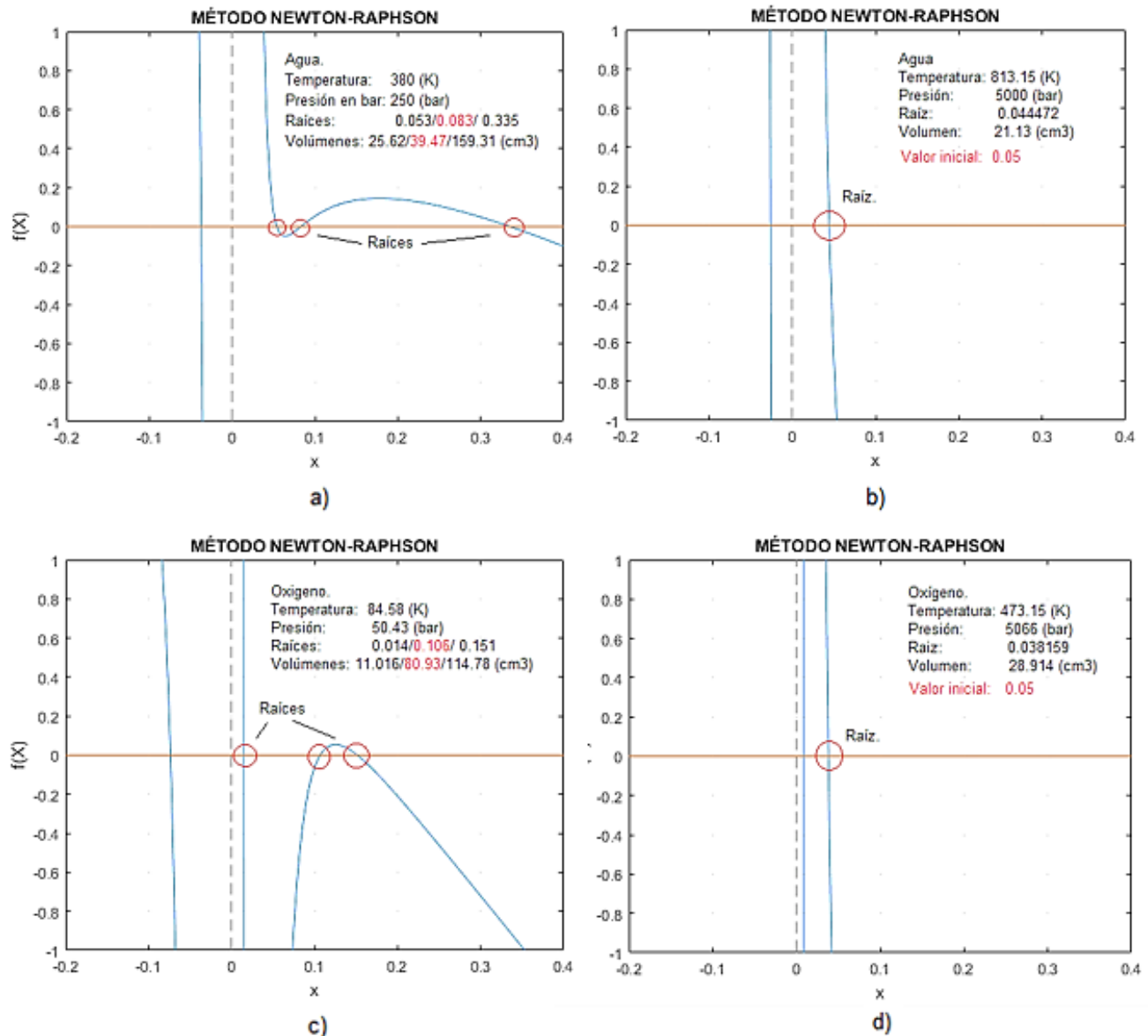


Figura 18. Gráfica de Ec. 1 en MatLab para las especies O_2 y H_2O a diferentes presiones y temperaturas.

Con los valores de referencia de Marcus (2012) para el H_2O se pudo determinar cuál de las tres posibles raíces era la conveniente para presiones y temperaturas cercanas a la crítica puntos cercanos al crítico. De esta manera se pudo escoger el valor inicial para esta región comprendida entre 250 – 350 bar y 653.15 – 673.15 K, en donde se obtenían las tres raíces. Después de 350 bar y 673.15 K la se obtenía una sola raíz.

Si bien la comparación sólo solucionó qué valor inicial utilizar para el cálculo de la densidad en esta región, aún no se tenía un valor inicial general que pudiera asegurar el

cálculo adecuado de la densidad al momento de implementar la EoS en Fluent para todo el intervalo de presiones y temperaturas en ESC, y por lo tanto no tenía sentido programar el código con sentencias de comparación *if* de modo que éstas hicieran el cotejo y seleccionaran el valor inicial.

Para encontrar una solución al problema de las tres raíces se analizó el comportamiento de la EoS (Ec. 1) y se encontró que la existencia de las tres raíces se debía a la temperatura, pero si se aumentaba la presión las tres raíces desaparecían y se obtenía una sola raíz positiva. De igual manera se pudo observar que con el incremento de la presión para una temperatura dada la tendencia de la EoS era aproximarse cada vez más al eje de las ordenadas como puede apreciarse en la Fig. 19. Con esta observación, se pudo establecer que el valor inicial adecuado para comenzar las iteraciones del método numérico que permitirá la convergencia en la única raíz era $X_0 = 0.05$, siempre y cuando se utilizará para temperaturas mayores a 673.15 K. Mismo valor inicial que se había utilizado anteriormente.

Con los valores de referencia de Marcus (2012) y el valor ya definido de $X_0 = 0.05$ para temperaturas mayores a 673.15, se obtuvieron los valores de la densidad para el mismo intervalo que reporta Marcus (2012) para el ASC y se obtuvo la DP como se aprecia en el siguiente apartado.

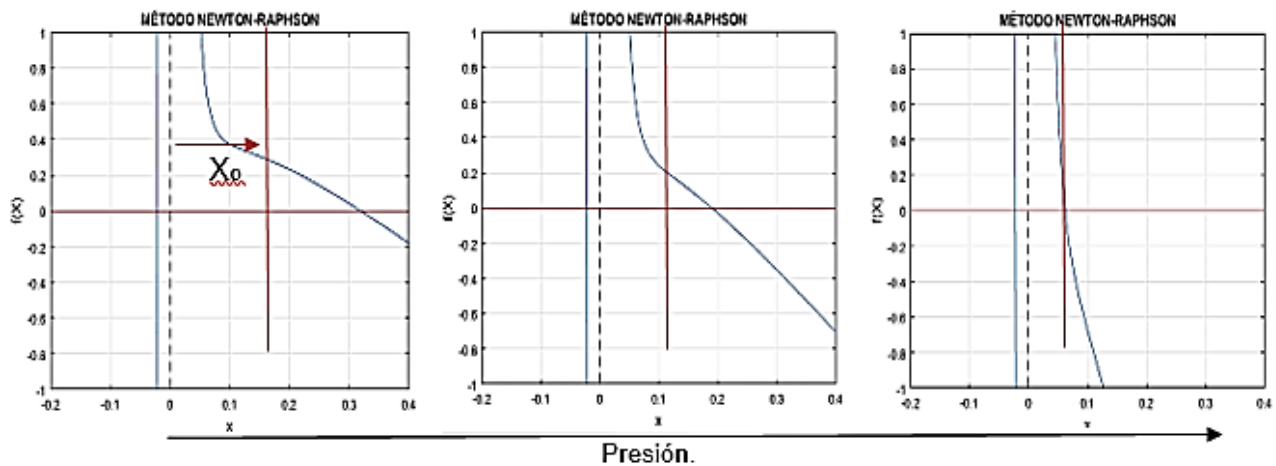


Figura 19. Comportamiento general de la ecuación de Duan et al. (1996) al incrementar la presión para cualquier temperatura. X_0 denota el valor inicial: 0.05.

4.3. Resultados de la implementación.

Puesto que la compilación del código en Fluent fue correcta y ya se contaba con un valor inicial $X_0 = 0.05$ a partir de una temperatura igual a 673.15 K, se calcularon los valores de la densidad del ASC en Fluent y se compararon con los valores calculados en Matlab, asegurando con ello que el software de dinámica de fluidos computacional calculara bien la densidad. Como ejemplo de ello puede apreciarse en la Fig. 19 la comparación que se llevó a cabo del cálculo en Matlab y el cálculo en Fluent para dos estados termodinámicos a presión de 250 y 600 bar, y a temperatura de 770 K y 973 K. La diferencia en la presión de 1.01325 bar que se observa en el recuadro de Matlab se debe a que Fluent resta la presión atmosférica de la presión introducida para el cálculo. Al haber realizado también esta operación en Matlab los resultados fueron prácticamente los mismos con una DP menor al 0.005%. Esta observación debe tenerse en cuenta al momento de simular algún fenómeno físico.

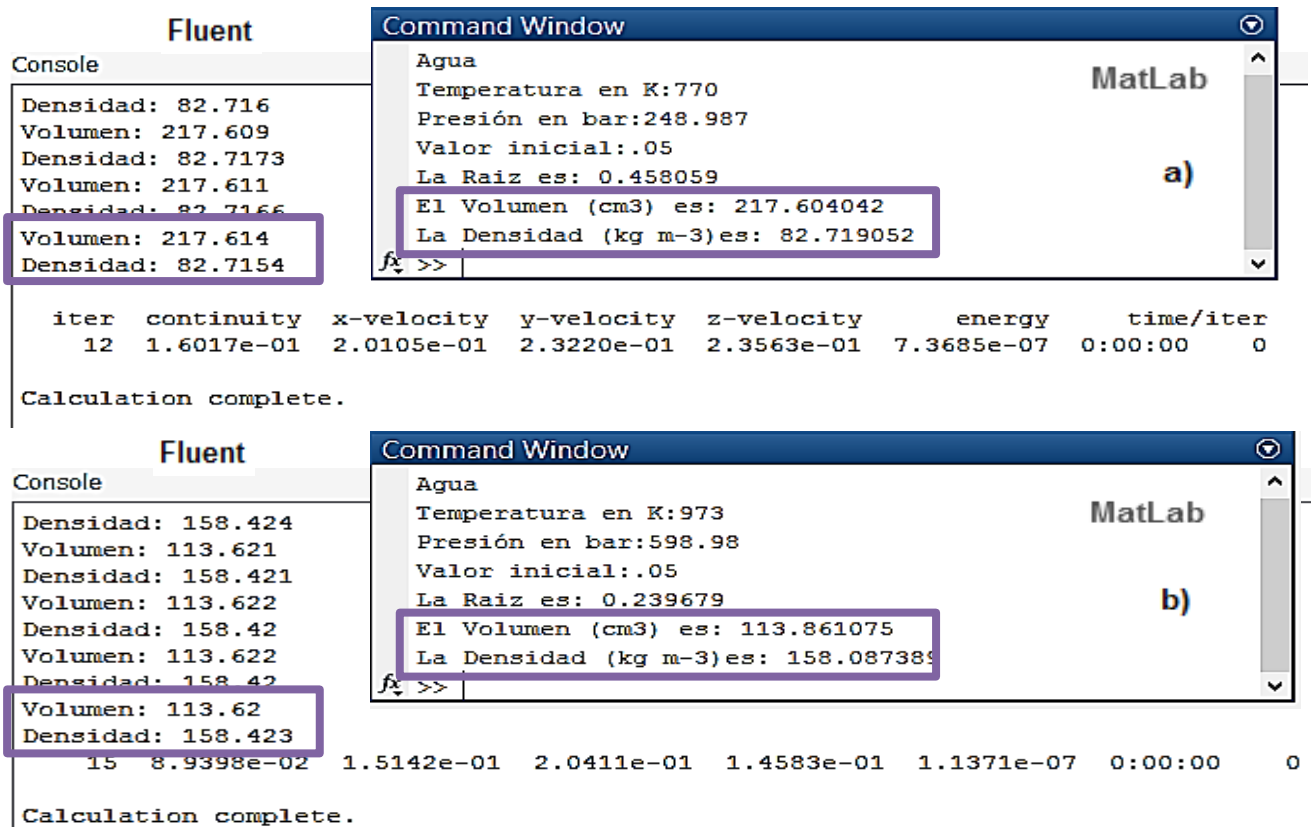


Figura 20. Comparación entre los valores obtenidos en Fluent (“Console”) y Matlab (“Command Window”) para dos puntos diferentes. La diferencia en la presión en MatLab se debe a que Fluent resta la presión atmosférica de la presión ingresada para el cálculo.

Para las temperaturas inferiores a 673.15 K lo que se hizo fue mantener el valor inicial de 0.05, calcular la densidad y compararlos con los de Marcus (2012) para determinar cuál era la DP que se tenía y si se podían ser considerados adecuados.

En la Fig. 21 se pueden apreciar los resultados obtenidos de esta comparación para cuatro diferentes temperaturas cercanas a la crítica y diferentes presiones (hasta 800 bar). Los datos calculados con la EoS presentaron una DP con respecto a los de Marcus (2012) de hasta un 60% para dos valores y en general del 25%. Los dos valores con la mayor DP fueron a $P = 300$ y 350 bar, y $T = 673.15$ K, respectivamente. Las tablas completas con los valores de densidad para el intervalo 250 - 800 bar y 653.15 - 1073.15 K se pueden observar en el Anexo B.

