



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO/VAPOR DEL
METANO Y DEL NITRÓGENO EN OCTANO BAJO
CONDICIONES ISOTÉRMICAS A PRESIONES ALTAS**

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA**

P R E S E N T A :

I. Q. VIVIANA SILVA ROMERO

**TUTOR:
DR. ARTURO TREJO RODRÍGUEZ**



2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Costas Basin Miguel Antonio

Secretario: Dr. Barragán Aroche José Fernando

Vocal: Dr. Reza Gonzáles Joel

1er. Suplente: Dra. García Flores Blanca Estela

2do. Suplente: Dr. Sandoval Gonzáles Reynaldo

TUTOR DE TESIS
DR. ARTURO TREJO RODRÍGUEZ

FIRMA



DEDICATORIA

Dedico esta tesis a un motociclista excepcional
José Manuel Cadena Silva[†]



AGRADECIMIENTOS

A ti Dios, por darme la inteligencia, la constancia y la perseverancia para lograr cada una de mis metas.

A ti Virgen y Jesús por ser parte fundamental en mi vida y por estar siempre a mi lado

A la Universidad Nacional Autónoma de México por aceptar que sea parte de tan grandiosa institución y obtener el grado de Maestra en Ingeniería.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por permitir la realización de mi tesis, bajo la dirección del Dr. Arturo Trejo Rodríguez.

Gracias Papá por ser mi amigo, mi guía y brindarme siempre tus conocimientos, ayuda y confianza, y que a causa de tu forma de ser he aprendido a valerme por mi misma y lograr cada uno de mis objetivos.

Gracias Mami por amarme, cuidarme, aguantarme durante este tiempo y ser quien eres conmigo.

A mis hermanos: Ale, por estar siempre allí, Moni que durante este tiempo eres la persona que siempre me hecha porras y me dice cirila loca, a Lupita por que parte de tu conocimiento me ha apoyado en esta etapa de mi vida, a Judith por que eres parte importantísima en mi vida social para desestresarme y a ti Quique por que eres una persona muy especial y estás siempre a mi lado.

A mi hermano Rodrigo, a Lys y a Dannae por que me han brindado su amor.

A Mamá Pachi, Papá Bon[†], Abuelito Luis[†] y Abuelita Coco[†], por que fueron las personas que pusieron la primera piedra para construir la familia Silva Romero.

A mis tías Susi, Tere y Con, porque siempre están presentes.

A mis primos Toño, Amparo y Ramón por apoyarme en todo.

A mis tíos y primos por estar siempre conmigo.

A cada una de las personas que he encontrado en mi camino, en especial a mis amigos Angélica, Araceli, Carlos, Carmen, Claudia, Coni, Chucho, Eloina, Enrique, Erick I., Erick R., Ericka, Gaby, Gonzalo, Heidi, Iliana, Martha P., Mauro, Mónica, Paco, Raúl R., Rosa, Sonia, por brindarme su eterna amistad y apoyo.

Al Dr. Trejo por permitirme realizar mi tema de tesis.

Al laboratorio de termodinámica del IMP a Blanca, Esther, Rafa, Joel, Ascensión, Raúl[†], Polo, Jacinto y Verónica.



Este trabajo fue realizado en el Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Ingeniería Molecular,
Laboratorio de Termodinámica, Área en Investigación en Termofísica.



ÍNDICE

	Página
ANTECEDENTES.....	XXIII
INTRODUCCIÓN.....	XXXIV
OBJETIVOS.....	XXXVII
1. MARCO TEÓRICO	
1.1. Equilibrio líquido/vapor: solubilidad.....	2
1.1.1. Equilibrio.....	2
1.1.2. Potencial químico.....	5
1.1.3. Fugacidad y actividad.....	6
1.1.4. Equilibrio de fases a alta presión.....	7
1.1.5. Ley de Henry.....	12
1.1.6. Equilibrio líquido/vapor a altas presiones a partir de Ecuaciones de Estado.....	17
1.2. Evaporación instantánea.....	25
1.3. Presión de vapor.....	32
1.4. Fuerzas Intermoleculares.....	32
1.5. Métodos experimentales.....	33
1.5.1. Métodos de muestreo directo o analíticos (MMD)	34
1.5.2. Métodos de muestreo indirecto o sintéticos (MI)	34
1.6. Principio de Congruencia de Brönsted.....	35



	Página
2. MÉTODO EXPERIMENTAL	
2.1. Dispositivo Experimental.....	37
2.2. Procedimiento experimental.....	43
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	
3.1. Investigación bibliográfica.....	46
3.2. Sistema de referencia metano – pentano.....	53
3.2.1. Presión de vapor de pentano.....	53
3.2.2. Curvas de calibración.....	57
a. Metano.....	57
b. Pentano.....	65
3.2.3. Resultados experimentales.....	71
3.3. Sistema nitrógeno – octano.....	80
3.3.1. Presión de vapor del octano.....	80
3.3.2. Curvas de calibración.....	82
a. Nitrógeno.....	82
b. Octano.....	89
3.3.3. Resultados experimentales.....	95
3.3.3.1. Investigación bibliográfica.....	100
3.4. Sistema metano – octano.....	104
3.4.1. Investigación bibliográfica.....	106



	Página
4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES CON ECUACIONES DE ESTADO Y CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	
4.1. Ecuación de estado.....	114
4.1.1. Sistema nitrógeno – octano.....	114
4.1.2. Sistema metano – octano.....	121
4.2. Selectividad del octano hacia mezclas metano – nitrógeno.....	127
4.3. Principio de Congruencia de Brönsted.....	130
4.3.1. Sistema nitrógeno – octano.....	130
4.3.2. Sistema metano – octano.....	134
4.4. Determinación de Propiedades Termodinámicas.....	138
4.4.1. Constante de la Ley de Henry y Volumen molar parcial a dilución infinita.....	138
4.4.1.1. Sistema de referencia metano – pentano.....	138
4.4.1.2. Sistema nitrógeno – hidrocarburo.....	141
4.4.1.3. Sistema nitrógeno – octano.....	144
4.4.1.4. Sistema metano – hidrocarburo.....	148
4.4.1.5. Sistema metano – octano.....	153
4.4.2. Entalpía y Entropía de solución.....	156
4.4.2.1. Sistema nitrógeno – octano.....	156
4.4.2.2. Sistema metano – octano.....	161
CONCLUSIONES.....	168
APÉNDICE	
A.1. Curvas de calibración.....	171



	Página
A.1.1. Indicadores de Temperatura (IT-1 y IT-2)	173
A.1.2. Transductor de Presión modelo Druck PDCR 910-1422 (IP-1).....	174
A.1.3. Transductor de Presión Validyne CD23 (IP-2)	174
A.1.4. Transductor de Presión Validyne CD223 (IP-3)	179
A.1.5. Detector de conductividad térmica (DCT) cromatográfico.....	182
A.1.5.1. Detector cromatográfico para gases.....	183
A.1.5.1.1. DCT para nitrógeno.....	184
A.1.5.1.2. DCT para metano.....	189
A.1.5.2. Detector de conductividad térmica (DCT) cromatográfico para líquidos.....	194
A.1.5.2.1. DCT para pentano.....	194
A.1.5.2.2. DCT para octano.....	199
A.2. Propagación de errores.....	203
A.2.1. Propagación de errores de la cantidad de sustancia de metano.....	204
A.2.2. Propagación de errores de los resultados experimentales P-T-x-y.....	205
BIBLIOGRAFÍA.....	207



LISTA DE TABLAS

	Página
ANTECEDENTES	
Tabla 1. Concentración del Gas Natural.....	XXV
Tabla 2. Características del gas natural (NOM-001-SECRE-2003)	XXVI
CAPÍTULO 1	
Tabla 1. 1. Restricciones geométricas que impone la regla de las fases sobre el equilibrio de fases.....	8
Tabla 1. 2. Propiedades críticas líquido/vapor (Ambrose y Walton, 1989)	17
Tabla 1. 3. Reglas de mezclado (Solórzano-Zavala et al., 1996)	21
Tabla 1. 4. Expresiones para T (Kleiman et al., 2002)	22
CAPÍTULO 2	
Tabla 2.1. Condiciones de operación del cromatógrafo.....	42
Tabla 2.2. Sustancias.....	42
CAPÍTULO 3	
Tabla 3.1. Estudios reportados en la literatura del equilibrio entre fases de Metano con Hidrocarburos (C_3 - C_{12})	47
Tabla 3.2. Estudios reportados en la literatura del equilibrio de Nitrógeno con Hidrocarburos (C_3 - C_{12})	51
Tabla 3.3. Constantes de Ambrose y Walton (1989), presión y temperatura críticas del pentano.....	53
Tabla 3.4. Presión de vapor $P^\circ(T)$ experimental y calculada del pentano.....	54
Tabla 3.5. Presión de vapor $P^\circ(T)$ del pentano experimental y calculada por ec. de Antoine.....	55
Tabla 3.6. Resultados experimentales de la cantidad de sustancia de metano en el intervalo de (0.1417 a 5.5678) μmol	58



	Página
Tabla 3.7. Resultados experimentales para obtener la curva de calibración de la señal del DCT para metano, 1er intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol y 2do intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol	62
Tabla 3.8. Curva de calibración de la señal del DCT para metano: 1er intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol y 2do intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol	64
Tabla 3.9. Límites de confianza para la pendiente y la ordenada al origen: 1er intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol y 2do intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol	64
Tabla 3.10. Incertidumbre de la señal cromatográfica del DCT para metano: 1er intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol y 2do intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol	65
Tabla 3.11. Resultados experimentales de la cantidad de sustancia de pentano en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol	66
Tabla 3.12. Resultados experimentales de la curva de calibración de la señal del DCT para el pentano 1er intervalo de (0.09 a 0.43) μmol y 2do intervalo de (0.43 a 0.78) μmol	68
Tabla 3.13. Parámetros estadísticos de la curva de calibración de la señal del DCT para pentano: 1er intervalo de (0.09 a 0.43) μmol y 2do intervalo de (0.43 a 0.78) μmol	70
Tabla 3.14. Límites de confianza de la señal cromatográfica del DCT para pentano: 1er intervalo de (0.09 a 0.43) μmol y 2do intervalo de (0.43 a 0.78) μmol	70
Tabla 3.15. Incertidumbre de la señal cromatográfica del DCT para pentano: 1er intervalo de (0.09 a 0.43) μmol y 2do intervalo de (0.43 a 0.78) μmol	70
Tabla 3.16. Incertidumbre de las variables de medición.....	73
Tabla 3.17. Resultados experimentales P-T-x-y de ELV para el sistema metano (1) – pentano (2)..	74
Tabla 3.18. Parámetros de interacción binaria k_{12} de la ecuación de estado de Peng-Robinson para el sistema metano (1) – pentano(2) a 310.927 K.....	77
Tabla 3.19. Desviación estándar del sistema metano – pentano a 310.927 K.....	79
Tabla 3.20. Constantes de Ambrose y Walton, (1989), P_c y T_c del octano.....	80
Tabla 3.21. Presión de vapor P° (T) experimental y calculada del octano.....	80



	Página
Tabla 3.23. Resultados experimentales de la curva de calibración de la señal del DCT para nitrógeno en el intervalo de (0.1077 a 5.5590) μmol	83
Tabla 3.24. Resultados experimentales para obtener la curva de calibración de la señal del DCT para nitrógeno en el 1er intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol , el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol y 3er intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol .	86
Tabla 3.25. Curva de calibración de la señal del DCT para nitrógeno en el 1er intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol , el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol y 3er intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol	88
Tabla 3.26. Límites de confianza de la señal del DCT para nitrógeno en el 1er intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol , el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol y 3er intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol	88
Tabla 3.27. Curva de calibración del DCT para nitrógeno en el 1er intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol , el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol y 3er intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol	89
Tabla 3.28. Resultados experimentales para obtener la curva de calibración de la señal del DCT para octano en el intervalo de (0.05 a 0.51) μmol	90
Tabla 3.29. Resultados experimentales para obtener la curva de calibración de la señal del DCT para octano 1er intervalo de (0.05 a 0.25) μmol y 2do intervalo de (0.25 a 0.51) μmol	92
Tabla 3.30. Parámetros estadísticos de la curva de calibración de la señal del DCT para octano 1er intervalo de (0.05 a 0.25) μmol y 2do intervalo de (0.25 a 0.51) μmol	94
Tabla 3.31. Límites de confianza de la señal del DCT para octano 1er intervalo de (0.05 a 0.25) μmol y 2do intervalo de (0.25 a 0.51) μmol	94
Tabla 3.32. Incertidumbre de la señal del DCT para octano 1er intervalo de (0.05 a 0.25) μmol y 2do intervalo de (0.25 a 0.51) μmol	95
Tabla 3.33. Resultados experimentales P-T-x-y de ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a (258.15, 273.15 y 298.15) K.....	97
Tabla 3.34. Incertidumbre de los resultados experimentales P-T-x-y de ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2)*	99



	Página
Tabla 3.35. Resultados P-T-x-y del ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas 298.15, 273.15 y 248.15 K (Kohn y Bradish, 1964).....	104
Tabla 3.36 Comparación de comportamiento de la solubilidad de nitrógeno y metano en hidrocarburos.....	111
 CAPÍTULO 4	
Tabla 4.1. Parámetros de interacción binaria k12 para el sistema binario nitrógeno (1) – octano (2) a (258.15, 273.15 y 298.15) K.....	114
Tabla 4.2. Cálculo del ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	115
Tabla 4.3. Cálculo del ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a tres temperaturas (258.15, 273.15 y 298.15) K empleando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.....	116
Tabla 4.4. Parámetros de interacción binarios k12 para el sistema binario metano (1) – octano (2)..	121
Tabla 4.5. ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 248.15) K, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	122
Tabla 4.6. ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 248.15) K, empleando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.....	122
Tabla 4.7. Cálculo del ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	128
Tabla 4.8. Volatilidad relativa o selectividad de octano hacia metano con respecto a nitrógeno, a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K.....	129
Tabla 4.9. ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50).....	131
Tabla 4.10. ELV para el sistema nitrógeno (1) / hexano (2) + decano (3) a (298, 273 y 258) K empleando la ecuación de Peng-Robinson (Uribe-Vargas, 2004 y Uribe-Vargas y Trejo, 2005)	131



	Página
Tabla 4.11. Desviación estándar de la fracción molar de nitrógeno y de hexano para el sistema nitrógeno (1) / hexano (2) + decano(3) de resultados experimentales y datos calculados por la ecuación de Peng-Robinson (Uribe-Vargas y Trejo, 2004).....	132
Tabla 4.12. Desviación estándar entre los datos calculados por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson para la concentración de nitrógeno para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) (este trabajo) y el sistema nitrógeno (1) / hexano (2) + decano (3) (Uribe-Vargas, 2004; Uribe-Vargas y Trejo, 2004)	133
Tabla 4.13. ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50).....	134
Tabla 4.14. ELV para el sistema metano (1) / hexano (2) + decano (3) a (298, 273 y 258) K empleando la ecuación de Peng-Robinson (Uribe-Vargas, 2004 y Uribe-Vargas y Trejo, 2005).....	135
Tabla 4.15. Desviación estándar de la fracción molar para el sistema metano (1) / hexano (2) + decano(3) de resultados experimentales y datos calculados por la ecuación de Peng-Robinson (Uribe-Vargas, 2004 y Uribe-Vargas y Trejo, 2005).	135
Tabla 4.16. Desviación estándar entre los datos calculados por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson para sistema metano (1) – octano (2) y el sistema metano (1) / hexano (2) + decano (3) (Uribe-Vargas, 2004; Uribe-Vargas y Trejo, 2005).....	137
Tabla 4.17. ELV para el sistema metano (1) – pentano (2) a 310.927 K, calculado con la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	138
Tabla 4.18. Resultados del cálculo del coeficiente de fugacidad i para metano a 0.418 MPa, a 310.927 K.....	139
Tabla 4.19. Valores de los parámetros de la ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky, (1935), del sistema metano – pentano a 310.927 K.....	140
Tabla 4.20. Constante de la Ley de Henry y Volumen molar parcial a dilución infinita para el metano en pentano, a 310.927 K.....	141
Tabla 4.21. Constante de la Ley de Henry y Volumen molar parcial a dilución infinita reportados en la literatura de sistemas nitrógeno con hidrocarburo.....	141



LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 4.22. Cálculo del ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a tres temperaturas (248.15, 288.15 y 308.15) K empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	144
Tabla 4.23. Valores de los parámetros de la ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky, (1935), del sistema nitrógeno – octano, de (248.15 a 308.15) K.....	145
Tabla 4.24. Constante de la Ley de Henry y Volumen molar parcial a dilución infinita para el nitrógeno en octano.....	147
Tabla 4.25. Constante de la Ley de Henry ($H_{1,2}^{(p^r)}$) y Volumen molar parcial a dilución infinita (\bar{v}_1^∞) reportados en la literatura de sistemas metano con Hidrocarburos (C_3 - C_{44})	148
Tabla 4.26. Cálculo del ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (248.15, 288.15 y 308.15) K empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	153
Tabla 4.27. Valores de los parámetros de la ecuación de Krichevsky y Krichevsky y Kasarnovsky, (1935), del sistema metano – octano, de (248.15 a 308.15) K...	153
Tabla 4.28. Constante de la Ley de Henry y volumen molar parcial a dilución infinita para el sistema metano – octano.....	155
Tabla 4.29. ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	157
Tabla 4.30. Entalpía de solución (ΔH_s) del sistema nitrógeno (1) – octano (2).....	157
Tabla 4.31. Entalpía de solución (ΔH_s) del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.....	158
Tabla 4.32. Entropía de solución (ΔS_s) del sistema nitrógeno (1) – octano (2).....	159
Tabla 4.33. Entropía de solución (ΔS_s) del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.....	160
Tabla 4.34. ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	162
Tabla 4.35. Entalpía de solución (ΔH_s) del sistema metano (1) – octano (2).....	162



	Página
Tabla 4.36. Entalpía de solución (ΔH_s) del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.....	163
Tabla 4.37. Entropía de solución (ΔS_s) del sistema metano (1) – octano (2).....	164
Tabla 4.38. Entropía de solución (ΔS_s) del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.....	165
APÉNDICE	
Tabla A.1. Datos para la calibración de sensores de temperatura IT-1 y IT-2.....	174
Tabla A.2. Resultados experimentales del Transductor de presión CD23 (IP-2) en el intervalo de (0.098 a 0.489) MPa.....	175
Tabla A.3. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2)	175
Tabla A.4. Resultados experimentales del transductor CD23 (IP-2) para el 1er intervalo de (0.0963 a 0.2843) MPa.....	176
Tabla A.5. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2) en el 1er intervalo de (0.0963 a 0.28439) MPa.....	177
Tabla A.6. Resultados experimentales del transductor CD23 (IP-2) para 2° intervalo de (0.288 a 0.489) MPa.....	177
Tabla A.7. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2) en el 2° intervalo de (0.288 a 0.489) MPa.....	178
Tabla A.8. Resultados experimentales para el transductor CD223 (IP-3) con un intervalo de (0.0015 a 0.0781) MPa.	181
Tabla A.9. Curva de calibración del transductor CD223 (IP-3) en el intervalo de (0.0015 a 0.0781) MPa.....	182
Tabla A.10. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para N ₂ en el intervalo de (0.1077 a 5.5590) μmol	184
Tabla A.11. Curva de calibración del DCT para N ₂ en el intervalo de (0.1077 a 5.5590) μmol	185
Tabla A.12. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para N ₂ en el 1er intervalo de (0.1077 a 0.5569) μmol	186



LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla A.13. Curva de calibración del DCT para N ₂ en el 1er intervalo de (0.1077 a 0.5569) μmol	186
Tabla A.14. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para N ₂ en el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol	187
Tabla A.15. Curva de calibración del DCT para N ₂ en el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol	187
Tabla A.16. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para N ₂ en el 3er intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol	188
Tabla A.17. Curva de calibración del DCT para Nitrógeno en el 3er intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol	188
Tabla A.18. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para CH ₄ en el intervalo de (0.1417 a 5.5678) μmol	190
Tabla A.19. Curva de calibración del DCT para CH ₄ en el intervalo de (0.1417 a 5.5678) μmol	190
Tabla A.20. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para CH ₄ en el 1er intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol	191
Tabla A.21. Curva de calibración del DCT para CH ₄ en el 1º intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol	192
Tabla A.22. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para CH ₄ en el 2º intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol	193
Tabla A.23. Curva de calibración del DCT para CH ₄ en el 2º intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol	193
Tabla A.24. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C ₅ H ₁₂ en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol	195
Tabla A.25. Curva de calibración del DCT para C ₅ H ₁₂ en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol	195
Tabla A.26. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C ₅ H ₁₂ en el 1er intervalo de (0.09 a 0.43) μmol	196



	Página
Tabla A.27. Curva de calibración del DCT para C_5H_{12} en el 1er intervalo de (0.09 a 0.43) μmol	197
Tabla A.28. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C_5H_{12} en el 2º intervalo de (0.43 a 0.78) μmol	198
Tabla A.29. Curva de calibración del DCT para C_5H_{12} en el 2º intervalo de (0.43 a 0.78) μmol ..	198
Tabla A.30. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C_8H_{18} en el intervalo de (0.05 a 0.51) μmol	199
Tabla A.31. Curva de calibración del DCT para C_8H_{18} en el intervalo de (0.05 a 0.51) μmol .	200
Tabla A.32. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C_8H_{18} en el 1er intervalo de (0.05 a 0.25) μmol	201
Tabla A.33. Curva de calibración del DCT para C_8H_{18} en el 1er intervalo de (0.051 a 0.253) μmol	201
Tabla A.34. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C_8H_{18} en el 2º intervalo de (0.25 a 0.51) μmol	202
Tabla A.35. Curva de calibración del DCT para C_8H_{18} en el 2º intervalo de (0.25 a 0.51) μmol	202
Tabla A.36. Incertidumbre fracción molar de la fase líquida y de la fase vapor.....	206



LISTA DE FIGURAS

	Página
ANTECEDENTES	
Figura 1. Tratamiento del Gas Natural.....	XXXI
CAPÍTULO 1	
Figura 1.1. Tipos de comportamiento de fases en sistemas fluidos binarios. C: punto crítico líquido/vapor; L: líquido; V: vapor; LV: equilibrio líquido/vapor; LLV: equilibrio líquido/líquido/vapor; PCFS: punto crítico final superior; PCFI: punto crítico final inferior. Las curvas discontinuas: líneas críticas y líneas continuas: regiones heterogéneas.....	9
Figura 1.2. Superficie y su proyección que muestra el equilibrio líquido/vapor de una mezcla binaria simple (tipo I).....	10
Figura 1.3. Diagrama presión – temperatura de una mezcla de concentración constante. LPB: línea de puntos de burbuja; LPR: líneas de puntos de rocío; : punto crítico, : temperatura máxima, : presión máxima, : concentración inicial, : concentración en la fase líquida, : concentración en la fase vapor.....	25
Figura 1.4. Algoritmo del Cálculo de a partir de resultados experimentales.....	28
Figura 1.5. Diagrama de cálculo de Evaporación instantánea.....	31
CAPÍTULO 2	
Figura 2.1. Equipo experimental para el estudio de Equilibrio Líquido/Vapor.....	37
Figura 2.2. Arreglo en serie de las columnas cromatográficas.....	41
Figura 2.3. Sistema de desgasificado.....	44
CAPÍTULO 3	
Figura 3.1. Presión de vapor de pentano.....	55
Figura 3.2. Presión de vapor de pentano.....	56



LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.3. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el metano.....	57
Figura 3.4. Curva de calibración del metano en el intervalo de (0.1417 a 5.5678) μmol	60
Figura 3.5. Curva de calibración del metano en el 1er intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol .	63
Figura 3.6. Curva de calibración del metano en el 2º intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol ...	63
Figura 3.7. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el pentano.....	65
Figura 3.8. Curva de calibración del pentano en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol	67
Figura 3.9. Curva de calibración del pentano en el 1er intervalo de (0.09 a 0.43) μmol	69
Figura 3.10. Curva de calibración del pentano en el 2do intervalo de (0.43 a 0.78) μmol	69
Figura 3.11. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante el análisis de la fase líquida del sistema metano – pentano a 310.927 K y 16.960 MPa.....	72
Figura 3.12. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante el análisis de la fase vapor del sistema metano – pentano a 310.927 K y 16.960 MPa.....	72
Figura 3.13. Comparación de los resultados experimentales P-T-x-y del ELV de este trabajo con los de otros autores, a 310.927 K, para el sistema metano (1) – pentano (2)	75
Figura 3.14. Comparación de los resultados experimentales y los datos obtenidos del ELV por la ecuación de estado de Peng-Robinson (1.50) para el sistema metano (1) – pentano (2) a 310.927 K.....	76
Figura 3.15. Diferencia de la fracción molar de la fase líquida del metano de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson como función de la presión a 310.927 K....	76
Figura 3.16. Diferencia de la fracción molar de la fase vapor del metano de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson como función de la presión a 310.927 K.	77
Figura 3.17. Diferencia de la fracción molar de la fase líquida del metano de este trabajo con los datos de la literatura obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson como función de la presión a 310.927 K.	78



LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.18. Diferencia de la fracción molar de la fase vapor del metano de este trabajo con los datos de la literatura obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson como función de la presión a 310.927 K.	78
Figura 3.19. Presión de vapor de octano.....	81
Figura 3.20. Presión de vapor de octano.....	82
Figura 3.21. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el nitrógeno.....	83
Figura 3.22. Curva de calibración del nitrógeno en el intervalo de (0.1077 a 5.5590) μmol ...	85
Figura 3.23. Curva de calibración del nitrógeno en el 1er intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol	86
Figura 3.24. Curva de calibración del nitrógeno en el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol	87
Figura 3.25. Curva de calibración del nitrógeno en el 3er intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol	87
Figura 3.26. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el octano.....	89
Figura 3.27. Curva de calibración del octano en el intervalo de (0.05 a 0.51) μmol	91
Figura 3.28. Curva de calibración del octano en el 1er intervalo de (0.05 a 0.25) μmol	93
Figura 3.29. Curva de calibración del octano en el 2º intervalo de (0.25 a 0.51) μmol	93
Figura 3.30. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante el análisis de la fase vapor del sistema nitrógeno – octano a 273.150 K y 4.205 MPa.....	96
Figura 3.31. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante el análisis de la fase líquida del sistema nitrógeno – octano a 273.150 K y 4.205 MPa.....	96
Figura 3.32. Fracción molar de nitrógeno en el ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2). Fase vapor (símbolos vacíos). Fase líquida (símbolos llenos)	98
Figura 3.33. Fracción molar de nitrógeno en la fase líquida para el sistema nitrógeno (1) – octano (2).....	99



LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.34. Fracción molar de N_2 en la fase líquida para el sistema nitrógeno (1) – octano (2). (Llave et al., 1988)	100
Figura 3.35. Fracción molar de N_2 en la fase líquida para el sistema nitrógeno (1) – pentano (2), (Kalra et al., 1977).....	101
Figura 3.36. Fracción molar de N_2 en la fase líquida para el sistema nitrógeno (1) – dodecano (2), (Gao et al., 1999).	101
Figura 3.37. Fracción molar de N_2 en la fase líquida para los sistemas: nitrógeno (1) – hidrocarburo (2) a 344 K; (Kalra et al., 1977; Poston et al., 1966; Llave et al., 1988; Tong et al., 1999).	102
Figura 3.38. Fracción molar de N_2 en la fase líquida para los sistemas: nitrógeno (1) – hidrocarburo (2) a 377 K, (Kalra et al., 1977, Poston et al., 1966, Azarnoosh et al., 1963 y Tong et al., 1999).	102
Figura 3.39. Fracción molar de N_2 en la fase líquida para los sistemas: nitrógeno (1) – hidrocarburo (2). a 373.20 K (Tong et al., 1999)	103
Figura 3.40. Fracción molar de metano en el ELV para el sistema metano (1) – octano (2); (Kohn y Bradish, 1964).....	105
Figura 3.41. Fracción molar de metano en la fase líquida para el sistema metano (1) – octano (2) (Kohn y Bradish, 1964).....	105
Figura 3.42. Fracción molar de CH_4 del ELV del sistema metano (1) – pentano (2). (Prodany et al., 1971, Cheng et al., 1976, Reiff et al., 1987, Sage et al., 1942 y Boomer et al., 1938).....	107
Figura 3.43. Fracción molar de CH_4 del ELV del sistema metano (1) – decano (2). (Reamer et al., 1942, y Kohn et al., 1967).....	108
Figura 3.44. Fracción molar de CH_4 en el ELV para el sistema metano (1) – hidrocarburo (2) a 223 K, (Akers et al., 1954, Chen et al., 1974, Lin et al., 1977 y Kohn et al., 1964, 1966, 1967).	109
Figura 3.45. Fracción molar de CH_4 en el ELV para el sistema metano (1) – hidrocarburo (2) a 223 K, (Akers et al., 1954, Chen et al., 1974, Lin et al., 1977 y Kohn et al., 1977, 1966, 1967).	110
Figura 3.46. Fracción molar de CH_4 en el ELV para el sistema metano (1) – hidrocarburo (2) a 373 K; (Shim et al., 1962 y Kohn et al., 1977, 1966, 1967).	110
Figura 3.47. Fracción molar de CH_4 en el ELV para el sistema metano (1) – hidrocarburo (2) a 373 K; (Shim et al., 1962 y Kohn et al., 1977, 1966, 1967).	111