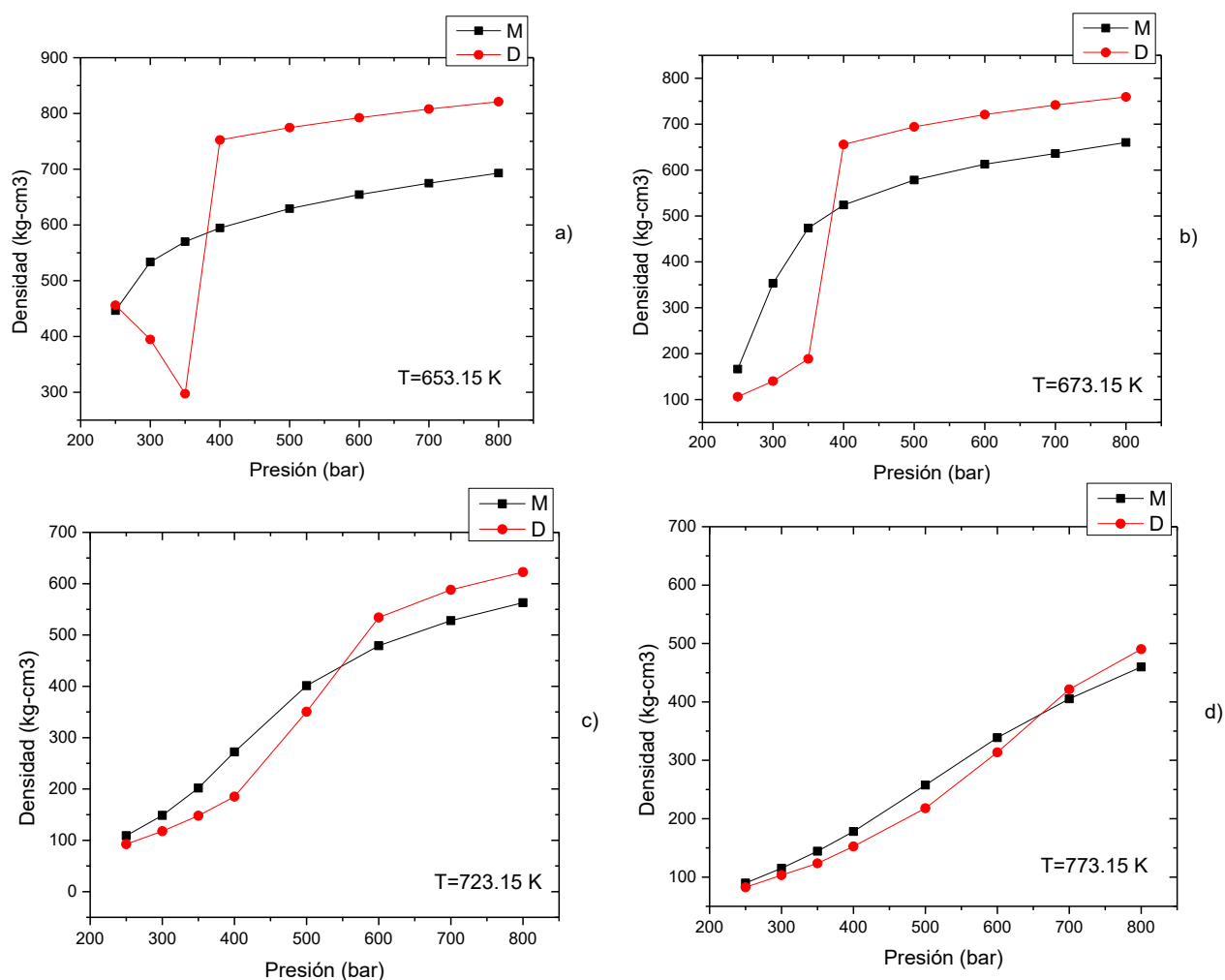


Figura 21. Gráficas de densidad para cuatro temperaturas cercanas al punto crítico a diferentes presiones. M representa los valores de Marcus (2012) y D los valores calculados con Duan et al. (1996)

Entre mayor era la presión y la temperatura los valores obtenidos en Fluent se aproximaban más a los de Marcus (2012). A partir de 973.15 K la DP que se obtuvo fue de 2%. Este comportamiento se puede apreciar en la Fig. 22 para la temperatura de 973.15 K a diferentes presiones.

Con base en lo anterior se buscó una posible mejora a la EoS que solucionara el problema del valor inicial y redujera la DP que se tenía en esta zona. Para ello se investigó la razón del uso de los parámetros potenciales L-J del agua reportados por Duan et al. (1996) ($\epsilon = 510$ K, $\sigma = 2.88$ A), se planteó una metodología para el cálculo de la energía potencial en ESC y se modificó el radio mínimo del agua. Los hallazgos se muestran en el siguiente capítulo.

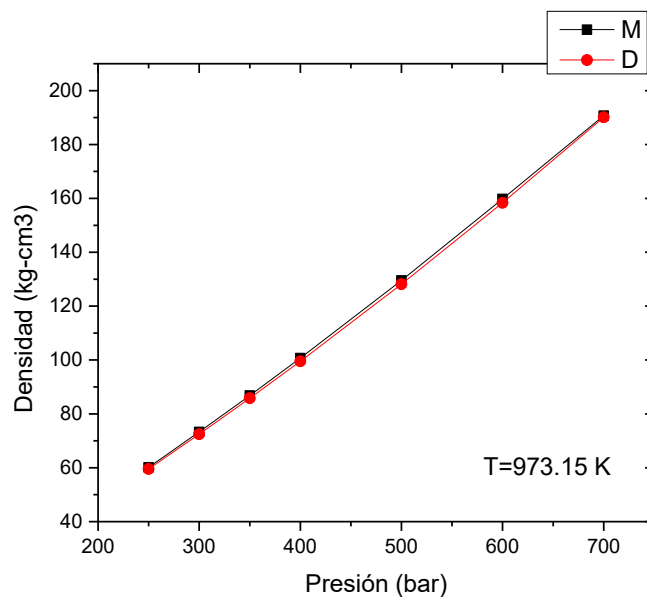


Figura 22. Gráfica de la densidad a temperatura de 973.15 K y diferentes presiones. M representa los valores de Marcus (2012) y D los valores calculados con Duan et al. (1996)

Capítulo 5

Mejora de la EoS.

En este capítulo se realizó el estudio sobre el significado de los parámetros potenciales Lennard-Jones teniendo como propósito la mejora de la densidad en la región cercana al punto crítico. De este estudio se desprendió una metodología para determinar la energía potencial (ϵ) para cualquier especie en ESC. En cuanto al radio mínimo (σ) del H₂O se consideró que no era constante como lo reportaba Duan et al. (1996) sino función de la presión, con lo cual se obtuvo una ecuación a partir del análisis de los datos de su comportamiento. Con estas modificaciones se redujo la desviación porcentual (DP) y se logró que el valor inicial X_0 fuera igual a 0.05 para todo el ESC del agua. La DP con estas modificaciones fue de 22% para los dos valores antes mencionados con una DP de 60% y en general se obtuvo una DP de 7%, mucho menor a la anterior de 25%. Por último, gracias a esta mejoría, se realizó el cálculo de la densidad para las mezclas agua-metanol y agua-dióxido de carbono.

5.1. Metodología para el cálculo la energía potencial (ϵ).

Al modificar los parámetros potenciales L-J, inicialmente de manera aleatoria, se observó que la EoS era sumamente sensible a estos cambios, por lo tanto, se realizó una búsqueda en la literatura de valores para el H₂O que pudieran mejorar el cálculo de la densidad; así como valores para el CH₃OH que pudieran ser utilizados para la mezcla agua-metanol. Los valores encontrados para estas dos especies se observan en la Tabla 6. En el caso del H₂O se puede apreciar que ninguno de los parámetros potenciales L-J coinciden con los reportados por Duan et al. (1996) y que cada uno de ellos, al igual que para los del CH₃OH, varían mucho uno con respecto al otro.

La densidad calculada para el agua con los parámetros potenciales L-J mostrados en la Tabla 6 resultó sin ninguna mejora en comparación con los valores dados por Duan et al. (1996). Debido a esto, fue necesario entender de manera general que era lo que estos dos parámetros representaban. La primera observación encontrada en la literatura fue que los valores de ϵ y σ están determinados en su mayoría de manera experimental o de tal manera que el experimento, o cálculo, coincida con el estudio en cuestión. La segunda

observación fue que ambos representan como es que un par de átomos o moléculas interactúan.

Tabla 6. Parámetros L-J para el H₂O y el CH₃OH.

Especie	ϵ (K)	σ (Å)	Geometría	Ref.
H ₂ O	510	2.88	---	(Duan et al., 1996)
CH ₃ OH	----	---	---	
H ₂ O	433.91	2.985	---	(Li y Englezos, 2004)
CH ₃ OH	309.9	3.642	---	
H ₂ O	77.92	3.166	O, OH	(Slusher, 1999)
CH ₃ OH	86.5/105.2	3.03/3.74	O, OH/ CH ₃ , CH ₃ OH	
H ₂ O	62.6	3.437	---	(Koh, Tanaka, Walsh, Gubbins, y Zollweg, 1993)
CH ₃ OH	341.7	3.653	---	
H ₂ O	78.08	3.153	O, OH	(González-Salgado y Nezbeda, 2006)
CH ₃ OH	85.54/104.165	3.07/3.77	O, OH/ CH ₃ , CH ₃ OH	
H ₂ O	371	2.89	---	(Ben-Amotz y Herschbach, 1990)
CH ₃ OH	376	3.8	---	
H ₂ O	159.78/0.0	3.1947/0.0	O, H ₂ O/ H, H ₂ O	(Potoff, Errington, y Panagiotopoulos, 1999)
CH ₃ OH	129.64/97.00	3.679/3.1	O, CH ₃ OH/ H, CH ₃ OH	
H ₂ O	809.1	2.641		(Svehla, 1962)
CH ₃ OH	481.8	3.626		

En la interacción de dos moléculas se considera que la energía total de una molécula consta de una energía electrónica E_e , una vibracional E_v , una rotacional E_r , y una energía de movimiento térmico E_t (Maron y Prutton, 1984), es decir:

$$E = E_e + E_v + E_r + E_t \quad (12)$$

Considerando lo anterior, el diagrama general para moléculas diatómicas es el mostrado en la Fig. 23. En el caso de una molécula estable en su estado base, de acuerdo con Maron y Prutton (1984), el punto S de la Fig. 23, corresponde a la distancia normal de separación r_0 entre los átomos, y una energía electrónica E_e . Mientras que las líneas paralelas que se encuentran dentro de la línea potencial, corresponden a diferentes frecuencias de excitación. Al alcanzar la línea $x - x$ la molécula se disocia en dos átomos neutros, en donde la diferencia entre $x - x$ y $E=0$, es decir E_a , es el contenido energético de los átomos resultantes. Si de E_a se sustrae la energía electrónica se obtiene la energía de disociación de la molécula (D).

De igual manera indican Maron y Prutton (1984) que al tratar con propiedades de las moléculas, se tiene en cuenta siempre diferencias energéticas, lo que hace que la

energía electrónica desaparezca y el punto de referencia se traslade al punto S; es decir, se toma como referencia este punto ($E = 0$), y de esta forma, la energía potencial (E_p) de cualquier molécula se obtiene mediante la ecuación de Morse:

$$E_p = D(1 - e^{-a(r-r_0)})^2 \quad (13)$$

Donde D es la energía de disociación, r_0 la distancia de separación de equilibrio de la molécula, r la distancia en otro punto cualquiera, y a una constante característica que se evalúa con la siguiente relación:

$$a = \pi \vartheta_0 \sqrt{\left(\frac{2m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right) \left(\frac{1}{D}\right)} \quad (14)$$

Donde ϑ_0 es la frecuencia fundamental de la molécula, y m_1 y m_2 son las masas de los átomos comprendidos.

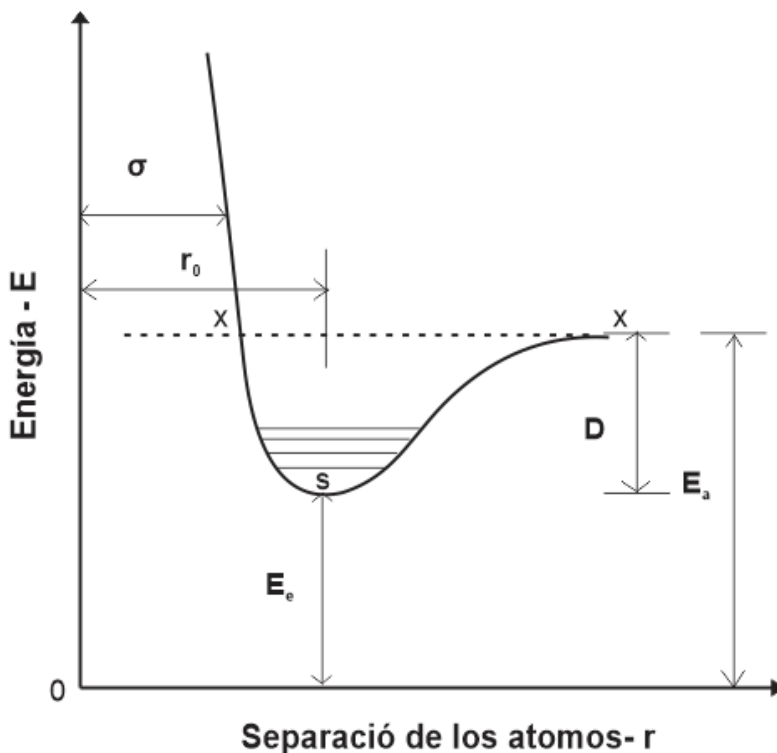


Figura 23. Diagrama de energía potencial de la molécula diatómica. Adaptada de Maron y Prutton (1984).