	Página
CAPÍTULO 4	
Figura 4.1. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 298.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).....	117
Figura 4.2. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 273.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).	117
Figura 4.3. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 258.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson (fase líquida: símbolos llenos, fase vapor: símbolos vacíos).	118
Figura 4.4. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 298.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).	118
Figura 4.5. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 273.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).	119
Figura 4.6. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 258.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).	119
Figura 4.7. Comparación para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) entre resultados experimentales (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos) y los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson (líneas continuas).	120
Figura 4.8. Comparación para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) entre resultados experimentales (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos) y los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong	120
Figura 4.9. Diferencia de la fracción molar del metano del sistema metano (1) – octano (2) a 298.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson ajustada en este trabajo, (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).	123



	Página
Figura 4.10. Diferencia de la fracción molar del metano en la fase líquida del sistema metano (1) – octano (2) a 273.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson ajustada en este trabajo.	123
Figura 4.11. Diferencia de la fracción molar del metano en la fase líquida del sistema metano (1) – octano (2) a 248.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson ajustada en este trabajo.	124
Figura 4.12. Diferencia de la fracción molar del metano del sistema metano (1) – octano (2) a 298.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong ajustada en este trabajo (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos)....	124
Figura 4.13. Diferencia de la fracción molar del metano en la fase líquida del sistema metano (1) – octano (2) a 273.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong ajustada en este trabajo.....	125
Figura 4.14. Diferencia de la fracción molar del metano en la fase líquida del sistema metano (1) – octano (2) a 248.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong ajustada en este trabajo.	125
Figura 4.15. Comparación para el sistema metano (1) – octano (2) entre resultados experimentales (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos) y los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson (líneas continuas).	126
Figura 4.16. Comparación para el sistema metano (1) – octano (2) entre resultados experimentales (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos) y los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (líneas continuas).	126
Figura 4.17. Fracción molar de la fase líquida de nitrógeno y metano en los sistemas binarios nitrógeno (1) – octano (2) y metano (1) – octano (2), respectivamente..	128
Figura 4.18. Volatilidad relativa de metano y nitrógeno en octano.	129
Figura 4.19. Fracción molar de nitrógeno en el ELV en el sistema binario nitrógeno (1) – octano (2) y en el sistema ternario nitrógeno (1) / hexano (2) + decano (3) (Uribe- Vargas, 2004; Uribe-Vargas y Trejo, 2004), empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson (fase líquida: símbolos llenos y línea continua, fase vapor: símbolos vacíos y línea discontinua)	133



	Página
Figura 4.20. Fracción molar de metano en el ELV en el sistema binario metano (1) – octano (2) y en el sistema ternario metano (1) / hexano (2) + decano (3) (Uribe-Vargas, 2004, Uribe-Vargas y Trejo, 2005), empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson (fase líquida: símbolos llenos y línea continua, fase vapor: símbolos vacíos y línea discontinua)	136
Figura 4.21. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno calculada por la ecuación de estado de Peng-Robinson para el sistema binario metano (1) – octano (2) y para el sistema ternario metano (1) / hexano (2) + decano (3) (Uribe-Vargas, 2004, Uribe-Vargas y Trejo, 2005), (Fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).....	137
Figura 4.22. Ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky, (1935), para el sistema metano – pentano, a 310.927 K.....	140
Figura 4.23. Constante de la Ley de Henry para el nitrógeno en alcanos, a 298.2 K.....	143
Figura 4.24. Constante de la Ley de Henry del nitrógeno en alcanos a diferentes temperaturas.....	143
Figura 4.25. Volumen molar parcial a dilución infinita para el nitrógeno en alcanos, a 298.2 K.....	144
Figura 4.26. Ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky del sistema nitrógeno – octano.....	146
Figura 4.27. Constante de la Ley de Henry para el nitrógeno en alcanos, a 298.2 K.....	148
Figura 4.28. Constante de la Ley de Henry para el metano en alcanos, a 298.2 K.....	151
Figura 4.29. Constante de la Ley de Henry del metano en alcanos a diferentes temperaturas.....	151
Figura 4.30. Volumen molar parcial a dilución infinita para el metano en alcanos, a 298 K...	152
Figura 4.31. Volumen molar parcial a dilución infinita para el metano en alcanos a diferentes temperaturas.	152
Figura 4.32. Parámetros de la ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky del sistema metano – octano.....	154
Figura 4.33. Constante de la Ley de Henry para el metano en alcanos, a 298.2 K.....	155
Figura 4.34. Volumen molar parcial a dilución infinita para el metano en alcanos, a 298 K...	156



LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 4.35. Ajuste lineal para la determinación de la entalpía de solución ΔH_s del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.....	158
Figura 4.36. Entalpía de solución del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.....	159
Figura 4.37. Ajuste lineal para la determinación de la entropía de solución ΔS_s del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.....	160
Figura 4.38. entropía de solución ΔS_s del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.....	161
Figura 4.39. Ajuste lineal para la determinación de la entalpía de solución ΔH_s del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de 258.15 a 298.15 K.....	163
Figura 4.40. Entalpía de solución ΔH_s del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.....	164
Figura 4.41. Ajuste lineal para la determinación de la entropía de solución ΔS_s del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de (258.15 a 298.15) K.....	164
Figura 4.42. Entropía de solución ΔS_s del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.	165
 APÉNDICE	
Figura A.1. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2)	176
Figura A.2. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2)	177
Figura A.3. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2)	178
Figura A.4. Arreglo experimental para calibración del transductor de presión y el manómetro de mercurio en forma de U.....	179
Figura A.5. Curva de calibración del transductor CD223 (IP-3)	182
Figura A.6. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el nitrógeno.....	178
Figura A.7. Curva de calibración del nitrógeno en el intervalo de (0.1077 a 5.5590) μmol ...	185



	Página
Figura A.8. Curva de calibración del nitrógeno en el 1er intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol	186
Figura A.9. Curva de calibración del nitrógeno en el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol	188
Figura A.10. Curva de calibración del nitrógeno en el 3er intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol	189
Figura A.11. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el metano.....	189
Figura A.12. Curva de calibración del metano en el intervalo de (0.1417 a 5.5678) μmol	191
Figura A.13. Curva de calibración del metano en el 1er intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol	192
Figura A.14. Curva de calibración del metano en el 2º intervalo de (0.882 a 5.568) μmol	194
Figura A.15. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el pentano.....	195
Figura A.16. Curva de calibración del pentano en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol	196
Figura A.17. Curva de calibración del pentano en el 1er intervalo de (0.09 a 0.43) μmol	197
Figura A.18. Curva de calibración del pentano en el 2º intervalo de (0.434 a 0.781) μmol ..	198
Figura A.19. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el octano.....	199
Figura A.20. Curva de calibración del octano en el intervalo de (0.05 a 0.51) μmol	200
Figura A.21. Curva de calibración del octano en el 1er intervalo de (0.05 a 0.25) μmol	202
Figura A.22. Curva de calibración del octano para el 2º intervalo de (0.25 a 0.51) μmol	203



ANTECEDENTES



ANTECEDENTES

La inyección de nitrógeno en los pozos de producción de petróleo es una tecnología que tiene como finalidad mantener la presión requerida en los campos petroleros y consecuentemente un nivel alto de producción. Por lo que el nitrógeno aparecerá eventualmente en el gas natural asociado que se produzca de los pozos en los que se aplica la citada tecnología, creando así nuevas demandas para la información termodinámica. De esto se deriva la necesidad de utilizar técnicas de separación aplicadas a la obtención del gas natural y del petróleo, por lo que se ha requerido obtener datos del equilibrio de fases de mezclas y sus propiedades termodinámicas. Desde el punto de vista teórico a partir de los datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) se obtienen parámetros de interacción, que se utilizan en los modelos de solución para la predicción del comportamiento experimental y también son de gran importancia en el diseño de equipos de separación.

Por lo que el principal enfoque de la presente tesis es contribuir al estudio de la solubilidad de los diferentes compuestos del gas natural en diversos disolventes, previo que el Laboratorio de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo, ha realizado para así encontrar el adecuado y llevar a cabo la separación selectiva del nitrógeno del gas natural. Aunque el nitrógeno es un gas inerte, éste se considera un contaminante en el momento en que sobrepasa las especificaciones de las diferentes normas emitidas por Organismos Nacionales o Internacionales –entre ellas la Norma Oficial Mexicana; NOM-001-SECRE-2003, Calidad del Gas Natural; que especifica que el gas natural debe contener como máximo 5 % volumen de nitrógeno en el gas.

GAS NATURAL

El gas natural es la porción de hidrocarburos que existe en los yacimientos, cuya fase es gaseosa o que se encuentra como solución en aceite; permaneciendo como gas a condiciones del nivel del mar o en solución con petróleo en depósitos naturales subterráneos y en las condiciones correspondientes a dichos depósitos (Douglas y Considine, 1987).

Los componentes presentes en el gas natural son (NOM-001-SECRE-2003):

- Componentes principales: metano (componente representativo), etano, propano, butanos, pentanos, más hidrocarburos pesados, nitrógeno y dióxido de carbono.
- Componentes secundarios: hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, helio.
- Trazas: ácido sulfhídrico, mercaptanos, azufre total.

Es importante mencionar que el gas natural debe estar libre de: agua, aceite, hidrocarburos líquidos, material sólido (polvos, goma, etc.)

El gas natural puede ser seco o húmedo:

- Gas natural seco: Gas con relativamente pocos hidrocarburos diferentes al metano. Es decir, no contiene hidrocarburos que se licuarán a temperatura y presión ambiente. Este gas no contiene vapor de agua.



ANTECEDENTES

- Gas natural húmedo: Gas predominantemente con metano, pero con una proporción relativamente alta de otros hidrocarburos. Muchos de estos hidrocarburos normalmente se separan como líquidos del gas natural, es decir, gas que contiene hidrocarburos licuables a temperatura y presión ambiente. Gas que contiene vapor de agua.

El gas natural también puede incluir en menor cantidad algunas sustancias, tales como ácido sulfhídrico, nitrógeno, dióxido de carbono, entre otros. Asimismo, cuando estas sustancias alcanzan valores por arriba de cierta norma, el gas es tratado a fin de reducir la concentración de esas sustancias. Cuando esto sucede el gas es denominado gas natural amargo. Por el contrario, cuando la cantidad de esas sustancias es mínima para su uso como combustible no corrosivo, éste gas es denominado gas natural dulce (NOM-001-SECRE-2003).

El gas natural se clasifica en tres categorías, basadas en el tipo de ocurrencia en el depósito en la siguiente forma (NOM-001-SECRE-2003):

- Gas no asociado, se define como gas natural libre, no en contacto con el petróleo en crudo del depósito.
- Gas asociado-mezclado: corresponde al volumen combinado del gas natural que se presenta en el depósito de crudo, ya sea como gas libre (asociado), o como gas en solución en el crudo (mezclado).
- Gas disuelto. En casi todos los casos, el petróleo de un depósito subterráneo contiene disueltas cantidades variables de gas, el cual sale de la solución y se expande a medida que la presión del depósito se reduce. Al escapar el gas del petróleo y expandirse, lleva a éste por el depósito hacia los pozos y ayuda a elevarlo a la superficie. Los depósitos en los cuales el petróleo es extraído por acción del gas disuelto que escapa del interior del petróleo y se expande se denominan depósitos de elevación por gas disuelto.

La composición del gas natural varía de localización a localización e incluso en un mismo campo, como se puede observar en la tabla 1.

Tabla 1. Concentración del Gas Natural

Componente	Formula	% mol [▲]	% mol [*]
metano	CH ₄	58.94	59.82
etano	C ₂ H ₆	12.83	19.50
propano	C ₃ H ₈	9.31	3.54
i-butano	C ₄ H ₁₀	0.99	0.60
butano	C ₄ H ₁₀	3.55	2.22
i-pentano	C ₅ H ₁₂	0.96	1.06
pentano	C ₅ H ₁₂	1.98	1.70
hexano (+)	C _n H _{2n+2}	1.61	0.67
nitrógeno	N ₂	0.70	4.51
dióxido de carbono	CO ₂	5.42	2.56
ácido sulfhídrico	H ₂ S	4.41	1.40
agua	H ₂ O	0.00	2.42

[▲] Concentración de la muestra de gas Ku-0415. Plataforma Ku-M. Formación MALOOB-BRECHA

^{*} Concentración de la muestra de gas Ku-0489. Plataforma Ku-M. Formación MALOOB-BRECHA



ANTECEDENTES

Como se mencionó anteriormente, las características del gas natural pueden variar; pero lo importante es que no rebasen las especificaciones de las normas. Por lo que en la tabla 2 se muestran las especificaciones de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2003 Calidad del Gas Natural.

Tabla 2. Características del gas natural (NOM-001-SECRE-2003)*

Propiedad	Unidades	Especificación			
		Mínimo	Máximo	Máximo Dic./2005	Máximo Dic./2007
Oxígeno	% Vol.	---	0.2		
Inertes:					
Nitrógeno (N₂)	% Vol.	---	5.0		
Dióxido de carbono (CO ₂)	% Vol.	---	3.0		
Total de inertes	% Vol.	---	5.0		
Contenido de licuables a partir del propano (C ₃ ⁺)	l/m ³	---	0.059	0.050	0.045
O bien, temperatura de rocío de hidrocarburos de (1 a 8000) kPa	K (°C)		271.15 (-2)		
Humedad (H ₂ O)	mg/m ³	---	112		
Poder calorífico superior	MJ/m ³	35.42	41.53		
Índice Wobbe ^a	MJ/m ³	45.8	50.6		
Ácido sulfhídrico (H ₂ S)	mg/m ³	---	6.1		
Azufre total (S)	mg/m ³	---	150.0		
Material sólido		---	Libre de polvos, gomas y cualquier sólido que pueda ocasionar problemas en los ductos y sus instalaciones. Así como en cantidades que provoquen deterioro en los materiales que normalmente se encuentran en dichas instalaciones y que afecten su utilización		
Líquidos		---	Libre de agua, aceite e hidrocarburos líquidos.		

* Condiciones base de presión (0.098 MPa) y temperatura (293.15 K). El factor de corrección de 1 metro cúbico de gas natural en condiciones estándar (298.15 K y 0.101 MPa) equivale a 1.05 metros cúbicos de gas en condiciones base.

Recientemente la empresa Fitch^b informó que le preocupa el gran endeudamiento de Petróleos Mexicanos (PEMEX) con base a la extracción de crudo en 2008 y su habilidad para reducirlo en

^a Índice Wobbe: Definido como el valor calorífico dividido por la raíz cuadrada de la gravedad específica. Se controla este índice para asegurar la combustión satisfactoria del gas en el quemador. Si no se cumple esta especificación, la cantidad de aire que se mezcla con el gas será la incorrecta.

^b Fitch: Firma Financiera Internacional que se encarga de calificar valores.



ANTECEDENTES

caso de que la reforma fiscal, actualmente en análisis en el Congreso, no se logre materializar (Rodríguez y Cardoso, 2005).

La deuda total de PEMEX al 31 de marzo del 2005, era de 515 mil 890 millones de pesos, un aumento de 212 por ciento con respecto al cierre de diciembre de 1999, cuando era de sólo 165 mil 424 millones de pesos. También las revisiones de reservas probadas fueron de 211 millones de barriles de petróleo crudo equivalente a la baja. En cuanto a la reserva probable, las revisiones disminuyeron a 390 millones de barriles de petróleo crudo equivalente y para la reserva posible descendieron a 66 millones de barriles de petróleo. Sin embargo, estos decrementos se concentraron en algunos campos como Kutz, Samaria, Oxiacaque y Abkatún. Estas disminuciones fueron identificadas al analizar el comportamiento de presión, producción y entrada de agua en estos campos (Rodríguez y Cardoso, 2005).

Con base en lo anterior, es que PEMEX ha proyectado que a partir de 2007 iniciará un programa de mantenimiento mediante la inyección de nitrógeno en los campos de Samaria y Oxiacaque.

OBTENCIÓN DE GAS NATURAL Y PETRÓLEO

La extracción de un yacimiento se relaciona con la recuperación de sus hidrocarburos (petróleo y/o gas natural), de tal forma que éstos puedan ser utilizados como energéticos o materias primas en la industria. Por la compleja naturaleza de la explotación de un yacimiento, la recuperación de hidrocarburos nunca es total; ni tampoco se realiza a través de una sola etapa. Se clasifican los depósitos de petróleo y gas de acuerdo con el tipo de fuerzas y energías naturales disponibles para extraer tales productos (Gerald et al., 1972).

Los pozos productores de petróleo se clasifican en:

- Fluyentes: Aquellos en los que el aceite surge del yacimiento al exterior por energía natural, que puede ser de empuje hidráulico o de gas.
- Producción artificial o bombeo. Son aquellos en los que se aplica un sistema de explotación cuando la presión no es suficiente para que el petróleo fluya hasta la superficie.

RECUPERACIÓN

Existen métodos para recobrar los hidrocarburos que se basan en el tipo de reserva de petróleo presente y las fuentes de energía disponibles dentro de dichas reservas. Estos métodos de recuperación se clasifican de la siguiente manera (PEMEX, 1988):

Recuperación primaria: Es la producción inicial de flujo de las reservas utilizando únicamente fuentes de energía natural disponibles para recuperar el petróleo o gas.

Recuperación secundaria: Se refiere a la inyección de agua o gas natural con el propósito de restituir la energía de desplazamiento de aceite en la formación productora. Esta energía se imparte en



ANTECEDENTES

forma mecánica o calorífica: la energía en forma mecánica se suministra al yacimiento cuando se inyectan a éste fluidos líquidos o gaseosos que desplazarán al aceite remanente en el yacimiento. Como energía se representa por el producto (PV) presión por volumen, que implica trabajo. La energía en forma calorífica se imparte cuando se inyecta a éste vapor de agua o cuando se desarrolla una combustión en el seno de la roca. Esta energía se aplica con el objeto de disminuir la viscosidad del aceite, por consiguiente aumenta la movilidad de éste.

Recuperación mejorada. Se define como la producción de aceite, mediante la inyección de fluidos que normalmente no están presentes en un yacimiento.

Recuperación terciaria. Este método trata del uso de métodos que proveen energía complementaria al depósito en adición con la inyección de algún fluido. Esta inyección incluye anhídrido carbónico (CO₂), solventes, polímeros, o métodos térmicos tales como de inyección de vapor, o de combustión *in situ*. También uno de los propósitos de ese método es mejorar la eficiencia del desplazamiento mediante una reducción de las fuerzas capilares, por lo que se utilizan solventes miscibles con el crudo y la obtención de baja tensión interfacial con soluciones de surfactantes o soluciones alcalinas. Para mejorar la eficiencia de barrido se puede reducir la viscosidad del crudo mediante calentamiento, aumentar la viscosidad del agua con polímeros hidrosolubles, o taponar los caminos preferenciales por ejemplo con espumas.

PRINCIPALES CAUSAS DE UTILIZAR EL NITRÓGENO EN LOS YACIMIENTOS

El proceso de inyección de nitrógeno se lleva a cabo en el complejo Cantarell^c desde mayo del 2000. El complejo comprende cuatro campos adyacentes, Akal, Nohoch, Chac y Kutz; de estos el campo Akal es por mucho el mayor, ya que contiene 92 % del volumen original y representa el 60 % de la producción nacional de petróleo. Cantarell constituye el yacimiento más grande del país y el sexto en importancia mundial. Representa una proporción sustancial de las reservas, producción y exportación de México. En el 2000 produjo un millón 250 mil barriles por día, esto representa 52 % de la producción de la región marina y 40% de la producción nacional. Por su contenido original el campo se clasifica como súper gigante, el volumen original es de 35 mil millones de barriles, de éste volumen se han producido 6,014.8 millones de barriles. El volumen producido equivale al 17% de la reserva del volumen original y los 12,123.50 de la reserva remanente equivalen al 32 %, de tal manera que se piensa obtener el 49% del volumen original (Méndez, 2002).

En 1990, se buscó mantener la presión de los yacimientos a través de la perforación de pozos. De acuerdo a los datos que se obtuvieron en el mes de junio de 1996, se observó que la presión del yacimiento pasó de un valor original de 270 a 123.7 kg/cm²; observándose que la productividad del yacimiento fue también descendiendo en un 25%; concluyéndose que era necesario mantener la presión de estos yacimientos para que la tasa de producción máxima final no se afectara (Méndez, 2002).

^c Cantarell: cubre un área de 134 km² en la Sonda de Campeche y se encuentra ubicado a 90 km de la Ciudad del Carmen; la profundidad del mar en que se ubica el yacimiento varía de 35 a 40 metros.



ANTECEDENTES

Por lo mencionado anteriormente, es necesario mantener la presión del yacimiento; sin embargo es fundamental conocer los principios y ventajas proporcionadas por la corrección de presión de los yacimientos (Léster, 1965).

1. El mantenimiento correctivo de presión permite una recuperación más rápida del petróleo drenable de un yacimiento.
2. Al mantener la viscosidad y la tensión superficial de los fluidos del yacimiento en valores bajos y al suministrar energía adicional para la expulsión de los fluidos de la roca de depósito, el mantenimiento de presión aumenta la recuperación total de petróleo.
3. Con el mantenimiento correctivo de presión los pozos pueden separarse más sin afectar adversamente la eficacia de recuperación, reduciendo así los costos de desarrollo.
4. Con el mantenimiento correctivo de presión, se puede prolongar el periodo de flujo natural de los pozos – en algunos campos se pueden evitar por completo el uso del bombeo mecánico – dando por resultado costos de producción más bajos.
5. El mantenimiento correctivo de presión constituye un medio de conservación del gas natural, que de otra manera se desperdiciaría almacenándolo en el yacimiento hasta que ha realizado su función de estimular la producción de aceite; después de lo cual se puede vender lucrativamente. También significa una fuente provechosa de gas húmedo para la recuperación de gasolina natural. En algunos casos las utilidades de la recuperación de gasolina natural son suficientes para pagar el costo total de la operación del proyecto de mantenimiento de presión.

Por lo anterior, se usó el método de recuperación secundaria (inyección de nitrógeno) para aumentar y mantener la presión en los depósitos de Cantarell; esto debido a las características del gas, ya que representa las mejores condiciones tanto técnicas como económicas para ser empleado en Cantarell en el pozo de Akal. Con el nitrógeno se puede alcanzar hasta un 60 % de recuperación en la extracción del petróleo. Las ventajas que presentó el inyectar nitrógeno fueron (Luna, 2003):

1. Disponibilidad ilimitada en el aire
2. Proceso rentable
3. Fluido inerte
4. Seguridad industrial: no corrosivo, no inflamable
5. Impacto ambiental: no contaminante

TRATAMIENTO DEL GAS NATURAL

El gas natural producido en los campos de petróleo y gas, viene acompañado de hidrocarburos líquidos, agua en estado líquido y en estado vapor y otros contaminantes, a unas condiciones de presión y temperatura normalmente altas; esto implica que antes de poder usar el gas como combustible se deba someter a procesos de tratamiento; cuyo objetivo es llevarlo a unas características estándar de concentración, presión y temperatura para hacer su uso eficiente y seguro (ver tabla 2).



ANTECEDENTES

Los procesos a que es sometido pueden variar, pero en general se establecen una serie de características que se deben controlar (Pérez, 1980):

El agua se debe remover del gas, porque su presencia puede ocasionar problemas de corrosión y taponamiento a tuberías por la formación de hidratos.

El poder calorífico del gas depende de su concentración, se debe controlar para buscar una combustión eficiente y evitar la presencia de hidrocarburos intermedios ($C_3 - C_4$) que son más valiosos si se comercializan aisladamente y su presencia en el gas puede hacer que se tenga una combustión incompleta.

Los gases CO_2 y H_2S son altamente perjudiciales. El CO_2 en presencia de agua líquida forma el ácido carbónico que puede inducir problemas de corrosión, además cuando el gas se somete a procesos criogénicos se solidifica. Por su parte el H_2S es altamente tóxico y en presencia de agua también origina problemas de corrosión y simultáneamente la fragilización del acero. El H_2S y el CO_2 se conocen como gases ácidos.

El control de la concentración del gas para que tenga un contenido mínimo de hidrocarburos intermedios, se hace a través de su poder calorífico, el índice de Wobbe y el punto de rocío. El índice de Wobbe es un parámetro importante cuando se deben mezclar gases o cuando se requiere intercambiabilidad, para que la combustión no se afecte al mezclar o intercambiar los gases involucrados no se deben tener diferencias mayores de un 10 % en su índice Wobbe. El punto de rocío es un indicativo del contenido de hidrocarburos intermedios, mientras más bajo sea éste a unas condiciones de presión dadas, menor será el contenido de ese tipo de hidrocarburos.

La presión y la temperatura de entrega del gas natural en el campo, son importantes para garantizar que el gas puede llegar sin problemas al punto de consumo; si la presión no es suficiente será necesario instalar sistemas de compresión, modificar el sistema de producción o reducir el volumen de entrega. La temperatura es importante para garantizar que no haya problemas de condensación o de formación de hidratos en la línea del gasoducto.

Como se mencionó anteriormente la tabla 2 muestra las principales características que se deben controlar en el gas y los valores típicos promedios que normalmente se establecen para cada una de ellas; estos valores pueden variar de una región a otra o de un país a otro.

Un esquema general de procesos de tratamiento del gas se muestra en el diagrama de la figura 1 (Pérez, 1980).

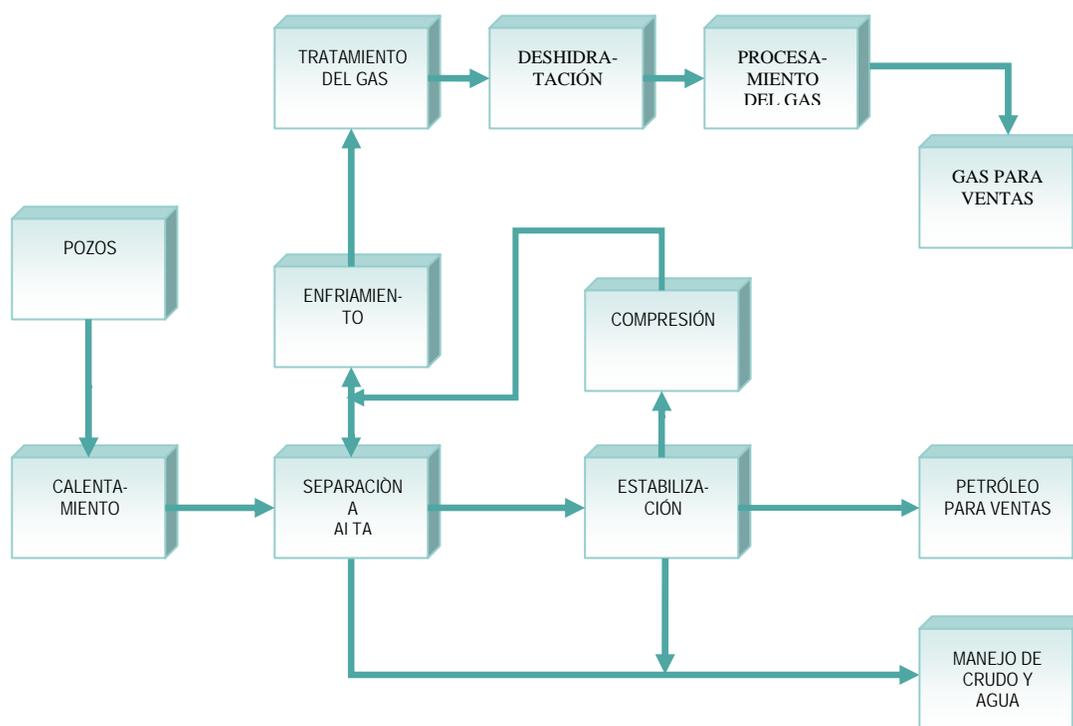


Figura 1. Tratamiento del Gas Natural (Pérez, 1980)

El gas llega a la cabeza de los pozos a unas condiciones de presión y temperatura altas y es necesario reducirle la presión. Al hacer esto el gas se enfría y puede ser necesario calentarlo para evitar problemas de condensación y formación de hidratos, el calentamiento se puede hacer con intercambiadores de calor.