De acuerdo con Svehla (1962) existen otros tres modelos que han presentado buenos resultados en correlación con datos experimentales para la interacción entre moléculas, estos son: el modelo de Sutherland, el modelo de Lennard-Jones (12-6) y el modelo modificado de Buckingham (exp-6); algunos de los cuales son empleado en los trabajos citados en la Tabla 6. Estos modelos son ilustrados en la Fig. 24, en donde se puede ver el comportamiento que tienen dos moléculas dependiendo de la distancia en que se encuentran una de otra. Como la EoS utiliza los parámetros potenciales de Lennard-Jones, este modelo fue el que se estudió de manera un poco más detallada.

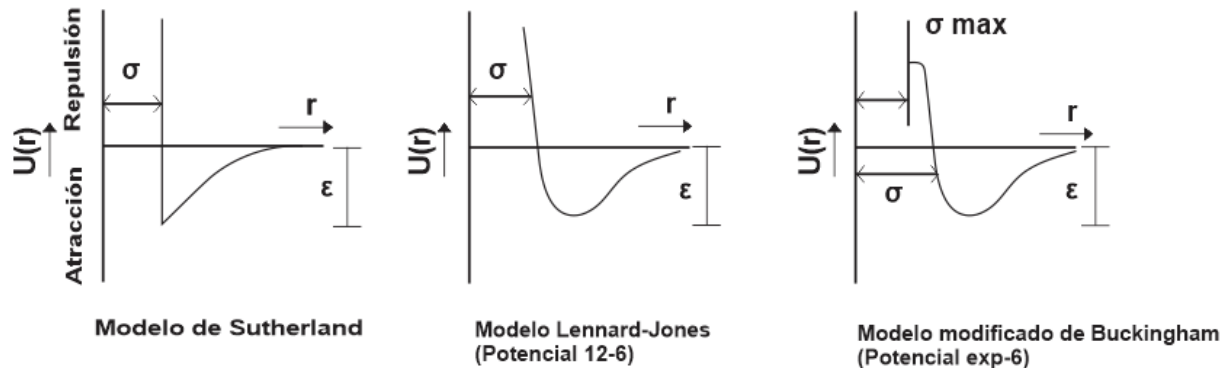


Figura 24. Modelos potenciales intermoleculares. Adaptada de Svehla (1962).

La ecuación propia del modelo L-J tiene dos variantes. Una de ellas no considera las interacciones de Coulomb, primer término del segundo miembro de la Ec.15, mientras que la otra forma sí lo hace. El segundo término del segundo miembro de la Ec.15, está asociado a la repulsión y atracción entre los átomos de la molécula o entre dos moléculas. La importancia en la diferencia de las dos formas radica en que se tienen diferentes energías potenciales (ϵ). Cuando es considerada la parte de Coulomb, de acuerdo con Kalinichev (2001), la energía potencial es menor que cuando se considera la parte de Coulomb. Los cálculos de la energía potencial usando la Ec.15 son principalmente llevados a cabo en las simulaciones computacionales ya mencionadas anteriormente (MC y DC) utilizando los modelos del agua previamente expuestos (ver Fig. 24). La ecuación general, por consiguiente, es:

$$U(r) = \sum_{ab} \frac{q_a q_b}{r_{ab}} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (15)$$

Al entender que representaban los parámetros empleados en la EoS (Ec. 1) y sin haber encontrado un valor que la mejorara el cálculo de la densidad, así como una explicación del porqué el uso de $\epsilon = 510$ K y $\sigma = 2.88$ Å, se consideró que la energía potencial (ϵ) de una molécula en ESC era la necesaria para disociarla, ocasionando la formación de diferentes especies.

Considerando lo mencionado anteriormente como plausible se propuso que las moléculas del agua en ESC formarían entre ellas diferentes moléculas a partir de los átomos involucrados. Es decir, en el caso del H₂O se propuso que formarían las especies: oxígeno (O₂), hidrógeno (H₂), hidroxilo (OH) e hidronio (OH₃). También se consideró la formación de la especie peróxido de hidrógeno (H₂O₂), sin embargo, esta propuesta requiere de un mayor análisis ya que existe poca información sobre la formación de esta especie en el ASC.

De igual manera se consideró que los átomos de estas especies interactuaban entre sí, formando diferentes combinaciones de pares atómicos. Nuevamente para el caso del agua se propusieron los siguientes pares atómicos para dos combinaciones: 3(H-H), 2(O-H), 2(O-O); y (H), 2(H-H), 2(O-H), 2(O-O).

Con esta idea se planteó que la energía potencial total para el ASC sería la suma de cada una de las especies o bien, la suma de cada uno de los pares atómicos involucrados en las combinaciones arriba expuestas. De esta manera se calculó la energía potencial para el ASC para ambos casos. En la Tabla 7 se puede observar de manera cuantitativa el cálculo de la energía potencial.

Fue notorio encontrar que el valor reportado por Duan et al. (1996) estuviera dentro del rango calculado en la Tabla 7, con lo cual no sólo se le dio un sentido al valor de $\epsilon = 510$, sino que también se desprendieron otras observaciones comentadas en el Capítulo 6, entre las cuales se plantea una estructura del ASC debido a esta *disociación*.

Para corroborar que esta forma de calcular la energía potencial para especies en ESC estuviera correcta y no sólo fuera mera coincidencia, se llevó a cabo el mismo procedimiento para el dióxido de carbono (CO₂) y para el metano (CH₄). Especies para las cuales sí se contaba con un valor de la energía potencial en estado supercrítico. El resultado para el CO₂ se muestra en la Tabla 8 en la cual se puede observar nuevamente que el valor de referencia citado por Ben-Amotz y Herschbach (1990), para el ESC de esta especie, está dentro del intervalo calculado. Para el CH₄ ocurrió exactamente lo mismo.

Con base en estas ideas se propuso una metodología para el cálculo de la energía potencial (ϵ) de una especie en ESC. Y con este procedimiento se calculó la energía potencial del metanol (ver Tabla 10).

Tabla 7. Cálculo cuantitativo de la energía potencial ϵ (K) para el H₂O en estado supercrítico.

Especies				
OH ₃	O ₂	H ₂	OH	
Combinación 1		Valores de ϵ (K)	Por especies ¹	
2(O-H)		77.92 - 79.8	OH	79.8
2(O-O)		106.7 - 115.7	H ₂ O ₂	289.3
3(H-H)		33.3 - 59.7	OH ₃	139.5
Combinación 2			Total:	
2(O-H)		77.92 - 79.8	508.6	
2(O-O)		106.7 - 115.7		
2(H-H)		59.7		
1(H)		37		
Combinación 1. ϵ (K).		Combinación 2. ϵ (K).		
Min.	469.14	Min.	525.64	
Media	519.62	Media	536.52	
Max.	570.1	Max.	547.4	

- Se consideraron los valores reportados por Svehla (1962) para las especies OH y H₂O₂. En el caso del OH₃ se consideró la suma de los valores máximos de las especies OH y H₂, ya que no se encontraron valores en la literatura para dicha especie.

Tabla 8. Cálculo cuantitativo de la energía potencial ϵ (K) para el CO₂ en estado supercrítico.

Especies				
CO	O ₂	C		
Combinación		Valores de ϵ (K)	Por especies	
C-O		98	CO	98
O-O		106.7 - 115.7	O ₂	115.7
C		30.6	C	30.6
Min.	Media	Max.	Total:	
234.7	239.5	244.3	244.3	
Valor de comparación:		247.0 ¹		

- Valor obtenido de Ben-Amotz y Herschbach (1990) para el CO₂ en estado supercrítico.

Tabla 9. Cálculo cuantitativo de la energía potencial ϵ (K) para el CH₄ en estado supercrítico

Especies			
C	H ₂	CH	
Combinación 1		Valores de ϵ (K)	Por especie
C		30.6	C 30.6
2(H-H)		33.3 - 59.7	H ₂ 59.7
			CH 68.6
Combinación 2			Total: 158.9
C-H		68.6	
H		37.0	
H-H		33.3 - 59.7	
Combinación 1. ϵ (K).		Combinación 2. ϵ (K).	
Min.	97.2	Min.	138.9
Media	123.6	Media	152.1
Max.	150.0	Max.	165.3
Valor de comparación:		142.0 ¹	

1. Valor obtenido de Ben-Amotz y Herschbach (1990) para el CH₄ en estado supercrítico.

Tabla 10. Cálculo cuantitativo de la energía potencial ϵ (K) para el CH₃OH en estado supercrítico

Especies			
CO	OH	H ₂	CH
Combinación 1		Valores de ϵ (K)	Por especies ¹
(O-H)		77.92 - 79.8	CO 98
(C-O)		98	OH 79.8
2(H-H)		33.3 - 59.7	H ₂ 59.7
(C-H)		68.6	CH 68.6
Combinación 2			Total: 306.1
(O-O)		106.7 - 115.7	
2(C-H)		68.6	
(H-H)		33.3 - 59.7	
Combinación 1. ϵ (K).		Combinación 2. ϵ (K).	
Min.	277.22	Min.	277.2
Media	291.66	Media	294.9
Max.	306.1	Max.	312.6

5.2. Modificación del radio mínimo (σ).

En el caso del radio mínimo (σ) se hizo la consideración de que éste podría no ser un valor constante sino una variable. Esta observación tuvo origen al notar que si se cambiaba el radio (σ) reportado por Duan et al. (1996), aunque sea muy poco, se podía obtener una mejor aproximación al valor experimental. Lo mismo que sucedía con la energía potencial.

Se consideró analizar el radio de los valores para la densidad de Marcus (2012) por ser valores adecuados para el ASC. Lo que se encontró fue un comportamiento similar a una *exponencial decreciente*, y que esta *forma exponencial* cambiaba tanto con la presión como con la temperatura (ver Fig. 25). También fue posible notar que el radio se aproximaba a un mismo valor independiente de la temperatura a altas presiones. Bajo estas consideraciones se planteó que efectivamente era posible que el radio mínimo (σ) ya no fuera una constante como lo reportaba Duan et al. (1996) sino que lo hiciera de una forma similar a la mostrada en la Fig. 25. La ecuación que se obtuvo a partir del análisis de los datos de su comportamiento fue la siguiente:

$$\sigma = a e^{bP-c} \quad (16)$$

Donde $a = 2.88$, $b = 1.6$, $c = 0.48$ y P la presión.

Con estas dos observaciones se modificaron los parámetros potenciales del H_2O reportados por Duan et al. (1996) a una energía potencial $\epsilon = 500$ K y un radio mínimo (σ) de acuerdo a la Ec. 16). Implementado estos cambios en la EoS la mejora fue bastante en la zona cercana al punto crítico como se muestra a continuación.

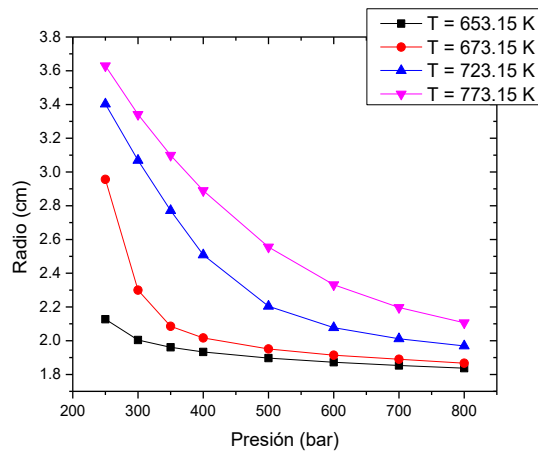
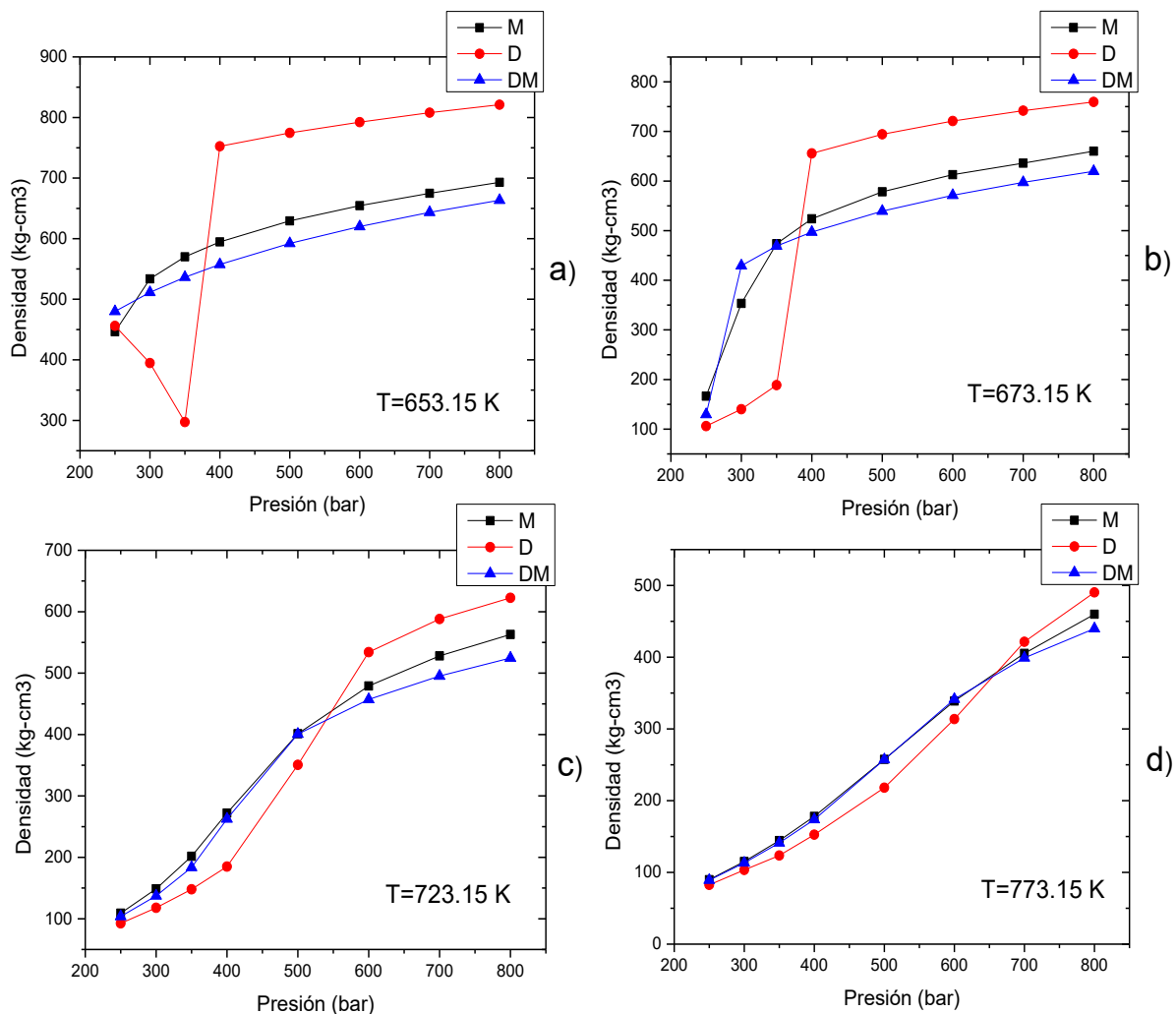


Figura 25. Cambio del radio para el agua a diferentes presiones y temperaturas, bajo la consideración de que dos moléculas están interaccionado y derivado de los datos de Marcus (2012).