En la separación a alta presión se separan el gas y el líquido (agua e hidrocarburos), los hidrocarburos líquidos pasan a un proceso de estabilización donde se terminan de remover los hidrocarburos que se evaporan al disminuir la presión; estos hidrocarburos gaseosos se comprimen y se mezclan con el gas separado en el proceso de separación a alta presión (Pérez, 1980).

El gas separado en el separador a alta presión y el gas obtenido en el proceso de estabilización, pueden estar calientes y requerirán enfriamientos para continuar el proceso. La alta temperatura del gas en este punto se puede deber a lo siguiente: al comprimir el gas, éste se calienta o porque el gas proveniente de los pozos no fue sometido a expansión y por tanto no se enfrió.

Después del enfriamiento si fue necesario, el gas pasa al proceso conocido unas veces como tratamiento y otras veces como endulzamiento; en éste el gas es liberado de los gases ácidos CO_2 y H_2S . Existen diferentes métodos de endulzamiento y el que se vaya a usar depende de factores como concentración del gas, contenido de CO_2 y H_2S , selectividad del proceso y niveles a los que se debe bajar el contenido de CO_2 . El proceso de tratamiento involucra la regeneración del disolvente usado en el proceso y la disposición final del H_2S como azufre (Pérez, 1980).



ANTECEDENTES

Después del endulzamiento, el gas debe salir con los niveles requeridos de CO_2 y H_2S ; aunque el contenido de agua es alto porque se encuentra en forma de vapor en el gas y no ha sido removida, por tanto el gas debe pasar a deshidratación debido a que muchos de los procesos de endulzamiento involucran agua.

En la deshidratación se remueve el agua que está en el gas en estado de vapor, ya que el agua que se encuentra en estado líquido se removió en la separación a alta presión. La deshidratación es necesaria para aplicarla cuando el contenido de agua en el gas es alto o cuando se prevé que se pueden presentar hidratos. El contenido de agua en un gas depende de la presión y la temperatura, puede ser tan alto como 500 o más libras por MPCN^d. Básicamente se tienen en aplicación dos métodos iniciales –deshidratación y desalinización– la aplicación de uno u otro depende del contenido inicial de agua, el volumen del gas y el contenido final de agua aceptable en el gas. En la deshidratación también está incluido el proceso de regeneración para el material utilizado para deshidratar (Pérez, 1980).

Después de la deshidratación, el gas puede ser sometido a un proceso conocido como fraccionamiento, en el cual se le remueven los componentes más pesados, básicamente del C_2 en adelante, con el fin de ajustar el gas a los requerimientos de calor específico, punto de rocío o índice de Wobbe. Este paso se aplica básicamente a los gases húmedos, asociados o gases provenientes de un yacimiento de condensado. En éste proceso se obtiene el etano que es un material muy valioso en las plantas petroquímicas, el propano y butano (LPG^e) y la gasolina natural. La fase gaseosa que sale de éste último paso es lo que se conoce como gas natural, en su concentración es básicamente metano, y está listo para ser llevado a los consumidores de gas. Como combustible su transporte se puede hacer en forma gaseosa a través de tuberías o en forma líquida en metaneros, en éste último caso el gas se debe someter a un proceso de licuefacción^f conocido como proceso criogénico (Pérez, 1980).

PROCESOS DE SEPARACIÓN DE NITRÓGENO DE GAS NATURAL

Como se ha mencionado anteriormente, la inyección del nitrógeno para la obtención de gas natural de los campos ha afectado la composición del gas natural, esto debido al aumento de la concentración de nitrógeno en el mismo; por lo que nuestro especial interés es continuar el estudio que inició Uribe-Vargas (2002) sobre la separación del nitrógeno de las corrientes de gas natural por medio de un disolvente físico. Con la finalidad de establecer claramente la contribución que se hará en este trabajo, es importante presentar como antecedente los diferentes procesos industriales que actualmente se utilizan para separar el nitrógeno del gas natural:

- a. **Proceso criogénico:** Los procesos criogénicos son típicamente usados para tratar el gas que contiene más del 10% de nitrógeno, una de sus principales ventajas es que no afecta el aporte energético; pero la necesidad del pretratamiento es una desventaja importante, debido a que se

^d MPCN: Miles de pies cúbicos normales

^e LPG: por sus siglas en inglés Liquid Petroleum Gas

^f Licuefacción: Es el proceso de convertir GN a estado líquido (-161°C y 1 atm), reduciendo el volumen unas 600 veces para que pueda ser transportado.



necesitan grandes inversiones para utilizarlos –éstos pretratamientos generalmente consisten en utilizar aminas que remueven al dióxido de carbono seguido por la deshidratación con glicol para quitar la mayoría de vapor de agua–. A su vez existen otras desventajas, entre las que destacan atención de operación en todo el proceso y flujos grandes para justificar los pasos múltiples de procesamiento, lo que produce metano a baja presión y, por lo cual, se requiere recompresión de metano donde el oxígeno se presenta, y esto provoca que para su destrucción se requiera un sistema de reacción catalítica (Mitariten, 2002).

- b. **Separación por membranas:** sus ventajas principales es que trabaja sin adición de químicos, bajo costo energético, condiciones de proceso fáciles, permite adsorber nitrógeno previamente para ser removido por el lecho adsorbente. También presenta desventajas como obstrucción de las membranas, aumento de presión, volúmenes pequeños de producción, no soporta puntos de ebullición altos y el costo depende de la cantidad de contaminación y del flujo (www.lennntech.com/español/Tecnologia-de-membrana.htm).
- c. **Adsorción por balance de presión:** éste método permite dar un mejor tratamiento a los materiales sensibles al calor, sin embargo en el proceso se necesita una columna de baja presión, la cual tiene un impacto importante en el costo del proceso. El metano y otros hidrocarburos son adsorbidos en tamices moleculares, obteniendo una corriente de gas rica en nitrógeno. El proceso es más competitivo, por lo tanto, las corrientes de alimentación pueden contener una alta concentración de nitrógeno. El capital y los costos de operación de ese sistema son relativamente altos. En general, este proceso se emplea para flujos de gas medios, i.e. 10 MMscfd de gas con concentraciones de nitrógeno relativamente altas.
- d. **Separación con disolvente físico:** éste proceso consiste en una columna de absorción que se alimenta con la corriente de gas natural y nitrógeno, en la cual se pone en contacto con una corriente con el disolvente; entre los que destacan hidrocarburos, obteniéndose así una corriente de nitrógeno en el domo y por el fondo la corriente de gas natural con hidrocarburos que son posteriormente alimentados a una columna de separación. Finalmente se obtiene una corriente rica en gas natural por el domo y una corriente de disolvente en el fondo (Uribe-Vargas, 2002).

Con la finalidad de contribuir al estudio de la solubilidad del nitrógeno y metano en diferentes disolventes físicos, se ha observado que el proceso de separación con disolvente físico se puede aplicar a altos volúmenes de gas natural, ya que como se sabe las petroquímicas obtienen grandes cantidades de producción. Los procesos de separación de nitrógeno del gas natural que se mencionaron anteriormente, no se puede aplicar a grandes volúmenes de producción de gas natural, ya que son procesos que tienen un gran impacto en la economía del proceso. Una desventaja es que remueve al componente principal, metano, al de menor importancia, nitrógeno, en vez de que sea inverso.



INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

El petróleo es un recurso natural no renovable del cual el hombre ha obtenido un enorme provecho. México cuenta con una enorme riqueza petrolífera, y el 95 % de energía disponible proviene de este recurso. Sin embargo, en base a estudios recientes se sabe que este recurso se está agotando, por lo que es necesario explotar al máximo los yacimientos que lo contienen y a su vez obtenerlo con un alto grado de pureza y eficiencia.

Aunque actualmente el petróleo constituye la principal fuente de energía primaria, el gas natural está adquiriendo gran importancia en el consumo mundial de energía, pues su utilización forma parte del desarrollo de nuevas tecnologías que son clave para la realización de proyectos de ahorro de energía. Asimismo, este combustible fósil en comparación con el carbón y el petróleo, responde a la reducción de nivel de óxido de nitrógeno generado por estos combustibles, y cumple con los programas de sustitución ambiental por fuentes energéticas limpias.

Además, se sabe que en la producción primaria del petróleo se obtiene aproximadamente el 20 % del total de los yacimientos, por lo que se ha necesitado desarrollar diferentes tecnologías para la recuperación secundaria de la cantidad restante de petróleo y gas natural en los pozos. Entre ellas se destaca la inyección de nitrógeno, que tiene como objetivos incrementar las reservas significativamente a un bajo costo y producir las reservas más rápidamente que el agotamiento natural.

Esta tecnología ocasiona que a medida que se incrementa el tiempo de aplicación en los yacimientos, la concentración de nitrógeno en las corrientes de gas natural aumente, por lo que se visualiza la necesidad de disponer de una nueva tecnología que permita remover este componente, y así cumplir con las especificaciones dadas por las normas correspondientes al gas natural.

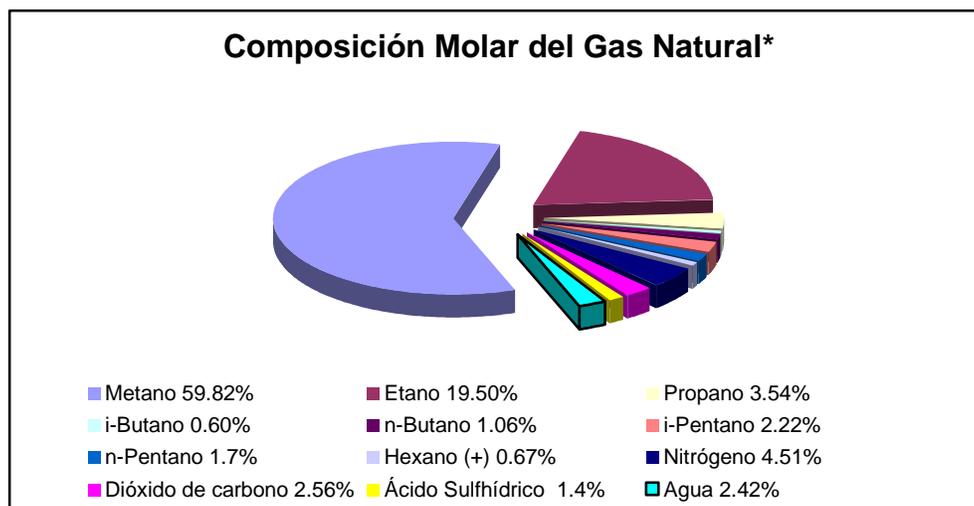
Como parte fundamental de cualquier nueva tecnología, lo es sin duda el estudio fenomenológico de sus componentes, por ello, el grupo de trabajo del Laboratorio de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo ha desarrollado un proyecto de investigación en el cual se diseñó y construyó un dispositivo experimental que permite determinar los datos termodinámicos de los sistemas estudiados adquiriendo las propiedades intensivas P , T , x , y . Este equipo se probó realizando estudios de equilibrio líquido/vapor de un sistema de referencia binario metano/*n*-hexano, – a 338.7 K en un intervalo de (0.3 a 10.3) MPa comparándolo con datos de la literatura para corroborar el buen funcionamiento del equipo adquiriendo una desviación estándar que oscila entre 0.0208 y 0.132 en fracción molar –.

Así entonces, este proyecto le dará continuidad a dicho trabajo, con el cual se pretende corroborar la aplicación del principio de Brønsted a los sistemas ternarios nitrógeno/*n*-hexano+*n*-decano y metano/*n*-hexano+*n*-decano con los datos experimentales de los sistemas binarios nitrógeno/*n*-octano y metano/*n*-octano, respectivamente, asimismo ayudará a determinar la selectividad de diferentes disolventes para la separación del nitrógeno en corrientes de gas natural. Es importante mencionar que este estudio se realizó a nivel laboratorio, para lo cual se empleará nitrógeno, pentano, octano y metano puros. Este último representando al gas natural, debido a que el metano



INTRODUCCIÓN

se encuentra en mayor concentración en el mismo gas. La concentración del gas natural varía de localización a localización e incluso, en un mismo campo. Un ejemplo de la concentración del gas natural es la siguiente:



*Concentración de la muestra de gas Ku-0489. Plataforma Ku-M. Formación MALOOB-BRECHA

La técnica experimental que se utilizará para estudiar el equilibrio líquido/vapor es el Método de Muestras Directas o Analíticas (DSMs por sus siglas en inglés), considerando que las condiciones de equilibrio se efectuarán en una celda estática a volumen constante (CVSC). Es decir la celda de equilibrio se alimenta del sistema en estudio, en la cual como dice su nombre se lleva a cabo el equilibrio líquido/vapor, entonces se hace un muestreo en línea de las fases líquida y vapor y se preparan para ser inyectadas al cromatógrafo de gases; donde se determina la concentración de las muestras mediante una curva de calibración previa.



OBJETIVOS



OBJETIVOS

- ◆ Estudiar experimentalmente el equilibrio líquido/vapor de los sistemas binarios metano/pentano en un intervalo de presión de (0.418 a 15.536) MPa a una temperatura de 310.927 K y los sistemas binarios nitrógeno/octano y metano/octano en un intervalo de presión de (0.6 a 21.1) MPa a tres diferentes temperaturas (258, 273 y 298) K, para así obtener resultados P-T-x-y.
- ◆ Aplicar una ecuación de estado para reproducir e interpolar el comportamiento fenomenológico de los sistemas estudiados experimentalmente.
- ◆ Aplicar el Principio de Congruencia de Brönsted al sistema formado por nitrógeno más una mezcla equimolar de hexano y decano y del sistema metano en la misma mezcla para reproducir los datos del sistema nitrógeno – octano y metano – octano, respectivamente.



CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO



CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1. Equilibrio líquido/vapor: solubilidad

1.1.1. Equilibrio

Para fundamentar lo que se realizará en este trabajo, el marco teórico tratará algunos temas o conceptos que involucran el equilibrio de fases. Como primer paso se tratará el concepto de la termodinámica, que es fundamental en la realización de esta tesis.

La termodinámica se ocupa de los cambios finitos en el estado de equilibrio de un sistema o de la variación de un estado de equilibrio sujeto a determinadas condiciones. Un cambio en el estado de equilibrio de un sistema se llama proceso, el cual se divide en dos partes: el sistema y sus alrededores. El primero es donde se lleva a cabo el proceso y el segundo es todo aquello con lo que interactúa el sistema (Prausnitz et al., 2000).

Los procesos pueden ser reversibles, los cuales son cuando la dirección del sistema puede invertirse en cualquier punto por un cambio infinitesimal en las condiciones externas (Smith et al., 1998) o también puede ser cuando el sistema se mantiene en un estado de equilibrio virtual durante todo el proceso (Prausnitz et al., 2000); e irreversibles cuando una vez que se inicia el proceso ningún cambio infinitesimal en las condiciones externas podrá revertir su dirección (Smith et al., 1998).

El estado termodinámico de un sistema se define por tres propiedades macroscópicas observables o variables de estado, las cuales son la concentración, presión y temperatura. Estas propiedades termodinámicas sirven para definir completamente un sistema. Las propiedades observables no varían con el tiempo, es decir, el equilibrio es una condición estática. Lo cual conlleva al equilibrio termodinámico, que éste a su vez se conforma de tres tipos de equilibrio que existen simultáneamente, el equilibrio térmico –la temperatura es la misma a través de todo el sistema–; el equilibrio químico –la concentración no varía con el tiempo–; y el equilibrio mecánico –implica una uniformidad de presión–. La variación de cualquier propiedad debida a una variación en el estado termodinámico depende únicamente de los estados inicial y final del sistema, y no del camino seguido en el transcurso del cambio (Glasstone, 1946).

Sin embargo, a nivel microscópico las condiciones no son estáticas. Las moléculas que corresponden a una fase en un instante dado, no son las mismas moléculas en esa fase un tiempo después. Las moléculas con velocidades suficientemente elevadas que están cerca del límite entre las fases, superan las fuerzas de la superficie y pasan a la otra fase; a pesar de ello la velocidad promedio de paso de moléculas es la misma en ambas direcciones y, por consiguiente, no hay transferencia neta de materia entre las fases (Smith et al., 1998).



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

También es importante tener en cuenta que los sistemas se pueden clasificar en sistemas homogéneos y sistemas heterogéneos; y estos a su vez se dividen en cerrados y abiertos (Prausnitz et al., 2000).

En los sistemas homogéneos todas las propiedades tienen un valor uniforme, por ejemplo; la densidad es igual en un punto que en otro del mismo. Una fase es un sistema homogéneo.

Un sistema cerrado homogéneo es cuando la frontera del mismo no permite el transporte de materia entre el sistema y el medio, aunque sí puede presentar intercambio de energía. Entonces, en un sistema cerrado en el que no se produzca reacción química, la cantidad de sustancia de cada componente es constante. Lo que se puede representar como:

$$dn_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad 1.1$$

donde n es la cantidad de sustancia del componente i y m es el número de componentes presentes.

Como se mencionó en el párrafo anterior el sistema cerrado homogéneo puede interactuar con sus alrededores en forma de transferencia de calor y trabajo, entonces se puede definir con la combinación del primer y del segundo principio de la termodinámica⁹, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$dU \leq TdS - P dV \quad 1.2$$

donde dU , dS , dV corresponden al cambio de energía interna, de entropía y de volumen respectivamente; T temperatura del sistema; y P la presión del sistema.

Es importante mencionar que las propiedades U , S y V , son funciones de estado, cuyo valor en un determinado estado es independiente de la historia previa del sistema. La desigualdad de la ecuación (1.2) se refiere a un proceso irreversible y la igualdad a un proceso reversible.

Es importante conocer el concepto del sistema monofásico en un estado de equilibrio interno, el cual es homogéneo; incluso cuando tiene lugar un proceso irreversible como consecuencia de una interacción con los alrededores.

⁹ Primera Ley de la Termodinámica: Aunque la energía tome muchas formas, la cantidad total de energía es constante y cuando la energía desaparece en una forma, aparece simultáneamente en otras formas (Smith et al., 1998).

$$\Delta U' + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

Segunda Ley de la Termodinámica: Afirma que cualquier proceso avanza en un dirección tal que el cambio de entropía total asociado con él es positivo, donde el valor límite cero lo alcanza sólo un proceso reversible (Smith et al., 1998).

$$\Delta S_{total} \geq 0$$



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Para igualar la ecuación 1.2 se necesita que el sistema interactúe con los alrededores reversiblemente – transferencia reversible de calor y desplazamiento reversible de la interfase –, obteniéndose:

$$dU = TdS - PdV \quad 1.3$$

donde T es la temperatura, P es la presión, el calor absorbido por el sistema se representa por $TdS = \delta Q_{rev}$ y el trabajo realizado por el sistema por medio de $PdV = \delta W_{rev}$.

También existen sistemas homogéneos abiertos, los cuales pueden intercambiar materia y energía con sus alrededores. Los sistemas abiertos dependen de U , S , V y de n_i , lo que se escribe:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad 1.4$$

La derivada total es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad 1.5$$

donde n_j : cantidades de sustancia excepto la del componente i .

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = -P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \equiv \mu_i$$

siendo μ_i el potencial químico que es una magnitud intensiva que depende de la temperatura, la presión y la concentración del sistema.

Por lo tanto, el sistema abierto homogéneo queda descrito por la siguiente ecuación:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad 1.6$$

Un sistema cerrado heterogéneo se compone de dos o más fases, cada una de las cuales se considera como un sistema abierto dentro del sistema cerrado global. El sistema heterogéneo se encuentra en equilibrio con respecto a los tres procesos: transferencia de calor, desplazamiento de la interfase y transferencia de masa. Obteniendo así el equilibrio térmico y mecánico, es decir, la temperatura y la presión son uniformes en toda la masa, y el equilibrio químico, es decir, la transferencia de masa, es gobernada por el potencial químico μ_i , el cual debe tener un valor uniforme en todo el sistema heterogéneo en equilibrio. Quedando descrito el equilibrio por el siguiente conjunto de ecuaciones:



$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad 1.7$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad 1.8$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \\ &\vdots \end{aligned} \quad 1.9$$

$$\mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)}$$

donde π es el número de fases y m es el número de componentes.

El conjunto de ecuaciones anterior proporciona el criterio básico del equilibrio entre fases (Prausnitz et al., 2000).

1.1.2. Potencial químico

Si se considera un sistema cerrado que consiste en dos fases en equilibrio, dentro del cual cada una de las fases individuales es un sistema abierto libre para transferir masa al otro, el principal objetivo de la termodinámica de equilibrio de fases es describir cuantitativamente la distribución en el equilibrio de cada componente entre todas las fases presentes (Prausnitz et al., 2000).

Cabe mencionar que el valor absoluto del potencial químico no se puede calcular directamente, sino que se calculan los cambios del potencial químico que acompañan a cualquier cambio arbitrario de las variables independientes: temperatura, presión y concentración. Esto se debe a que las relaciones entre el potencial químico y las magnitudes físicamente medibles, son ecuaciones diferenciales; que al ser integradas proporcionan solamente diferencias. Por lo que la ecuación que rige la relación entre el potencial químico con la presión y la temperatura es:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad 1.10$$

donde s es la entropía molar y v es el volumen molar.

Integrando y despejando μ_i , a una temperatura T y presión P dadas, se tiene:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^r, P^r) - \int_{T^r}^T s_i dT + \int_{P^r}^P v_i dP \quad 1.11$$

donde r es el estado de referencia arbitrario.

Las dos integrales del segundo miembro de la ecuación 1.11 se calculan a partir de datos térmicos y volumétricos en el intervalo de temperaturas entre T^r y T , y de presiones entre P^r y P . Sin embargo, no se conoce el potencial químico $\mu_i(T^r, P^r)$. Por lo que el potencial químico a T y P sólo se pueden expresar con relación a su valor en estado de referencia arbitrario – también conocido como estado estándar – designado por T^r y P^r .



1.1.3. Fugacidad y actividad

La fugacidad es una función auxiliar del potencial químico, ya que se obtiene a partir de la necesidad de que éste último no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico.

G. N. Lewis simplificó la ecuación abstracta del equilibrio químico, considerando el potencial químico de un gas ideal puro y generalizó el resultado obtenido a todos los sistemas. A partir de la ecuación 1.11.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = v_i \quad 1.12$$

Sustituyendo la ecuación del gas ideal,

$$v_i = \frac{RT}{P} \quad 1.13$$

e integrando la presión

$$\mu_i - \hat{\mu}_i = RT \ln \frac{P}{P^o} \quad 1.14$$

Esta ecuación es para gases ideales puros. Por lo que Lewis definió la fugacidad (f), escribiendo el cambio isotérmico de cualquier componente de cualquier sistema: sólido, líquido y gas, puro o mezclado, ideal o no, como:

$$\mu_i - \hat{\mu}_i = RT \ln \frac{f_i}{\hat{f}_i} \quad 1.15$$

Cabe mencionar que $\hat{\mu}_i$ y \hat{f}_i son arbitrarios y no se pueden escoger independientemente, ya que cuando se define uno, el otro queda fijo.

Para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a la presión y para el componente i en una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial. Cuando se habla de sistemas a bajas presiones el comportamiento se considera gas ideal, por lo que la definición de fugacidad se completa con el límite:

$$\frac{f_i}{y_i P} \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad P \rightarrow 0 \quad 1.16$$

donde y_i es la fracción molar de i .

La actividad indica como es la sustancia en relación con su estado estándar, porque proporciona una medida de la diferencia entre el potencial químico de la sustancia en el estado de interés y el de su estado estándar. La temperatura es igual para ambos estados, sin embargo la presión y la concentración varían.

Para dos fases α y β , respectivamente, la ecuación 1.15 se transforma en:

$$\mu_i^\alpha - \hat{\mu}_i^\alpha = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{\hat{f}_i^\alpha} \quad 1.17$$

y



$$\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = RT \ln \frac{f_i^\beta}{\hat{f}_i^\beta} \quad 1.18$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.17 y 1.18 en la condición de equilibrio (1.9)

$$\mu_i^\alpha + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{\hat{f}_i^\alpha} = \mu_i^\beta + RT \ln \frac{f_i^\beta}{\hat{f}_i^\beta} \quad 1.19$$

Suponiendo que los estados estándar de las dos fases son el mismo, entonces:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad 1.20$$

Por lo que se tiene:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad 1.21$$

Las ecuaciones 1.19, 1.20 y 1.21 proporcionan una nueva forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad 1.22$$

Suponiendo que los estados estándar de las dos fases están a la misma temperatura pero no a la misma presión y concentración. Quedando:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = RT \ln \frac{\hat{f}_i^\alpha}{\hat{f}_i^\beta} \quad 1.23$$

Sustituyendo la ecuación 1.23 en la ecuación 1.19, se obtiene de nuevo a:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad 1.24$$

Por lo que se concluye que para cualquier especie i , las fugacidades deben ser iguales en todas las fases. Sin embargo, la condición de igualdad de las actividades debe ser aplicada cuando los estados estándar de todas las fases son lo mismo.

De aquí se parte que las ecuaciones fundamentales que describen el equilibrio son las ecuaciones 1.7, 1.8 y 1.22.

1.1.4. Equilibrio de fases a alta presión

El presente trabajo se realizó relativamente a altas presiones, por lo que se ve la necesidad de comprender todo lo relacionado con el tema.

El estudio del equilibrio líquido/vapor a altas presiones nace de la necesidad de que en diversos procesos químicos se trabaja a estas presiones, entre los que se encuentran las operaciones de separación (destilación, absorción), perforación de pozos de petróleo o de gas natural. Por lo que se requiere comprender las propiedades termodinámicas de los fluidos a altas presiones. Primero, se debe entender que el concepto de alta presión se denomina a cualquier presión suficientemente alta como para tener un efecto apreciable sobre las propiedades termodinámicas de todas las fases consideradas. La cual va a depender del sistema y de la temperatura a la que se encuentre.



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

El equilibrio de fases se debe expresar en función de los factores K para cálculos técnicos. La definición de K no tiene significado termodinámico pero ayuda a la ingeniería química a escribir los balances de materia. K queda definido por (Prausnitz et al., 2000):

$$K \equiv \frac{y}{x} \quad 1.25$$

donde y es la fracción molar en la fase vapor y x es fracción molar en la fase líquida.

Una forma de entender el comportamiento de fases a alta presión, es calcular e interpretar los diagramas de fase; ya que ayudan al diseño y la operación de muchos procesos en ingeniería química. Lo cual se basa en resolver la ecuación del equilibrio de fases, que para el equilibrio líquido/vapor se debe cumplir:

$$f_i^V = f_i^L \quad 1.26$$

para cada componente i en la mezcla.

La regla de las fases de Gibbs (ecuación 1.27) ayuda a interpretar los diagramas de fases.

$$F = 2 - \pi + m \quad 1.27$$

donde el número de grados de libertad (F) se relaciona con el número de componentes (m), y el número de fases (π).

Cabe mencionar que en el punto crítico gas-líquido, las propiedades físicas de las fases coexistentes se hacen idénticas. Por lo tanto, se imponen $\pi - 1$ condiciones restrictivas que reducen el número de grados de libertad dados por la ecuación 1.27.

La regla de las fases ayuda a construir e interpretar los diagramas de fases, al igual que impone restricciones definidas sobre las características geométricas que describen la existencia y coexistencia de un número fijo de fases. La tabla 1. 1 muestra la aplicación de la regla de las fases para diferentes tipos de sistemas (Prausnitz et al., 2000).

Tabla 1. 1. Restricciones geométricas que impone la regla de las fases sobre el equilibrio de fases.