5.3. Resultados.

Con estas dos modificaciones a los parámetros L-J en la EoS se obtuvo una mejora en valores cercanos al punto crítico como se puede observar en la Fig. 26, con una DP de 22% para los dos valores que anteriormente tenían una DP de 60% y para el resto de los valores se obtuvo una DP en general de 7%. También se consiguió que el valor inicial para todo el ESC del agua fuera de $X_0 = 0.05$. La importancia de esto último radicó en que se eliminaba el problema de tener que comparar valores para saber qué valor inicial usar que arrojaría la raíz correcta en el cálculo de la densidad. Además, se aseguró el uso del código para mezclas con agua cercanas al punto crítico.



Fura 26. Gráficas de densidad para cuatro temperaturas cercanas al punto crítico y diferentes presiones. M representa los valores de Marcus (2012), D los valores calculados con Duan et al. (1996) y DM los valores calculados con los parámetros L-J modificados.

De igual forma se notó que al modificar las constantes de la Ec. 16) correspondientes al radio mínimo podía mejorarse el cálculo de la densidad en esta zona cercana al PC. Si bien se podía realizar esta modificación, se consideraron como apropiadas las constantes presentadas en este trabajo, ya que sí se modificaban de igual manera se debía modificar la energía potencial. Con el par de valores potenciales presentados y utilizados en este trabajo se obtuvo una menor DP en relación a los valores obtenidos en Marcus (2012).

En la Tabla 10 se muestran los resultados conseguidos del volumen con la modificación de los parámetros potenciales L-J y los datos reportados por Duan et al. (1996), como forma de validación de la modificación hecha. Se puede notar que la DP con respecto a los experimentales en general es del 4%. La cual resultó ser el doble a la que se tenía antes de la modificación (2%). Si bien se perdió exactitud para las presiones y temperatura reportadas por (Duan et al., 1996), esta desviación no tiene gran impacto en el estudio del proceso de OASC y LLH, ya que las presiones de operación son del orden de centenas y no de millares como las utilizadas por Duan et al. (1996).

Tabla 10. Datos para el volumen reportados por Duan et al. (1996) comparados con datos experimentales y los obtenidos con el método N-R para el H₂O.

T (K)	P (bar)	V exp. ²	V (Duan et al., 1996) ³	V(M L-J) ⁴
H₂O				
813.15	8900	18.7	18.74 (-0.20)	19.77(5.72)
1173.15	8900	22.27	22.57 (1.30)	23.58(5.88)
1203	9500	22.56	22.40 (0.70)	23.36(3.54)
1491	9500	25.86	25.00 (-3.30)	25.96(0.38)
1293	17500	19.15	19.29 (0.70)	19.92(4.02)
1393	17500	19.54	19.79 (1.30)	20.43(4.55)
1493	17500	20.49	20.29 (-1.00)	20.92(2.09)
1593	17500	21.47	20.78 (-3.20)	21.42(-0.23)
1693	17500	21.79	21.28 (-2.30)	21.92(0.59)
1723	22000	20.15	19.86 (-1.40)	20.41(1.29)
1873	25000	19.61	19.61 (0.00)	20.11(2.54)
2344	38150	18.02	18.38 (2.00)	18.75(2.54)
2582	32960	20.02	19.97 (-0.25)	20.39(1.84)

1. Todos los volúmenes en cm³/mol.

2. Los volúmenes experimentales son obtenidos del trabajo de Duan et al. (1996).

3. Los valores entre paréntesis es la DP reportada por Duan et al. (1996) y calculado de la siguiente manera: $DP = 100 (V_{EOS} - V_{exp}) / V_{exp}$.

4. Los valores entre paréntesis es la DP calculada con los valores obtenidos con la modificación de la misma manera que en el punto 3.

5.3. Mezclas supercríticas.

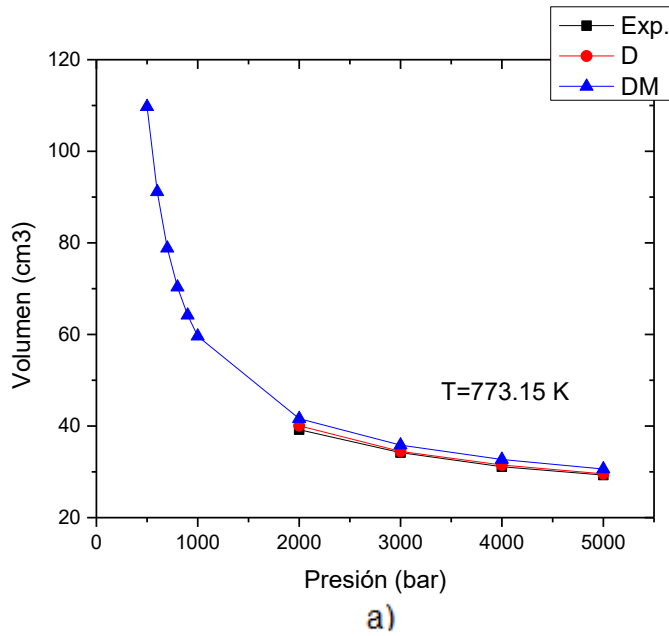
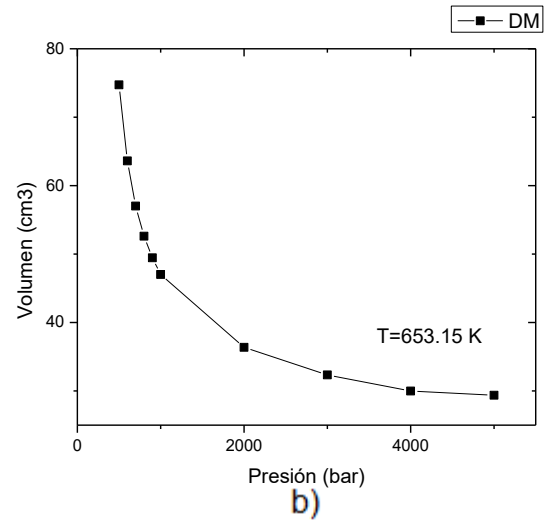
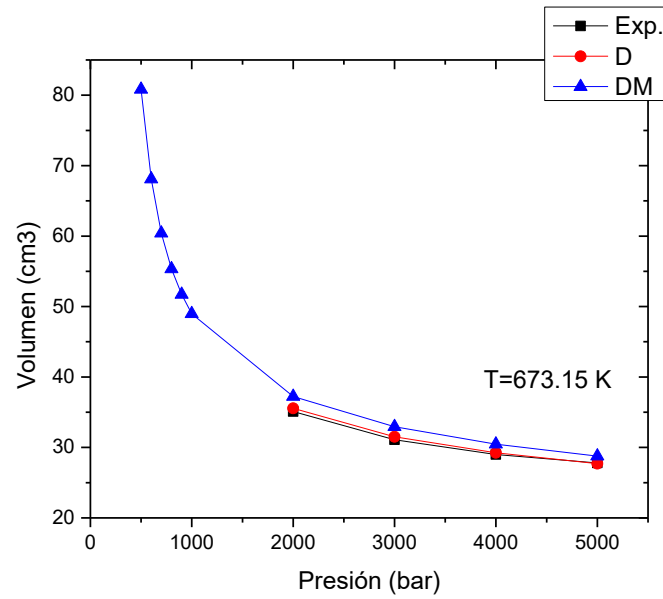
En este apartado se consideraron dos mezclas: agua-metanol y agua-dióxido de carbono. La segunda se utilizó como validación del cálculo ya que fue la única mezcla con valores experimentales de referencia, valores reportados por Duan et al. (1996). Para el cálculo de ambas mezclas se utilizó la regla de mezclas de la Ec. 5) y Ec. 6). Utilizando los valores para mezclas entre partículas $k_{1,ij}=0.84$ y $k_{2,ij}=1.03$ en el caso del sistema H_2O-CO_2 (Duan et al., 1996) e igual a $k_{1,ij}=0.929$ y $k_{2,ij}=1$ para el sistema H_2O-CH_3OH (Li y Englezos, 2004).

En la Fig. 27 se puede apreciar el valor del volumen calculado con la modificación de los parámetros potenciales L-J, los valores reportados por Duan et al. (1996) y los valores experimentales también citados por éste, para una fracción mol igual 37.2% de CO_2 . Se seleccionó esta fracción de manera aleatoria para presentar el cálculo del volumen en este trabajo, pero también se calculó el volumen para otras fracciones mol obteniendo los mismos resultados mostrados.

Es importante resaltar que Duan et al. (1996) sólo calculó valores para presiones de 2000, 3000, 4000, y 5000 bar. Se consideró que esto debió ser porque para presiones más bajas, entre 250-1000 bar, las DP son mayores como se mostró en el capítulo 4. Y aunque Duan et al. (1996) menciona que para valores cercanos al PC la DP es de 10% para la mezcla H_2O-CO_2 , sólo reporta un valor cercano al PC a $P=500$ bar y $T=723.15$ a una fracción mol de 0.2 en metanol. Al calcular este valor con la modificación se obtuvo una DP de -3.25%, lo que comprueba nuevamente la mejora que se tiene con la modificación.

Además, el valor que Duan et al. (1996) considera cercano al PC corresponde a aquel en el cual ya sólo se tiene una raíz positiva, evitando la dificultad que se presentó con las tres raíces y el valor inicial. Con la modificación se puede ver igualmente en la Fig. 27b que se pudo calcular volúmenes para temperaturas tan bajas como lo fue a 653.15 K, manteniendo una tendencia uniforme del comportamiento del volumen. Las tablas completas del volumen y la densidad se pueden ver en el Anexo C.

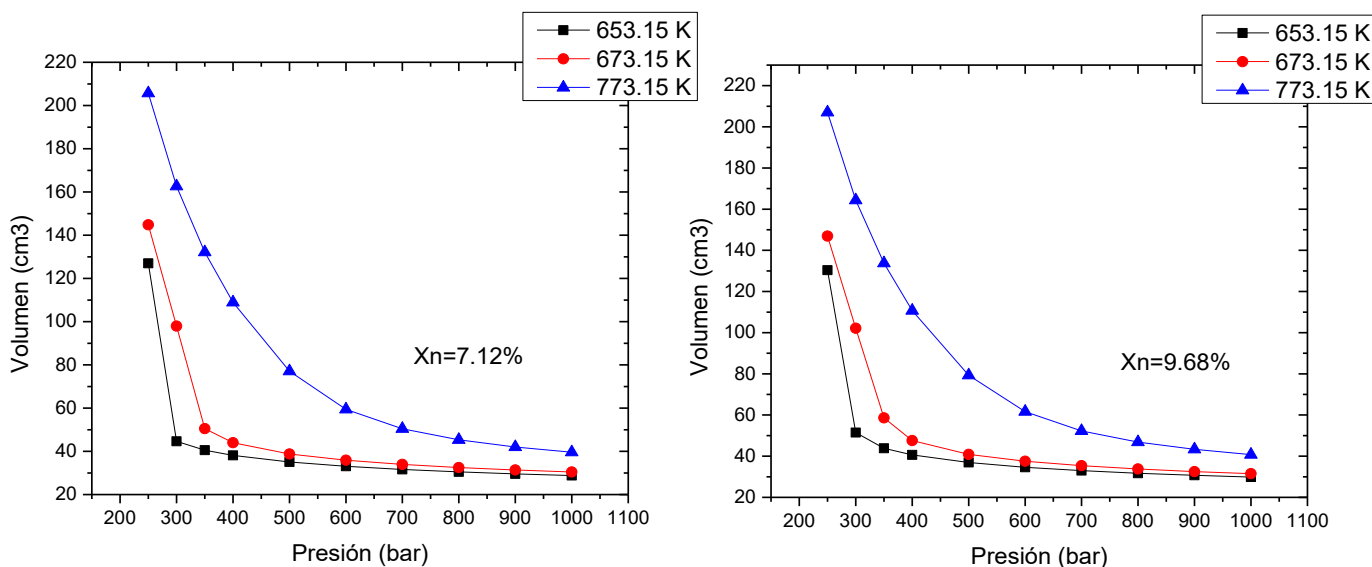
La DP máxima que se obtuvo con la modificación para los únicos cuatro valores experimentales citados por Duan et al. (1996) a las presiones y temperaturas mostradas en la Fig. 27a fue de 6%, en cuanto Duan et al. (1996) reporta una DP máxima de 2.22%. De nuevo se observa que a presiones muy altas la DP aumenta, aunque de nuevo se remarca que difícilmente en procesos de OASC se alcanzan dichas presiones.



Fura 27. Gráficas de densidad de la mezcla H₂O-CO₂ para tres temperaturas cercanas al punto crítico a diferentes presiones a una fracción mol igual a 37.2% de CO₂. Exp. representa los valores experimentales, D los valores calculados con Duan et al. (1996) y DM los valores calculados con los parámetros L-J modificados

En el caso del sistema binario H₂O-CH₃OH se usó la energía potencial de 300 (K) calculada de acuerdo a la metodología planteada en el capítulo 5 y un radio mínimo de 3.701 (Å); valor promedio de los reportados en la Tabla 6. Además, se tomaron en cuenta las fracciones másicas (x_w) de 0.12 y 0.16, que corresponden a las fracciones mol (x_n) 0.0712 y 0.0968, respectivamente. Fracciones másicas utilizadas en Narayanan et al. (2008).

En la Fig. 28 se puede apreciar las gráficas del volumen del sistema binario H₂O-CH₃OH para tres temperaturas a diferentes presiones con las x_n mencionadas arriba. Las observaciones que se obtuvieron de estas graficas es que se tienen grandes cambios de volumen para las temperaturas 653.15 K y 673 K, lo que se puede atribuir a los cambios tan drásticos que tiene el agua a estas temperaturas o también a los parámetros potenciales L-J considerados para el CH₃OH. Principalmente el radio mínimo ya que éste también podría ser variable considerando que la temperatura crítica del CH₃OH (512 K) está muy próxima a la del H₂O (647.15 K). En cuanto a temperaturas mayores, como fue 773.15 K, este cambio drástico desaparece. Al no contar con valores de referencia la discusión sobre los cambios de volumen en esta zona se dejó abierta.



Fura 28. Gráficas de densidad de la mezcla H₂O-CH₃OH para tres temperaturas cercanas al punto crítico a diferentes presiones con fracciones mol igual a 7.12% y 9.68% de CH₃OH.

Capítulo 6

Hipótesis para una nueva EoS.

En este capítulo se presenta una nueva estructura del ASC, así como posibles estructura derivadas de ella. A partir de la estructura planteada se considera factible la disociación de la misma permitiendo la formación de hidroxilos (OH), explicando de esta manera la capacidad del ASC para disolver materia orgánica. A su vez la formación de OH se relaciona con la constante de auto-disociación del agua con lo cual se muestra porqué al aumentar la densidad (presión) y la temperatura incrementa la formación de OH. Se realiza una comparación de la estructura con los experimentos llevados a cabo con difracción de neutrones con sustitución isotópica (NDIS^f) reforzando con ello la validez de la estructura presentada en este capítulo. En este mismo sentido se justifica la formación de otras estructuras del ASC con trabajos encontrados en la literatura que proponen igualmente la existencia de varias estructuras para ASC. Por último, se retoma el estudio que se llevó a cabo del radio mínimo (σ) en el capítulo 5, pero considerando esta vez la influencia de la temperatura. Con este nuevo estudio se plantea la forma de una nueva EoS para el ESC.

6.1. Nueva(s) estructura(s) del ASC.

Se consideró nuevamente la disociación de la molécula del agua de la misma manera planteada en el capítulo 5, obteniendo las especies: oxígeno (O_2), hidrogeno (H_2), hidroxilo (OH) e hidronio (OH_3). Posteriormente se pensó que estas debían tener un orden entre ellas. De esta manera se propuso la estructura básica mostrada en la Fig. 29a. Si bien en esta estructura no se consideraron cargas eléctricas, es bien sabido que el OH_3 tiene carga positiva y que el OH carga negativa. Esta observación es importante ya que en la Fig.29b la estructura básica se convierte en una *red* en donde estas especies sirven de enlace. En la Fig. 29c se muestra que implícitamente la molécula del H_2O aún se encuentra presente en la estructura planteada.

^f Por sus siglas en inglés de Neutron Diffraction with Isotopic Substitution

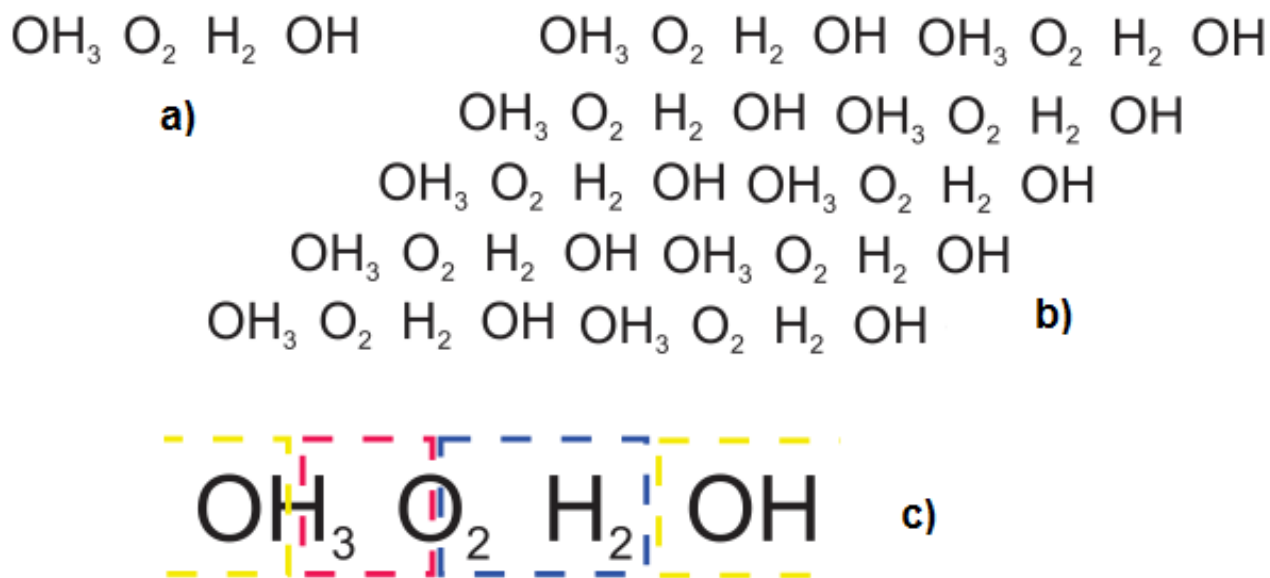


Figura 29. Interpretación grafica del ASC. a) Representa la *estructura básica*, b) la red en estado supercrítico y d) la existencia de la molécula del agua en la *estructura básica* del ASC.

Resultó curioso que en estructura mostrada en la Fig. 29c las partes encerradas en amarillo tengan la forma de hidroxilos y que estos iones sean los responsables de la degradación de materia orgánica. Esto se relacionó con lo mostrado en la Fig. 11 del capítulo 2, en donde se muestra que la solubilidad de la materia orgánica cambia drásticamente en el ESC.

De acuerdo con Weingärtner y Franck (2005), la formación de hidroxilos está relacionado a la auto-disociación del agua, caracterizada por la constante K_w . Esta característica del agua es dependiente de la densidad y la temperatura como se muestra en la Fig. 30. Al aumentar la temperatura o la densidad, ésta también aumenta. Como ejemplo de ello menciona Weingärtner y Franck (2005) que el incremento de K_w de 298 K a 1273 K es al menos de seis ordenes de magnitud mayor.

Al relacionar las ideas arriba expuestas se propuso que al incrementar la presión y la temperatura los hidroxilos encerrados en amarillo en la Fig. 29 se disocian formando una estructura más simple como se muestra en la Fig. 31. En esta nueva estructura se puede apreciar además de los OH, el número exacto de átomos de O₂ y H₂ para formar dos moléculas de agua. En este punto se pensó que se debía tener un equilibrio químico de tipo reversible entre las especies como también se muestra en la Fig. 31.

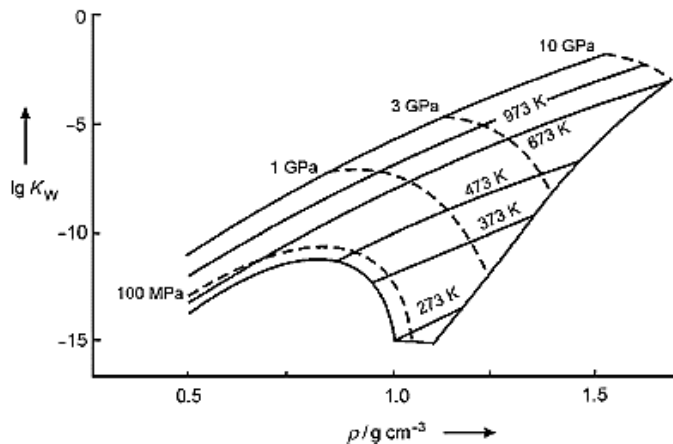


Figura 30. Constante K_w del agua para temperatura hasta 1273 K y densidad hasta 1.5 g cm^{-3} . Obtenida de Weingärtner y Franck (2005)

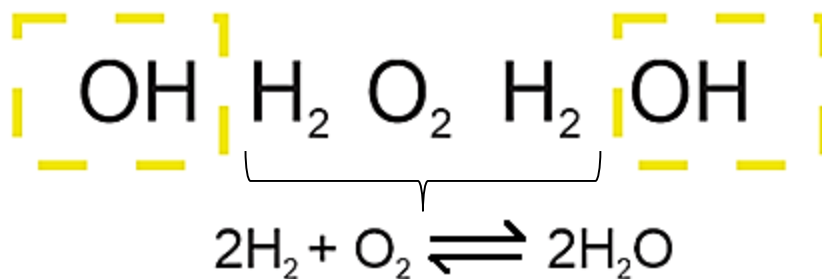


Figura 31. Estructura propuesta del ASC al aumentar la presión y temperatura, en la cual se muestra la formación de hidroxilos y la reacción reversible entre dos moléculas de H_2O y el H_2 y el O_2 .

De la misma manera se relacionó la estructura planteada en este trabajo con lo mencionado por Kalinichev (2001), en donde se dice que al usar el modelo flexible BJH se obtuvieron estructuras como *cadena*s (ver Fig. 14), además de la formación instantánea de estructuras más complejas en el ASC. Otro trabajo que presenta estas mismas ideas es el de Yang, Cheng, y Jia (2019) mencionando nuevamente las estructuras como *cadena*s y el tiempo de vida de los enlaces de hidrogeno, los cuales están rompiéndose y formándose constantemente formando diferentes estructuras. Es importante indicar que en ambos trabajos las ideas planteadas arriba fueron obtenidas a partir de simulaciones computacionales y no de datos experimentales.

La parte experimental que justifica la simulación computación son los datos obtenidos mediante la difracción de neutrones con sustitución isotópica (NDIS⁹). Método con el cual se estudia la microestructura del ASC. En estos experimentos se estudia principalmente la presencia de enlaces de hidrogeno por ser responsables de la estructura que tiene el agua, haciendo uso de la probabilidad de encontrar a cierta distancia los pares atómicos O-O, H-H y O-H, con los cuales se deduce la estructura.

En el trabajo de Chialvo y Cummings (1994) se encontraron datos experimentales obtenidos por NDIS para el ASC y se compararon con la estructura planteada en este trabajo. Para ello se consideró en primera instancia el radio covalente del O y del H como la distancia de separación entre los átomos (ver Fig. 32).

En el caso del par O-O, el primer máximo coincidió con la distancia que se tiene para la estructura esbozada en este capítulo. Para el par H-H la similitud fue menor, aunque se mantuvo el patrón: en la Fig. 32 la línea 1 está relacionada con el H₂ de la estructura de este trabajo, la cual coincide con el primer pico; la línea 2 correspondiente a la distancia del H₂ hasta el siguiente H correspondiente al OH de la estructura, con bastante proximidad al segundo pico; y la línea 3 corresponde al siguiente H si se continua la cadena como se propuso en la Fig. 29b con la especie OH₃, con un radio aproximado de 4.06 (Å), mostrando igualmente una proximidad al tercer pico de la gráfica. En la comparación del par atómico OH el patrón coincidió solamente para dos de los tres picos presentes en la gráfica: en la Fig. 32c la línea 1 está asociada al O₂, mientras que la línea 2 al siguiente O correspondiente al OH. En la Fig. 32 se puede apreciar con mayor claridad la comparación entre los resultados del experimento NDIS y los tres pares atómicos arriba mencionados.

En cuanto a la energía potencial (ϵ) planteada en este trabajo y obtenida en el capítulo 5, se consideró que permanecía constante en el estado supercrítico. Aunque sólo es una supuesto, en el trabajo de Kalinichev (2001) se menciona que la energía potencial de las estructuras como *cadena*s, obtenidas a partir el modelo flexible BJH para el ASC, no es muy diferente entre ellas.

⁹ Por sus siglas en inglés de Neutron Diffraction with Isotopic Substitution.