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

Los sistemas estudiados en este trabajo son binarios, por lo que la restricción geométrica que da la regla de las fases es que el diagrama de fases líquido/vapor se representa en un diagrama bidimensional que contiene superficies.



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

La presión y la temperatura son las variables independientes más convenientes para la medida y el estudio del equilibrio de fases en sistemas fluidos. Los cambios en la presión y en la temperatura producen variaciones en el comportamiento de fases y para tener una descripción completa de un sistema de dos componentes se requiere un diagrama tridimensional en la presión, la temperatura y la concentración de cualquiera de las fases (combinación de dos variables de campo^h, P, T y una variable de densidad, la concentración), ya que los diagramas presión-temperatura-concentración ($P-T-z$) proporcionan las bases para el diseño de procesos de separación (destilación, extracción, etc.). En los sistemas de dos componentes, las regiones de dos, tres y cuatro fases en equilibrio se describen en el espacio $P-T-z$ por pares de superficies, tríos de líneas y puntos cuádruples, respectivamente. Los diagramas tridimensionales se utilizan junto con los diagramas bidimensionales correspondientes a cortes del diagrama tridimensional por planos de T o P constantes o por proyecciones de las líneas y puntos sobre el plano de coordenadas $P-T$, es decir, que las dos superficies que representan la coexistencia de dos fases se proyecten en una sola superficie, las tres líneas que representan las tres fases coexistentes se proyecten en una sola línea, etc. (Prausnitz et al., 2000).

Van Konynenburg y Scott demostraron que casi todos los tipos de equilibrio de fases de sistemas binarios se pueden predecir cualitativamente con la ecuación de Van der Waals y reglas de mezclado cuadráticas, clasificaron los diagramas de fases en seis tipos. La figura 1.1 muestra el comportamiento de fases en sistemas binarios en diagramas esquemáticos $P-T$ de la superficie $P-T-z$, para una mezcla de tipo I (Prausnitz et al., 2000).

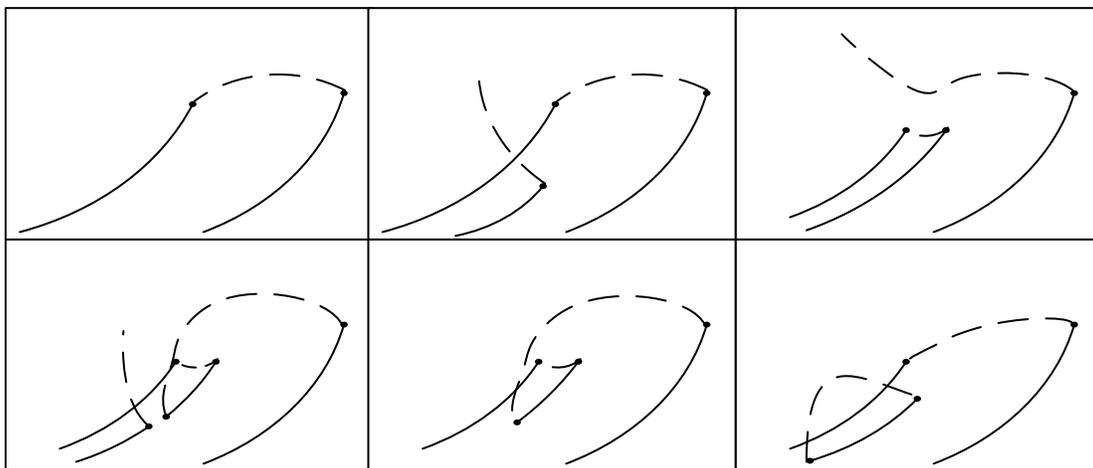


Figura 1.1. Tipos de comportamiento de fases en sistemas fluidos binarios. C: punto crítico líquido/vapor; L: líquido; V: vapor; LV: equilibrio líquido/vapor; LLV: equilibrio líquido/líquido/vapor; PCFS: punto crítico final superior; PCFI: punto crítico final inferior. Las curvas discontinuas: líneas críticas y líneas continuas: regiones heterogéneas

^h Variables de campo: son las que adoptan valores idénticos en cada fase del equilibrio (como P, T y μ_i).

Variables de densidad: tienen distintos valores en cada fase (como densidad, entropía y composición).



1. Diagramas de fases del tipo I (Prausnitz et al., 2000)

Para detallar más los diagramas de fases del tipo I, se muestra en la figura 1.2, donde:

- 1: Curva de coexistencia líquido/vapor del componente 1 puro,
- 2: Curva de coexistencia líquido/vapor del componente 2 puro,
- C_1 y C_2 : Puntos críticos líquido/vapor
- Línea discontinua: locus crítico; cada punto de esta línea es un punto crítico de una mezcla de concentración constante.

La línea crítica continua líquido/vapor y la ausencia de inmiscibilidad líquido/líquido se observa, en mezclas cuyos componentes son químicamente similares y/o tienen propiedades críticas parecidas. El locus crítico puede mostrar un mínimo o un máximo, siendo éste último una indicación de grandes desviaciones positivas de la ley de Raoult, y por tanto, de interacciones entre moléculas distintas relativamente débiles.

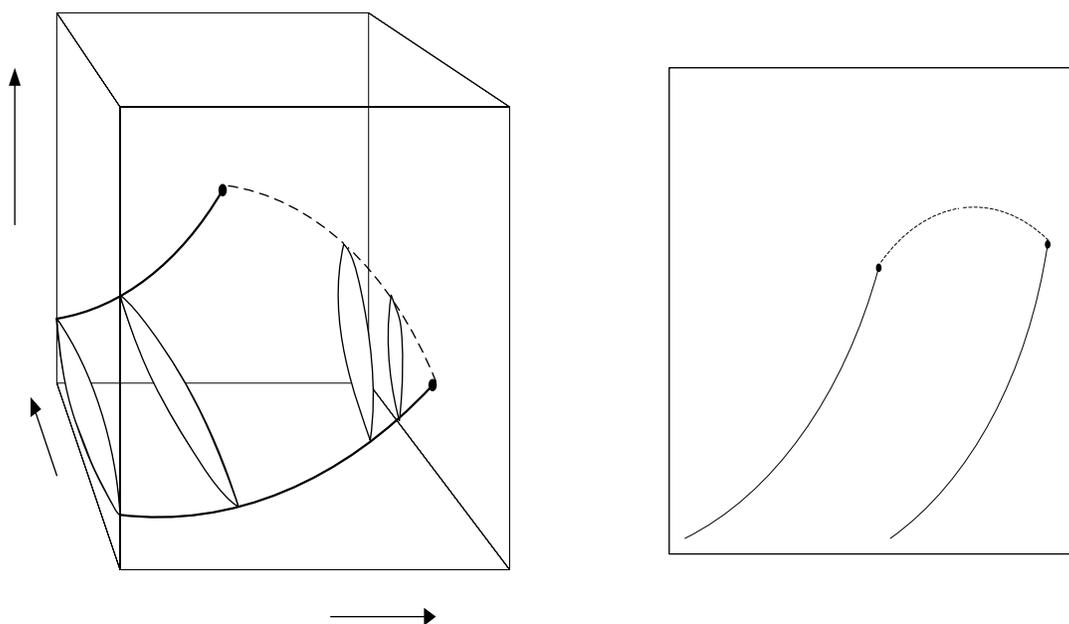


Figura 1.2. Superficie $P-T-z$ y su proyección $P-T$ que muestra el equilibrio líquido/vapor de una mezcla binaria simple (tipo I).

Este tipo de comportamiento se presenta cuando los fluidos de la mezcla binaria tienen similar naturaleza química, (por ejemplo metano – octano) o propiedades críticas de magnitud comparable (por ejemplo dióxido de carbono-propano)

2. Diagramas de fases del tipo II (Prausnitz et al., 2000)

Es similar al tipo I, excepto que a bajas temperaturas las mezclas líquidas de componentes 1 y 2 no son miscibles en todas las proporciones. En la figura 1.1. II se muestra un diagrama P-T, donde:



- Línea LLV: Curva de tres fases en la que una fase vapor se encuentra en equilibrio con dos fases líquidas, ésta puede en algunos casos aparecer por encima de la curva de presión de vapor del componente 1.
- Temperatura crítica final (TCF)ⁱ, es decir, donde las dos fases líquidas se confunden en una sola.
- Línea discontinua (1ra rama línea crítica): muestra como la presión del PCFS varía con la temperatura, la cual puede tener pendiente negativa, lo que indica que la temperatura crítica superior disminuye al aumentar la presión.
- Línea discontinua que inicia en C_2 (2da rama de línea crítica): tiene una pendiente inicial negativa pero no tiene que ser siempre así, la pendiente puede ser positiva al principio y hacerse negativa a altas presiones.

Este tipo de diagrama puede complicarse por la presencia de una línea azeotrópica. La característica esencial de este tipo es la línea crítica continua líquido/vapor que es distinta a la línea crítica líquido-líquido.

El sistema dióxido de carbono-octano es un ejemplo de mezclas binarias que exhiben este tipo de comportamiento de fases.

3. Diagramas de fases del tipo III (Prausnitz et al., 2000)

- Primera línea discontinua (1ra rama de línea crítica): Va desde el punto crítico líquido/vapor del componente más volátil C_1 , hasta el PCFS, donde la fase gaseosa y la fase líquida (más rica en el componente más volátil) tiene la misma concentración. Una de las características de éste tipo, es que el locus de las líneas críticas líquido-líquido se mueve hacia temperaturas altas y puede interferir con la curva crítica líquido/vapor. Es decir, que el locus crítico líquido/vapor no una necesariamente C_1 a C_2 .
- Segunda línea discontinua (2da rama de línea crítica): Comienza en C_2 con una pendiente positiva, indica la existencia del equilibrio gas-gas: dos fases en equilibrio a una temperatura superior a la temperatura crítica de cualquiera de los componentes puros.

La inmiscibilidad gas-gas se clasifica en dos clases:

- Primera clase: Donde la curva crítica se extiende directamente desde el punto crítico del componente menos volátil con una pendiente positiva, éste casi se da en sistemas que contienen helio, por ejemplo: helio-agua y helio-xenón.
- Segunda clase: Donde la línea crítica pasa primero por un mínimo de temperatura y después va hacia temperaturas y presiones más altas con una gran pendiente, por ejemplo: metano-amoniaco y agua-propano.

Este comportamiento puede observarse en sistemas binarios como dióxido de carbono-hexadecano, dióxido de carbono-2,5-hexanodiol y dióxido de carbono-agua.

ⁱ Puntos críticos finales son límites en donde dos de las tres fases coexistentes se hacen idénticas.



4. Diagramas de fases del tipo IV (Prausnitz et al., 2000)

- Línea crítica que comienza en C_2 termina en un PCFI, punto final de la línea de las tres fases LLV.
- Locus LLV tiene dos regiones:
 - i. Miscibilidad limitada en la fase líquida a bajas temperaturas que termina en el PCFS.
 - ii. Cuando aumenta la temperatura y la presión se encuentra una región de inmiscibilidad desde el PCFI hasta el PCFS.

Un ejemplo de sistemas pertenecientes del tipo IV es el binario dióxido de carbono-tridecano.

5. Diagramas de fases del tipo V (Prausnitz et al., 2000)

- Primera línea discontinua (1ra rama de línea crítica): va desde C_1 hasta el PCFS.
- Segunda línea discontinua (2da rama de línea crítica): empieza en C_2 y termina en PCFI.

Los líquidos son completamente miscibles por debajo del PCFI. Los diagramas de fase de los sistemas binarios etano-octadecano pertenecen a este tipo.

6. Diagramas de fases del tipo VI (Prausnitz et al., 2000)

- Primera línea discontinua (1ra rama de línea crítica): va desde C_1 hasta el C_2 .
- Segunda línea discontinua (2da rama de línea crítica): conecta PCFS con PCFI, esto es una consecuencia de los signos opuestos de las pendientes $(dT_{PCFI}/dP)_x$ y $(dT_{PCFS}/dP)_x$.

Las dos curvas críticas se unen en una presión crítica y a presiones superiores a ella, los dos líquidos son miscibles.

Un ejemplo de tipo VI es el sistema agua-2-butanol.

1.1.5. Ley de Henry

La ley de Henry (Prausnitz et al., 2000) describe que la solubilidad de un gas en un líquido suele ser proporcional a su presión parcial en la fase gaseosa, siempre que ésta presión parcial no sea demasiado alta. Lo cual se define por la ecuación

$$p_i = y_i P = kx_i \quad 1.28$$

donde k es la constante de Henry ($H_{1,2}$) la cual depende fuertemente de la temperatura y débilmente de la presión. La ecuación (1.28) es una aproximación cuando la solubilidad y la presión parcial del soluto son pequeñas –los límites de la presión parcial y la solubilidad varían de un



sistema a otro– y cuando la temperatura está muy por debajo de la temperatura crítica líquido/vapor del disolvente.

Cabe mencionar, que al comparar la ecuación 1.28 con la ecuación 1.22, la ley de Henry considera a la fase gaseosa ideal y sustituye la fugacidad por la presión parcial^j. Por lo que el significado termodinámico de k se puede establecer comparando la fugacidad del líquido expresada por la ley de Henry, obteniendo así una relación entre la constante de Henry con el coeficiente de actividad γ y la fugacidad en un estado estándar f_1^o , lo que queda establecido en la ecuación:

$$f_1^L = kx_1 = H_{1,2}x_1 = \gamma_1x_1f_1^o \quad 1. 29$$

entonces

$$k = H_{1,2} = \gamma_1f_1^o \quad 1. 30$$

donde γ es el coeficiente de actividad del soluto; f_1^o , la fugacidad del soluto en un estado estándar y los subíndices 1 y 2 corresponden al soluto y al disolvente respectivamente.

A una temperatura y presión dadas, la fugacidad en el estado estándar es una constante, y no depende de la fracción molar del soluto en la fase líquida.

No necesariamente se puede simplificar la ley de Henry considerando idealidad en la fase gaseosa, para la cual se consideró arriba que la fugacidad es igual a la presión parcial; para algunos sistemas bajo ciertas condiciones de presión se debe incluir el coeficiente de fugacidad ϕ . Obteniéndose entonces la ley de Henry para el soluto i :

$$f_1 = \phi_1y_1P = H_{1,2}x_1 \quad 1. 31$$

Como se ha mencionado anteriormente, la hipótesis de la ley de Henry; es que a temperatura constante la fugacidad del soluto i es proporcional a la fracción molar x_i , teniendo que la constante de Henry no es función de la concentración; pero depende de la temperatura, y en menor grado de la presión, es decir, que la dependencia con la presión se puede despreciar siempre que la presión no sea demasiado alta. Esto se mostrará en el capítulo 4, apartado 4.3.1. de este trabajo, donde se derivan los datos experimentales para así obtener la constante de Henry, y su efecto en los sistemas en estudio.