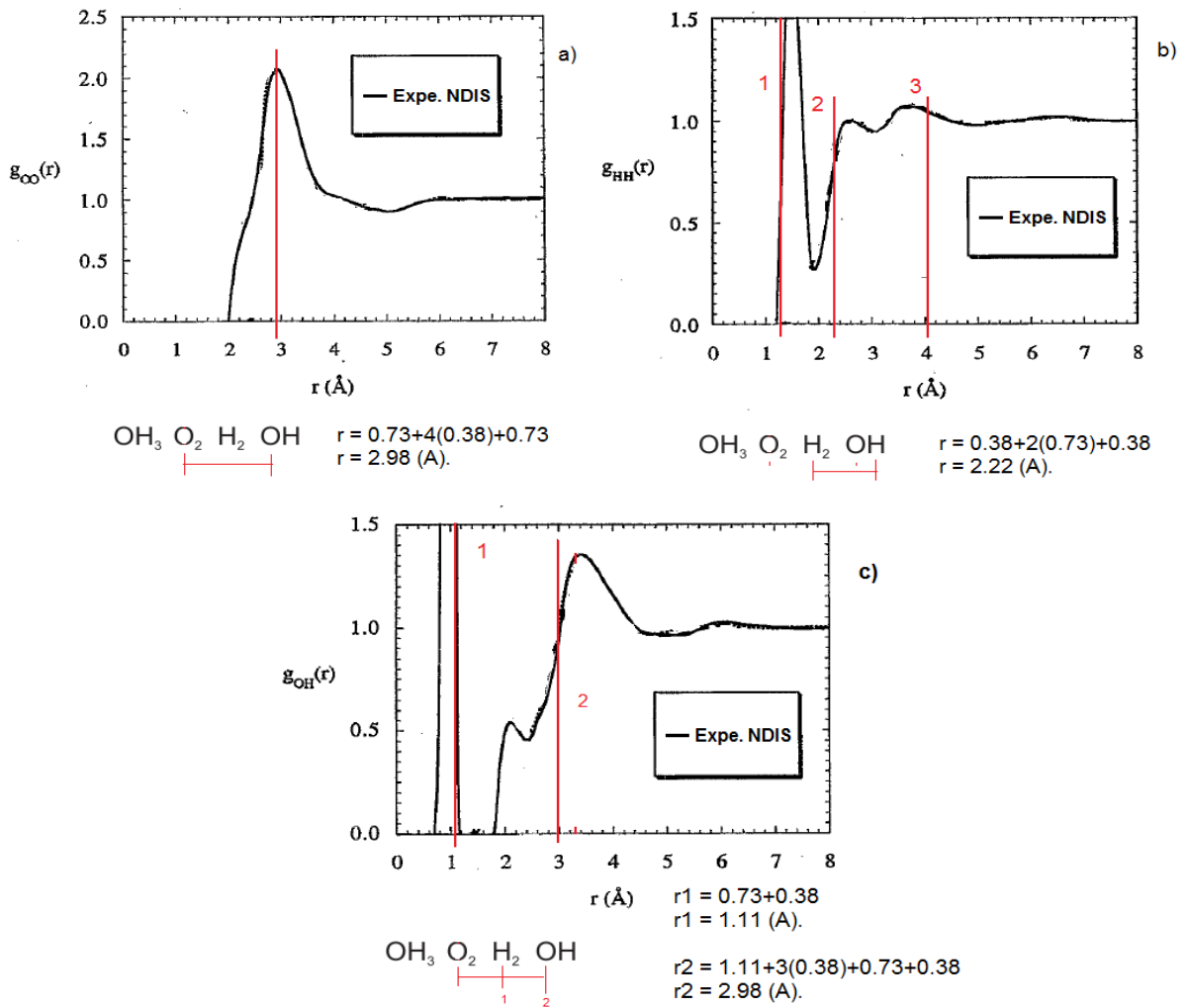


Figura 32. Comparación entre NDIS y la nueva estructura del ASC planteada en este trabajo. Los experimentos fueron llevados a cabo una temperatura de 573 K y una densidad de 720 kg-cm⁻³. Adaptada de Chialvo y Cummings (1994).

Otro trabajo encontrado en la literatura que menciona la existencia de diferentes estructuras en el ESC el de Banuti et al. (2017). En él se señala que deben existir diferentes estructuras, unas asociadas al estado “*liquid-like*” y otras al “*gas-like*”. Para justificar lo anterior indica que Simeoni et al. (2010) realizó mediciones de la dispersión del sonido a altas presiones supercríticas en argón y oxígeno, y lo obtenido fue que no había dispersión en la zona considerada como “*gas-like*” y sí en la zona “*liquid-like*”. Debido a esto afirma que existe una transición termodinámica de “*liquid-like*” a “*gas-like*”, que se traduce a diferentes estructuras para esos dos *estados*.

Para explicar la transición de un estado a otro (de “*liquid-like*” a “*gas-like*”) Banuti et al. (2017) hace uso de un diagrama P-T dividido en cuatro cuadrantes I-IV. Separados por la isobara reducida $\log(P_r) = \log(P/P_{cr})$ y la isoterma reducida $T_r = T/T_{cr}$ (ver Fig. 33). En

cada uno de estos cuadrantes considera diferentes supuestos: que los cuadrantes II, III y IV deberían ser considerados estados supercríticos; que el cuadrante IV podría ser considerado un estado transcrito y el cuadrante III únicamente como supercrítico. En cuadrante III puede observarse además que línea de ebullición es extendida más allá del punto crítico, adjudicándole el termino línea de pseudo-ebullición. A partir de esta línea se considera que existe el cambio de fase. Del lado izquierdo de ella se tiene una fase “*liquid-like*” y del lado derecho una fase “*gas-like*”. Resaltando nuevamente la existencia de dos fases con diferentes estructuras.

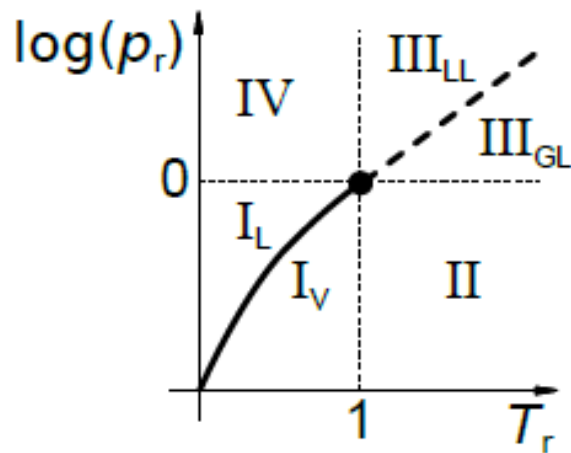


Figura 33. Plano P-T dividido en cuatro cuadrantes a partir de la temperatura reducida (T_r) y el log.de la presión reducida (P_r). L denota líquido, V vapor, LL “liquid-like” y GL “gas-like”. La línea punteada hace referencia a la línea de pseudo-ebullición. Obtenida de (Banuti et al., 2017)

Otro dato interesante encontrado de igual manera en Banuti et al. (2017) fue que para altas presiones y temperaturas el comportamiento del estado supercrítico se aproxima al del gas ideal. En la Fig. 34 se puede apreciar este comportamiento para el oxígeno ($P_{cr} = 5.0$ MPa, $T_{cr} = 154.6$ K) mostrando datos experimentales y la ecuación ideal de los gases que ejemplifica este comportamiento. Esto resultó interesante debido a la similitud que se observó en la variación del radio y la ecuación para el radio planteado en este trabajo (ver Fig.25 y Ec.16). Con esta aseveración sobre el comportamiento del ESC y la similitud con la que ya se contaba del radio mínimo, se investigó la influencia que tenía la temperatura en él. Al encontrar la relación que tenía la presión y la temperatura en el radio se planteó la forma de una nueva EoS para el ESC. Esto se discute en el siguiente apartado.

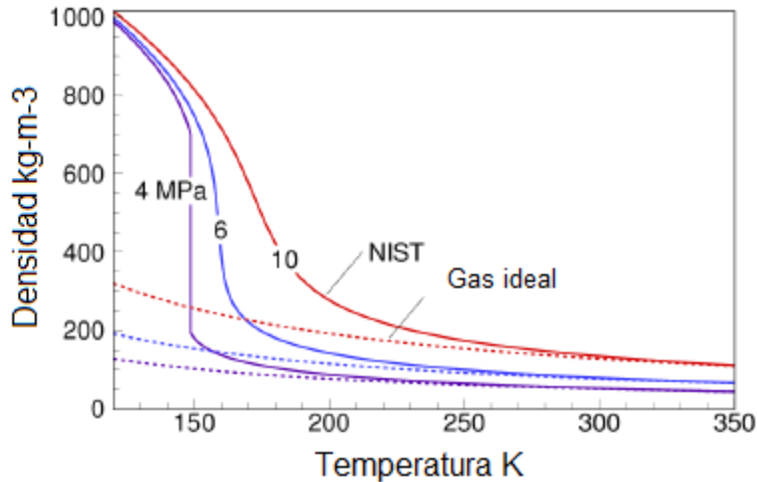


Figura 34. Densidad del oxígeno como función de la temperatura a tres presiones diferentes. La línea sólida representa datos reales obtenidos por NIST^h y la línea punteada obtenida con la ecuación de los gases ideales. Obtenida de Banuti et al. (2017).

6.2. Propuesta de una nueva EoS.

Al analizar el comportamiento del radio con respecto a la temperatura se descubrió que éste era contrario al comportamiento que se había obtenido sólo con la presión. En un principio se pensó que ambos comportamientos no estaban relacionados, sin embargo, después de un análisis más minucioso se halló que el salto que había de una isoterma a otra al considerar sólo la presión (ver Fig. 35b), representaba el comportamiento al considerar sólo la temperatura (ver Fig. 35a). En la Fig. 35 se puede ver ambos comportamientos, así como la relación del salto de una isoterma a otra.

Una vez relacionados ambos efectos en el comportamiento del radio mínimo, se consideró que era posible desarrollar una EoS, puesto que en la Ec. 16) únicamente faltaba introducir la temperatura. Para lograr obtener una nueva EoS que estuviera relacionada con lo expuesto arriba sobre las estructuras del ASC se pensó que dichas estructuras debían estar oscilando y que tanto la presión como la temperatura influían en ello.

^h National Institute of Standards and Technology

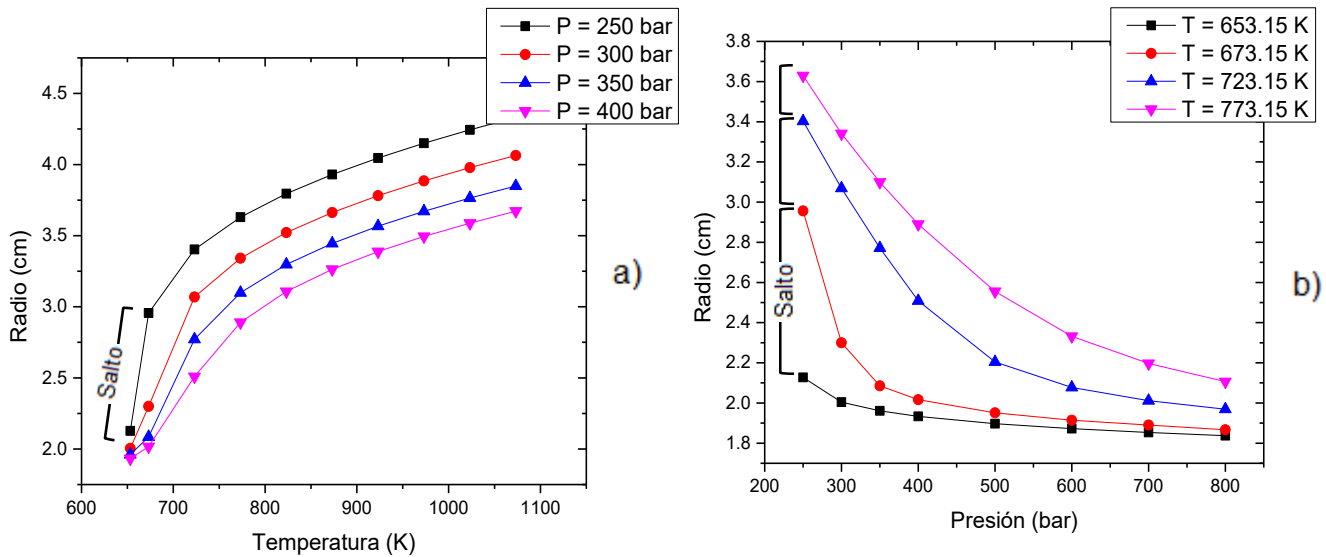


Figura 35. Comportamiento del radio como función de la temperatura a), y como función de la presión b). La relación entre esta en el salto que se muestra en b), estos saltos siguen la tendencia de a)

Considerando que las diferentes estructuras en ESC oscilaban debido a la temperatura, pero que tendían a estructuras más simples si aumentaba la presión disminuyendo su oscilación y relacionando el comportamiento del radio arriba expuesto, se propuso que el estado supercrítico debía tener una semejanza a una oscilación amortiguada. Tomando en cuenta que si oscilaban las estructuras moleculares oscilaba el volumen. En donde la presión actuaba como *amortiguador* y la temperatura como *resorte*.

En este sentido se propuso como primera instancia la ecuación general para una oscilación amortiguada:

$$\frac{\partial f}{\partial x} + a \frac{\partial f}{\partial y} + bf = 0 \quad (17)$$

Si la función f que depende de X y Y fuera nuestro Volumen que depende de P y T , entonces se tendrá:

$$\frac{\partial V}{\partial P} + a \frac{\partial V}{\partial T} + bV = 0 \quad (18)$$

La Ec.18) resulto ser nuestra EoS que relacionaba de manera global la parte física con la parte matemática del fenómeno llamado supercrítico. Se continuo de manera simple con la solución de la ecuación diferencial 18) con el objetivo de encontrar una solución a ella y tener un bosquejo de la forma que tendría la nueva EoS. Para esto se propuso como solución:

$$V(P, T) = g(u)h(T) \quad (19)$$

$$u = u(P, T) \quad (20)$$

Sustituyendo la solución general (Ec.19) en la Ec.18), se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial P} [g(u)h(T)] + a \frac{\partial}{\partial T} [g(u)h(T)] + b[g(u)h(T)] = 0 \quad (21)$$

Aplicado el operador diferencial:

$$h(T) \frac{\partial}{\partial P} g(u) + a \left[g(u) \frac{\partial}{\partial T} h(T) + h(T) \frac{\partial}{\partial T} g(u) \right] + bg(u)h(T) = 0 \quad (22)$$

Reordenando se obtiene:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} g(u) + a \frac{\partial}{\partial T} g(u) \right] h(T) + ag(u) \frac{\partial}{\partial T} h(T) + bg(u)h(T) = 0 \quad (23)$$

Para que la Ec. 23 satisfaga la igualdad se tiene que cumplir lo siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial T} h(T) + bh(T) = 0 \quad (24)$$

$$\frac{\partial}{\partial P} g(u) + a \frac{\partial}{\partial T} g(u) = 0 \quad (25)$$

Para el caso de la Ec. 24) la solución es:

$$h(T) = e^{-bT}$$

En cuanto a la ecuación Ec. 25) no se propone solución alguna. Puesto que se debe realizar un estudio más detallado, el cual queda fuera del propósito del presente trabajo. Sin embargo, si la solución es una función $g(u)$, se tendrá entonces una solución general de la forma:

$$V(P, T) = cg(u)e^{-bT} \quad (26)$$

Esta forma de la ecuación planteada arriba, resultó no ser ajena al desarrollo de ecuaciones para el estado supercrítico. En la búsqueda que se realizó sobre EoS para el ESC se encontró con la ecuación empírica de Dieterici (Ec. 27). EoS desarrollada con el objetivo de tener una mejor concordancia con la presión, temperatura y volumen crítico experimental (Kenneth y Donald, 1995). En esta ecuación Dieterici proponía que para que una molécula llegara a la pared de un recipiente debía realizar un trabajo venciendo la fuerza ejercida por el resto de las moléculas, por lo tanto, ésta debería tener una energía potencial mayor que las del interior. Utilizando consideraciones estadísticas para la presión, Dieterici propuso la siguiente ecuación:

$$P = \frac{RT}{v - b} e^{\frac{-a}{RTv}} \quad (27)$$

Esta ecuación quedó en desuso principalmente por la preferencia en la ecuación de Van der Wals, y por el análisis que se hizo sobre ella en el trabajo de Tykodi y Hummel (1973). En donde se dice que la ecuación tiene una incongruencia física en cuanto a la presión. No obstante trabajos más recientes como el de Sadus (2003) reportan que las ecuaciones tipo Dieterici presentan mejores resultados que las ecuaciones tipo Van der Wals.

Capítulo 7

Conclusiones.

En este trabajo se estudió de manera general el proceso de OASC, las LLH y los reactores en los cuales se producen. Se profundizó con mayor detalle en el ASC, por ser esta la especie principal en la degradación de materia orgánica y el medio en el cual se generan las LLH. Se solucionó y analizó la ecuación de Duan et al. (1996), lo que condujo a la formulación de una nueva estructura molecular del agua y una nueva propuesta para una EoS. Con lo expuesto anteriormente se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- La selección adecuada de los parámetros potenciales L-J permite mejorar el cálculo de la densidad. Además, en el caso del caso del H_2O , eliminar el problema de las tres raíces presentes en la solución numérica.
- Al considerar el radio mínimo variable y modificar la energía potencial del H_2O se disminuyó la DP para región cercana al punto crítico. La disminución general de la DP fue de 25% a 7%.
- A partir del supuesto que la molécula podía disociarse y formar especies o pares atómicos más simples se estableció una metodología para el cálculo de la energía potencial (ϵ) en ESC de cualquier especie.
- Utilizando la metodología propuesta se calculó la energía potencial del CH_3OH en ESC, de la cual no se encontró valor en la literatura, y con ello se consiguió calcular de la densidad del sistema binario H_2O-CH_3OH .
- En el cálculo de la densidad para el sistema binario H_2O-CO_2 , considerando las modificaciones en los parámetros potenciales L-J del H_2O , se obtuvo una disminución en la DP de 10% a -3% para la zona cercana al PC y para $P > 2000$ un aumento de 3% a 6%, de acuerdo con los valores reportados por Duan et al. (1996).

- La estructura molecular planteada para el ASC mostró similitud con los datos experimentales NDIS y las estructuras como *cadena*s repostadas por Kalinichev (2001) y Yang et al. (2019), con lo cual se validó la propuesta hecha.
- Se le dio una explicación a la formación de la especie OH y su incremento al aumentar la presión y temperatura en el ESC a partir de la estructura planteada del ASC. Fenómenos que no se explican claramente en la literatura.
- Considerar la analogía de que el ESC se comporta con una oscilación amortiguada permitió establecer la forma general de una nueva EoS.

Ricardo seguía loco.

Anexos

Anexo A. Códigos.

Anexo A1. Código en Matlab.

El código se desarrolló para todas las especies mencionadas en este trabajo: O₂, H₂O y CH₃OH; y las mezclas binarias: H₂O- CO₂ y H₂O- CH₃OH.

```
%MÉTODO NEWTON R.
```

```
%ENCABEZADO
```

```
clc;  
close all;  
clear;  
syms x;
```

```
%CONSTANTES
```

```
a1=3.75504388e-02; a2=-1.08730273e+04; a3=1.10964861e+06;  
a4=5.41589372e-04; a5=1.12094559e+02; a6=-5.92191393e+03;  
a7=4.37200027e-06; a8=4.95790331e-01; a9=-1.64902948e+02;  
a10=-7.07442825e-08; a11=9.65727297e-03; a12=4.87945175e-01;  
a13=1.62257402e+04; a14=8.99000000e-03;  
R=0.08314467;
```

```
N = input('Seleccione la Molécula o Sistema Binario a usar ->\n O2 = 1\n H2O =  
2\n CH3OH = 3\n H2O-CO2 = 4\n H2O_CH3OH = 5\n -----:');  
clc;
```

```
switch N;
```

```
case 1
```

```
fprintf('Oxigeno \n');  
T= input('Temperatura en K:');  
P= input('Presión en bar:');  
a=3.365;  
e=115.7; %Duan et al. (1995).
```

```
case 2
```

```
fprintf('Agua \n');  
T=input('Temperatura en K:');  
P= input('Presión en bar:');  
a = 2.88*exp(1.6*P^-0.48); %a=2.88; %Duan et al. (1995).  
e=500; %e=510; %Duan et al. (1995).
```

```
case 3
```

```
fprintf('Metanol \n');  
T= input('Temperatura en K:');
```

```

P= input('Presión en bar:');
a=3.701;
e=300;

case 4
fprintf('Agua_Dióxido de Carbono\n');
T=input('Temperatura en K:');
P= input('Presión en bar:');
b = 2.88*exp(1.6*P^-0.48);
xn = input('Fracción mol del CO2:');
e=(500*(1-xn)^2)+2*(xn*(1-xn)*0.84*sqrt(500*235))+(235*xn^2);%Regla
de mezcla.
a=(b*(1-xn)^2)+2*(xn*(1-xn)*1.03*((b+3.69)/2))+(3.69*xn^2); %Duan
et al. (1995).

case 5
fprintf('Agua_Metanol\n');
T=input('Temperatura en K:');
P= input('Presión en bar:');
b = 2.88*exp(1.6*P^-0.48);
xn = input('Fracción mol del CH3OH:');
e=(500*(1-xn)^2)+2*(xn*(1-xn)*0.929*sqrt(500*300))+(300*xn^2);%Regla
de mezcla.
a=(b*(1-xn)^2)+2*(xn*(1-xn)*1*((b+3.701)/2))+(3.701*xn^2); %Duan
et al. (1995).

otherwise
disp('Seleccione otro valor')
return
end

%CALCULO DE Pc Y Tc:
Pc=(P*3.062*(a^3))/(e);
Tc=(T*154)/(e);

%ECUACIÓN:
f = (-
(Pc*x)/(R*Tc))+1+((a1+(a2/Tc^2)+(a3/Tc^3))/x)+((a4+(a5/Tc^2)+(a6/Tc^3))/x^2)+
((a7+(a8/Tc^2)+(a9/Tc^3))/x^4)+((a10+(a11/Tc^2)+(a12/Tc^3))/x^5)+((a13/(Tc^3)
*(x^2))*(1+(a14/x^2))*exp(-a14/x^2));
f1 = diff(f);
f2= 0;

%GRÁFICA
fplot(f)
xlim([-0.2 0.5])
ylim([-1 1])
grid on
title('MÉTODO NEWTON-RAPHSON')
xlabel('x')
ylabel('f(X)')
hold on
fplot(f2)

```

```

%MÉTODOS
tol = 0.0001;
%Valor inicial:
x0=0.05;

for i=1:30
    f0= vpa(subs(f,x,x0),10);
    f0_der = vpa(subs(f1,x,x0),10);
    y = x0-f0/f0_der;
    if abs(x0-y)>tol
        x0=y;

    else
        break;

    end

end

end
yc = vpa(1000*y*((a/3.691)^3),10);

if N == 1
    d= 32*1000/yc;
    fprintf('La Raiz es: %f \n',y);
    fprintf('El Volumen (cm3) es: %f \n',yc);
    fprintf('La Densidad (kg m-3)es: %f \n',d);
elseif N == 2
    d= 18*1000/yc;
    fprintf('La Raiz es: %f \n',y);
    fprintf('El Volumen (cm3) es: %f \n',yc);
    fprintf('La Densidad (kg m-3)es: %f \n',d);
elseif N == 3
    d= 32*1000/yc;
    fprintf('La Raiz es: %f \n',y);
    fprintf('El Volumen (cm3) es: %f \n',yc);
    fprintf('La Densidad (kg m-3)es: %f \n',d);
elseif N == 4
    d= 62*1000/yc;
    fprintf('La Raiz es: %f \n',y);
    fprintf('El Volumen (cm3) es: %f \n',yc);
    fprintf('La Densidad (kg m-3)es: %f \n',d);
elseif N == 5
    d= 50*1000/yc;
    fprintf('La Raiz es: %f \n',y);
    fprintf('El Volumen (cm3) es: %f \n',yc);
    fprintf('La Densidad (kg m-3)es: %f \n',d);

end

```

Anexo A2. Código en Fluent.

En cuanto al código en Fluent se presenta únicamente el del H₂O, para las demás especies solamente es necesario cambiar los parámetros potenciales correspondientes junto con el peso molecular como sigue:

O₂: a = 3.365; e=115.7; y en vez de 18000 colocar 32000 para el cálculo de la densidad.

CH₃OH: a = 3.664; e=481.4; y en vez de 18000 colocar 32000 para el cálculo de la densidad.

```
#include "udf.h"
#include "stdlib.h"
/*****
CONSTANTES
*****/
#define e 510
#define a 2.88
#define tol 0.00001
/*****
MÉTODO NEWTON - R. PARA LA EOS
*****/
DEFINE_PROPERTY(superfluid_density, c, t)
{
  real Pc, Tc, P, T;
  real y, yc;
  real rho;
  T = C_T(c,t);
  P = C_P(c,t);
  Pc = (P*1e-5*3.062*(a*a*a))/(e);
  Tc = (T*154)/(e);
  real x = 0.05;
  int i;
  for (i = 1; i = 30; i++)
  {
    y = x-(-(2.5e62*(Tc*Tc*Tc)*(x*x*x*x*x))*((1.024e-37*(- 6.909e29*(Tc*Tc*Tc)+
    9.431e34*Tc + 4.76509e36))/((Tc*Tc*Tc)*(x*x*x*x*x)) + (1.0e-38*(4.372e32*(Tc*Tc*Tc)
    + 4.958e37*Tc - 1.65e40))/((Tc*Tc*Tc)*(x*x*x*x*x)) + (2.0e-36*(2.708e32*(Tc*Tc*Tc) +
    5.604728e37*Tc - 2.961e39))/((Tc*Tc*Tc)*(x*x)) + (3.24515e-31*exp(-
    0.00899/(x*x))*(5.0e34*(x*x) + 4.495e32))/(Tc*Tc*Tc) - (12.02723*Pc*x)/Tc + (1.0e-
    34*(3.755044e32*(Tc*Tc*Tc) - 1.08730273e38*Tc + 1.1096e40))/((Tc*Tc*Tc)*x) +
    1.0)/(4.81305e62*Tc - 7.2935e64*(x*x*x*x)*exp(-8.99e-3/(x*x)) -
    7.2935e64*(x*x*x*x*x*x)*exp(-0.00899/(x*x)) - 8.113e66*(x*x*x*x*x*x*x*x)*exp(-
    0.00899/(x*x)) + 5.604728e64*Tc*(x*x) - 2.718256825e66*Tc*(x*x*x) +
    4.47812e57*(Tc*Tc*Tc) - 2.961e66*(x*x) + 2.774122e68*(x*x*x) +
    2.708e59*(Tc*Tc*Tc)*(x*x) + 9.38761e60*(Tc*Tc*Tc)*(x*x*x) +
```

```
3.0068073e63*Pc*(Tc*Tc)*(x*x*x*x*x) - 4.495e60*(Tc*Tc*Tc)*(x*x)*exp(-0.00899/(x*x)) -  
1.65635e65));
```

```
    if (fabs(x-y)>tol)  
    {  
        x = y;  
    }  
    else  
    {  
        break;  
    }  
}  
/*****  
CÁLCULO DE DENSIDAD  
*****/  
yc = y*((a/3.691)*(a/3.691)*(a/3.691))*1e3;  
Message("Volumen: %g\n", yc);  
rho = (18000/yc);  
Message("Densidad: %g\n", rho);  
return rho;  
}
```

Anexo B. Tablas de densidad del ASC.

Tabla B-1. Valores de la densidad para el H₂O reportados por Marcus (2012).

°C/bar	250	300	350	400	500	600	700	800	900	1000
380	446.4	533.7	570	594.6	629.37	654.5	674.8	693		721.3
400	166.28	353.28	473.75	523.81	578.34	612.7	636.1	660.3		693.4
450	109.04	148.7	201.78	272.12	401.27	479.1	528	563		614
500	89.86	115.19	144.4	178.06	257.6	338.8	405.3	459.8		528.2
550	78.61	98.37	119.88	143.23	195.58	266.3	303.7	371		449.5
600	70.79	87.44	105.05	123.64	163.64	207.2	251.7	295.5		370.8
650	64.87	79.48	94.68	110.46	142.68	179.1	215.4			
700	60.13	73.28	86.81	100.7	129.53	159.8	190.7			
750	56.21	68.24	80.52	93.04	118.76	145.3	172.4			
800	52.89	64.02	75.33	86.8	110.18	134	158.3			

Tabla B-2. Valores de la densidad para el H₂O calculados con la ecuación de Duan et al. (1996)ⁱ

°C/bar	250	300	350	400	500	600	700	800	900	1000
380	456.04	394.65	297.32	752.50	774.52	792.25	807.89	821.16	833.15	844.12
400	105.97	139.99	188.69	655.73	694.17	720.86	741.96	759.49	774.53	787.97
450	92.45	117.92	148.03	185.81	350.60	534.12	588.04	622.62	648.52	669.74
500	82.58	103.41	126.51	152.56	217.99	313.69	421.44	490.32	534.63	567.19
550	74.94	92.81	111.97	132.66	179.71	236.37	303.06	371.27	428.41	472.43
600	68.82	84.58	101.16	118.65	156.68	199.32	246.62	297.04	346.81	391.86
650	63.78	77.96	92.68	107.99	140.46	175.54	213.15	252.73	293.04	332.33
700	59.52	72.47	85.79	99.50	128.12	158.35	190.10	223.06	256.70	290.21
750	55.88	67.82	80.03	92.51	118.27	145.09	172.86	201.40	230.41	259.48
800	52.71	63.82	75.12	86.62	110.16	134.40	159.27	184.63	210.30	236.04

ⁱ Los valores sombreados pueden variar dependiendo del valor inicial que se utilice en la solución numérica.

Tabla B-2. Valores de la densidad para el H₂O calculados con la ecuación de Duan et al. (1996) con la modificación en los parámetros L-J.

°C/bar	250	300	350	400	500	600	700	800	900	1000
380	479.87	511.18	536.33	557.53	592.17	620.02	643.36	663.52	681.29	697.19
400	129.64	429.28	469.01	497.21	539.29	571.29	597.42	619.61	638.95	656.12
450	103.69	137.23	183.55	262.58	400.73	457.21	495.19	524.71	549.18	570.2
500	89.14	113.29	141.07	173.72	257.3	341.52	399.11	439.83	471.43	497.42
550	79.14	98.73	120.04	143.31	196.45	256.49	314.39	362.38	400.63	431.79
600	71.65	88.42	106.164	124.94	165.73	210.32	256.47	300.51	339.72	373.5
650	65.74	80.55	95.96	112	145.91	182	219.42	256.75	292.36	325.108
700	60.91	74.26	88.01	102.15	131.58	162.34	193.99	225.89	257.19	287.13
750	56.87	69.08	81.56	94.3	120.53	147.6	175.25	203.13	230.78	257.73
800	53.42	64.71	76.18	87.84	111.63	135.98	160.69	185.56	210.32	234.67

Anexo C. Tablas de densidad de las mezclas supercríticas.

Tabla C-1. Valores de la densidad y volumen para el sistema binario H₂O-CO₂^j para una concentración molar a 37.2 % de CO₂.

°C/bar	250	300	350	400	500	600	700	800	900	1000
380	359.79	451.99	594.5	648.29	829.68	974.41	1087.33	1178.12	1253.68	1318.35
(Vol.)	172.31	137.16	112.82	95.63	74.72	63.62	57.02	52.62	49.45	47.02
400	338.15	421.34	508.61	597.53	767.08	910.49	1026.1	1120.22	1198.81	1266.07
(Vol.)	183.34	147.14	121.9	103.75	80.82	68.09	60.42	55.34	51.71	48.97
500	266.49	324.91	384.49	444.76	564.97	680.33	786.52	881.59	965.66	1039.92
(Vol.)	232.64	190.81	161.25	139.39	109.73	91.13	78.82	70.32	64.2	59.61

°C/bar	2000	3000	4000	5000
380	1704.23	1916.88	2067.48	2185.4
(Vol.)	36.37	32.34	29.98	28.37
400	1664.55	1881.96	2035.28	2155.04
(Vol.)	37.24	32.94	30.46	28.76
(Vol.E)	35.1	31.1	29	27.8
500	1489.61	1729.64	1896.01	2024.65
(Vol.)	41.62	35.84	32.7	30.62
(Vol.E)	39.2	34.2	31.1	29.3

^j Vol. representa el volumen calculado y Vol.E. el volumen experimental reportado por Duan et al. (1996)

Tabla C-2. Valores de la densidad y volumen para el sistema binario H₂O-CH₃OH con concentraciones molares a 7.12% y 9.68%.

°C/bar X _n =7.12%	250	300	350	400	500	600	700	800	900	1000
380	391.84	1120.19	1233.03	1310.68	1421.72	1510.61	1580.4	1639.52	1690.97	1736.61
(Vol.)	127.6	44.63	40.55	38.148	35.09	33.09	31.637	30.49	29.56	28.79
400	345.29	510.38	989.6	1135.91	1290.05	1392.36	1471.64	1537.15	1593.28	1642.55
(Vol.)	144.8	97.96	50.52	44.01	38.75	35.91	33.97	32.52	31.38	30.44
500	243.09	306.88	378.39	459.14	648.62	841.14	991.32	1103.29	1191.11	1263.37
(Vol.)	205.68	162.92	132.13	108.89	77.08	59.44	50.43	45.31	41.97	39.57
°C/bar X _n =9.68%	250	300	350	400	500	600	700	800	900	1000
380	383.47	971.42	1140.76	1231.09	1354.53	1444.22	1515.98	1576.26	1628.45	1674.56
(Vol.)	130.38	51.47	43.83	40.61	36.91	34.62	32.98	31.72	30.7	29.85
400	340.35	489.46	852.67	1050.89	1223.36	1331.06	1412.82	1479.67	1536.57	1586.32
(Vol.)	146.9	102.15	58.63	47.57	40.87	37.56	35.39	33.79	32.53	31.51
500	241.49	304.17	373.87	451.67	630.33	811.11	956.39	1066.84	1154.08	1226.01
(Vol.)	207.04	164.38	133.73	110.69	79.32	61.64	52.27	46.86	43.32	40.78

Referencias

- Augustine, C., & Tester, J. W. (2009). Hydrothermal flames: from phenomenological experimental demonstrations to quantitative understanding. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 415-430.
- Banuti, D., Raju, M., Ma, P. C., Ihme, M., & Hickey, J.-P. (2017). *Seven questions about supercritical fluids-towards a new fluid state diagram*. Paper presented at the 55th AIAA Aerospace Sciences Meeting.
- Ben-Amotz, D., & Herschbach, D. R. (1990). Estimation of effective diameters for molecular fluids. *Journal of Physical Chemistry*, 94(3), 1038-1047.
- Bermejo, M. D., Martín, Á., Queiroz, J. P., Bielsa, I., Ríos, V., & Cocero, M. J. (2010). Computational fluid dynamics simulation of a transpiring wall reactor for supercritical water oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 158(3), 431-440.
- Bermejo, M. D., Rincon, D., Martin, A., & Cocero, M. J. (2009). Experimental performance and modeling of a new cooled-wall reactor for the supercritical water oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(13), 6262-6272.
- Cabeza, P., Queiroz, J. P. S., Criado, M., Jiménez, C., Bermejo, M. D., Mato, F., & Cocero, M. J. (2015). Supercritical water oxidation for energy production by hydrothermal flame as internal heat source. Experimental results and energetic study. *Energy*, 90, 1584-1594.
- Cutrone, L., De Palma, P., Pascazio, G., & Napolitano, M. (2010). A RANS flamelet-progress-variable method for computing reacting flows of real-gas mixtures. *Computers & Fluids*, 39(3), 485-498.
- Chialvo, A. A., & Cummings, P. T. (1994). Hydrogen bonding in supercritical water. *The Journal of chemical physics*, 101(5), 4466-4469.
- Duan, Z., Møller, N., & Weare, J. H. (1996). A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(7), 1209-1216.
- Fluent, A. (2013). 14.0 ANSYS Fluent UDF Manual. ANSYS, Inc. Canonsburg, PA, USA.
- González-Salgado, D., & Nezbeda, I. (2006). Excess properties of aqueous mixtures of methanol: Simulation versus experiment. *Fluid phase equilibria*, 240(2), 161-166.

- Kalinichev, A. G. (2001). Molecular simulations of liquid and supercritical water: Thermodynamics, structure, and hydrogen bonding. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 42(1), 83-129.
- Kenneth, W., & Donald, R. (1995). *Termodinámica*.
- Koh, C. A., Tanaka, H., Walsh, J. M., Gubbins, K. E., & Zollweg, J. A. (1993). Thermodynamic and structural properties of methanol-water mixtures: experiment, theory, and molecular simulation. *Fluid phase equilibria*, 83, 51-58.
- Li, X.-S., & Englezos, P. (2004). Vapor-liquid equilibrium of systems containing alcohols, water, carbon dioxide and hydrocarbons using SAFT. *Fluid phase equilibria*, 224(1), 111-118.
- Marcus, Y. (2012). *Supercritical Water: A Green Solvent: Properties and Uses*: John Wiley & Sons.
- Maron, S. H., & Prutton, C. F. (1984). *Fundamentos de fisicoquímica*: Limusa.
- Narayanan, C., Frouzakis, C., Boulouchos, K., Príkopský, K., Wellig, B., & von Rohr, P. R. (2008). Numerical modelling of a supercritical water oxidation reactor containing a hydrothermal flame. *The Journal of Supercritical Fluids*, 46(2), 149-155.
- Petit, X., Ribert, G., Lartigue, G., & Domingo, P. (2013). Large-eddy simulation of supercritical fluid injection. *The Journal of Supercritical Fluids*, 84, 61-73.
- Potoff, J., Errington, J., & Panagiotopoulos, A. Z. (1999). Molecular simulation of phase equilibria for mixtures of polar and non-polar components. *Molecular Physics*, 97(10), 1073-1083.
- Príkopský, K. (2007). *Characterization of continuous diffusion flames in supercritical water*. ETH Zurich.
- Qian, L., Wang, S., Xu, D., Guo, Y., Tang, X., & Wang, L. (2016). Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: a review. *Water research*, 89, 118-131.
- Queiroz, J., Bermejo, M., Mato, F., & Cocero, M. (2015). Supercritical water oxidation with hydrothermal flame as internal heat source: Efficient and clean energy production from waste. *The Journal of Supercritical Fluids*, 96, 103-113.
- Roche, H. L. (1996). *Wandgekühlter Hydrothermal-Brenner (WHB) für die überkritische Nassoxidation*. ETH Zurich.

- Sadus, R. J. (2003). New Dieterici-type equations of state for fluid phase equilibria. *Fluid phase equilibria*, 212(1-2), 31-39.
- Saul, A., & Wagner, W. (1989). A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273 K at pressures up to 25 000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18(4), 1537-1564.
- Schilling, W., & Franck, E. (1988). Combustion and diffusion flames at high pressures to 2000 bar. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 92(5), 631-636.
- Sengers, J., & Kamgar-Parsi, B. (1984). Representative equations for the viscosity of water substance. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13(1), 185-205.
- Simeoni, G., Bryk, T., Gorelli, F., Krisch, M., Ruocco, G., Santoro, M., & Scopigno, T. (2010). The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids. *Nature Physics*, 6(7), 503.
- Slusher, J. T. (1999). Infinite dilution activity coefficients in hydrogen-bonded mixtures via molecular dynamics: the water/methanol system. *Fluid phase equilibria*, 154(2), 181-192.
- Sobhy, A., Butler, I., & Kozinski, J. (2007). Selected profiles of high-pressure methanol–air flames in supercritical water. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2), 3369-3376.
- Steeper, R., Rice, S., Brown, M., & Johnston, S. (1992). Methane and methanol diffusion flames in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 5(4), 262-268.
- Svehla, R. A. (1962). Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures.
- Thomason, T. B., & Modell, M. (1984). Supercritical water destruction of aqueous wastes. *Hazardous Waste*, 1(4), 453-467.
- Tykodi, R., & Hummel, E. P. (1973). On the equation of state for gases. *American Journal of Physics*, 41(3), 340-343.
- Weber, M. (1997). *Apparate einer SCWO-Anlage und deren Leistungsfähigkeit*. ETH Zurich.

- Weber, M., Wellig, B., & von Rohr, R. (1999). *SCWO apparatus design-towards industrial availability*. Paper presented at the CORROSION 99.
- Weingärtner, H., & Franck, E. U. (2005). Supercritical water as a solvent. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18), 2672-2692.
- Wellig, B. (2003). *Transpiring wall reactor for supercritical water oxidation*. ETH Zurich.
- Wellig, B., Weber, M., Lieball, K., Príkopský, K., & von Rohr, P. R. (2009). Hydrothermal methanol diffusion flame as internal heat source in a SCWO reactor. *The Journal of Supercritical Fluids*, 49(1), 59-70.
- Yang, X., Cheng, K., & Jia, G.-z. (2019). The molecular dynamics simulation of hydrogen bonding in supercritical water. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 516, 365-375.
- Zhang, S., Zhang, Z., Zhao, R., Gu, J., Liu, J., Örmeci, B., & Zhang, J. (2017). A review of challenges and recent progress in supercritical water oxidation of wastewater. *Chemical Engineering Communications*, 204(2), 265-282.