Debido a que en este trabajo se estudia el equilibrio líquido/vapor a altas presiones, no se puede despreciar el efecto que causa la presión sobre la solubilidad del gas en el líquido. Por lo que se considera también la dependencia de la constante de Henry con la presión. Esta dependencia queda descrita en la siguiente ecuación (Prausnitz et al., 2000):

$$\left(\frac{\partial \ln f_1^L}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_1}{RT} \quad 1. 32$$

donde \bar{v}_1 es el volumen molar parcial del soluto en la fase líquida.

^j Siempre y cuando se cumpla la ley de Lewis que dice que la fracción molar del gas en la fase vapor tienda a uno.

$$f_i = y_i f_{i,puro}$$



La definición termodinámica de la constante de Henry es:

$$H_{1,2} \equiv \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{f_1^L}{x_1} \quad (\text{a } T \text{ y } P \text{ constantes}) \quad 1.33$$

Sustituyendo la ecuación 1.32 en la ecuación 1.33 se tiene:

$$\left(\frac{\partial \ln \left(\frac{f_1^L}{x_1} \right)}{\partial P} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln H_{1,2}}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_1^\infty}{RT} \quad 1.34$$

donde \bar{v}_1^∞ : volumen molar parcial a dilución infinita del soluto en la fase líquida^k

Integrando la ecuación (1.34) y suponiendo que la fugacidad del soluto, a T y P constantes, es proporcional a x_1 , se obtiene:

$$\ln \frac{f_1}{x_1} = \ln H_{1,2}^{(P^r)} + \frac{\int_{P^r}^P \bar{v}_1^\infty dP}{RT} \quad 1.35$$

donde P^r : Presión de referencia arbitraria

$H_{1,2}^{(P^r)}$: Constante de Henry evaluada a P^r

Cuando $x_1 \rightarrow 0$, la presión total es la presión (de vapor) de saturación del disolvente P_2^S . Por lo que $P^r = P_2^S$.

Si la temperatura de la disolución está muy por debajo de la temperatura crítica del disolvente, se supone que \bar{v}_1^∞ es independiente de la presión. Obteniéndose la ecuación:

$$\ln \frac{f_1}{x_1} = \ln H_{1,2}^{(P_2^S)} + \frac{\bar{v}_1^\infty (P - P_2^S)}{RT} \quad 1.36$$

siendo 1 el soluto y 2 el disolvente.

A la ecuación 1.36 se le conoce como la ecuación de Krichevsky-Kasarnovsky (1935). Esta ecuación ayuda a representar la solubilidad de gases pocos solubles hasta presiones muy altas. También proporciona una representación excelente de los resultados experimentales a alta presión,

ya que se puede visualizar la función de una línea recta y al ajustar $\ln \frac{f_1}{x_1}$ en función de la presión

total –siempre y cuando, ésta sea mucho mayor que la presión del disolvente, ya que esta última se puede despreciar– se obtiene de la ordenada en el origen, el valor de la constante de Henry $H_{1,2}^{(P^r)}$ y de la pendiente el volumen molar parcial a dilución infinita \bar{v}_1^∞ del soluto en la fase líquida.

^k Cuando la solubilidad es $x_i \ll 1$, se establece que $\bar{v}_1^L = \bar{v}_1^\infty$



Para que sea válida la ecuación 1.36 se deben cumplir las siguientes hipótesis:

- El coeficiente de actividad del soluto no cambie apreciablemente en el intervalo de fracción molar del soluto (x_1) considerado, es decir, x_1 debe ser pequeño.
- La disolución líquida a dilución infinita debe ser incompresible, y es completamente válida a temperaturas que distan mucho de la temperatura crítica de la disolución.

Como se mencionó anteriormente la solubilidad del gas también es afectada por la temperatura y, por lo tanto, se muestra interés en los efectos que puede tener esta variable en la solubilidad (Prausnitz et al., 2000).

En muchos libros (Prausnitz et al., 2000), se ha establecido que la solubilidad de un gas disminuye cuando aumenta la temperatura, sin embargo, hay casos en que no se cumple esta afirmación, ya que a altas temperaturas la solubilidad aumenta. En este trabajo se observó que la solubilidad del nitrógeno en octano aumenta cuando aumenta la temperatura, el estudio se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de (258.15 a 298.15) K en un intervalo amplio de presión (0.101 a 20.265) MPa, este comportamiento también se puede visualizar en los diferentes artículos publicados por diferentes autores¹, posteriormente se tratará con más detalle en los capítulos 3 y 4 de este trabajo. Por lo que se puede decir que no se debe generalizar el efecto de la temperatura sobre la solubilidad.

Para conocer el efecto que tiene la temperatura sobre el equilibrio líquido/vapor, se puede utilizar el efecto de la temperatura, de la presión y la concentración en la fugacidad de cada componente en cada fase, para el sistema en estudio, ya que es difícil aislar el efecto de la presión, porque un cambio de presión suele ir acompañado de un cambio de temperatura o de concentración o de ambas. Para el componente i en un sistema de m componentes, la diferencial total del logaritmo de la fugacidad f_i puede expresarse como:

$$d \ln f_i = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \sum_{j=1}^{m-1} \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_k} dx_j \quad 1.37$$

$$k = 1, \dots, j-1, j+1, \dots, m-1$$

donde el primer coeficiente del segundo término de la ecuación 1.37 se puede relacionar con la entalpía molar parcial, el segundo con el volumen molar parcial, y el tercero se relaciona con la energía de Gibbs, y ésta a su vez es descrita mediante un modelo para la disolución o ecuación de estado.

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P,x} dT = -\frac{\bar{h}_i - h_i^+}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_P dT \rightarrow -\frac{\bar{h}_i - h_i^+}{RT} = \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial 1/T} \right)_P dT \quad 1.38$$

donde \bar{h}_i es la entalpía molar parcial de i ; y h_i^+ entalpía molar de i en estado de gas ideal a la misma temperatura.

¹ Las referencias bibliográficas se encuentran en la tabla 3.2 del capítulo 3.



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Para calcular f_i , se analizan los resultados experimentales de equilibrio de fases en función de la presión y la concentración, a lo largo de una isoterma (Prausnitz et al., 2000).

Se puede obtener de forma cualitativa el efecto de la temperatura sobre la solubilidad del gas, a partir del cambio de entalpía molar parcial (1.38). Es útil dividir éste cambio en dos partes:

$$\Delta \bar{h}_i = (h_i^L - h_i^G) + (\bar{h}_i^L - h_i^L) \quad 1.39$$

donde h_i^L es la entalpía del líquido puro, a la temperatura de la disolución.

El primer término en la ecuación 1.39 es la entalpía de condensación del soluto puro, y como la entalpía de un líquido es generalmente menor que la de un gas a la misma temperatura, es de esperar que esta magnitud sea negativa. El segundo término es la entalpía molar parcial de mezcla para el soluto líquido, si no hay solvatación entre soluto y disolvente, esta magnitud tiende a ser positiva, y la teoría de disoluciones regulares dice que cuanto más grande es la diferencia entre las densidades de energía de cohesión del soluto y del disolvente, más grande es la entalpía de mezcla. Si esta diferencia es muy grande, el segundo término de la ecuación (1.39) es el que prevalece; $\Delta \bar{h}_i$ es entonces positiva y la solubilidad aumenta cuando aumenta la temperatura, por ejemplo: el sistema nitrógeno – octano que como se mostrará más adelante donde la solubilidad del gas aumenta cuando aumenta la temperatura. Sin embargo, si la diferencia entre las densidades de energía de cohesión es pequeña, el primer término de la ecuación (1.39) es el que prevalece; $\Delta \bar{h}_i$ es entonces negativa, y la solubilidad disminuye cuando aumenta la temperatura, por ejemplo: el sistema metano – octano que se discutirá en el capítulo 4.

También una forma de conocer el efecto de la temperatura sobre la solubilidad es a partir del cambio de entropía. Considerando que el disolvente es prácticamente no volátil y la solubilidad suficientemente pequeña, de modo que el coeficiente de actividad del soluto es independiente de la fracción molar; con esto se puede demostrar que:

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial \ln T} \right)_{P,x} = \frac{\bar{s}_i - s_i^+}{R} \quad 1.40$$

donde \bar{s}_i es la entropía molar parcial de i ; y s_i^+ es la entropía molar de i en estado de gas ideal a la misma temperatura.

Se sabe que si el cambio de entropía molar parcial del soluto es positivo, la solubilidad aumenta cuando aumenta la temperatura, en caso contrario, decrece. Para entender mejor el significado del cambio de entropía, se puede dividir en dos partes:

$$\Delta \bar{s}_i = (s_i^L - s_i^G) + (\bar{s}_i^L - s_i^L) \quad 1.41$$

donde s_i^L es la entropía del líquido puro (hipotético), a la temperatura de disolución. El primer término del segundo miembro de la ecuación (1.41) es la entropía de condensación del gas puro, este término es negativo porque la entropía de un líquido es menor que la de un gas saturado a la misma temperatura. El segundo término es la entropía molar parcial de la disolución del soluto condensado, y suponiendo una entropía de mezcla ideal de los dos líquidos, se puede escribir:



$$\bar{s}_i^L - s_i^L = -R \ln x_i \quad 1.42$$

Como $x_i < 1$, el segundo miembro de la ecuación (1.41) es positivo y tanto mayor cuanto más pequeña sea la solubilidad. Se concluye que $\Delta \bar{s}_i$ debe ser positiva para todos los gases que tienen solubilidades pequeñas y negativa para los demás; éste resultado hace esperar que los gases poco solubles tengan coeficientes de temperatura positivos para su solubilidad, mientras que los gases más solubles tengan coeficientes de temperatura negativos. Esto se comprueba experimentalmente en este trabajo, ya que el cambio de entropía para ambos sistemas en estudio se obtuvieron negativos, aunque para el sistema metano – octano se obtuvo un valor mayor, lo que demuestra que es más soluble a mayor temperatura que el nitrógeno en el octano.

1.1.6. Equilibrio líquido/vapor a altas presiones a partir de Ecuaciones de Estado

Cuando una mezcla a temperatura T está en equilibrio con un vapor a alta presión, uno de los componentes puede estar en estado supercrítico, esto es, la mezcla contiene al menos un componente i cuya temperatura crítica es $T_{ci} < T$. Para este trabajo, los componentes que conforman el sistema junto con su temperatura crítica y presión crítica se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1. 2. Propiedades críticas líquido/vapor
(Ambrose y Walton, 1989)

Componente	T_{ci} / K	P_{ci} / MPa
nitrógeno	126.2	3.39
metano	190.4	4.60
pentano	469.7	3.37
octano	568.5	2.49

En la tabla 1. 2 se puede observar que el nitrógeno y el metano en este trabajo se encuentran arriba de sus condiciones críticas, ya que como se ha mencionado anteriormente la temperatura a la que se estudia el equilibrio líquido/vapor de los sistemas binarios es a temperaturas de (258.15 a 298.15) K en el intervalo presión de (0.101 a 21) MPa, observando así que los gases están a condiciones supercríticas, sin embargo los disolventes pentano y octano se encuentran a bajo de su temperatura crítica.

Para describir el equilibrio líquido/vapor a altas presiones, se pueden utilizar las funciones termodinámicas para la fase líquida: la constante de Henry, el coeficiente de actividad y el volumen molar parcial. Como se describe anteriormente en el apartado de solubilidad de un gas en un líquido, también se puede describir cuantitativamente utilizando el coeficiente de fugacidad aplicado a ambas fases (ecuación 1.22).

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad 1.22$$

Considerando una mezcla binaria a T y P en equilibrio líquido/vapor, se tiene que las ecuaciones que lo comprenden son (Prausnitz et al., 2000):



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

$$f_1^V = f_1^L \quad \text{ó} \quad \varphi_1^V y_1 = \varphi_1^L x_1 \quad 1.43$$

y

$$f_2^V = f_2^L \quad \text{ó} \quad \varphi_2^V y_2 = \varphi_2^L x_2 \quad 1.44$$

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

Para los procesos de separación basados en el equilibrio de fases inmiscibles es útil definir la cantidad:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad 1.45$$

donde K_i^m se denomina relación de equilibrio para el componente i , y es la razón de la fracción molar de i en la fase V a la fracción molar de i en la fase L en el equilibrio. En las operaciones de separación líquido/vapor, un índice de la separabilidad relativa de dos especies químicas i y j viene dado por la volatilidad relativaⁿ α_{ij} que se define como la relación de sus valores K (Henley y Seader, 1998).

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i / y_i}{x_j / y_j} = \frac{K_i}{K_j} \quad 1.46$$

Para calcular los coeficientes de fugacidad (φ_i) se puede utilizar una ecuación de estado. Éstas ayudan a representar los diferentes equilibrios de fases de sistemas multicomponentes en ingeniería química. Cabe mencionar que la misma ecuación de estado se utiliza para todas las fases involucradas en el equilibrio.

Para cada componente de la fase vapor y la fase líquida se tiene respectivamente (Prausnitz et al., 2000):

$$\ln \varphi_i^V = \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^V}{n_T RT} \quad 1.47$$

y

^m Como se menciona en el apartado 1.1.4. de éste capítulo, el equilibrio de fases se debe expresar en función para cálculos técnicos. La definición de K no tiene significado termodinámico pero ayuda a la ingeniería química a escribir los balances de materia.

ⁿ La volatilidad relativa α_{ij} es un factor de separación en función de las composiciones en un proceso de separación (King, 1988). El número de etapas teóricas que se requiere para separar dos especies depende de este factor. Cuanto mayor es el alejamiento de la volatilidad relativa con respecto del valor unidad, menor es el número de etapas de equilibrio que se requieren para un determinado grado de separación (Henley y Seader, 1998).



$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{RT} \int_{V^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^L}{n_T RT} \quad 1.48$$

donde n_i : cantidad de sustancia de i en la fase vapor y en la fase líquida, respectivamente; y n_T es la cantidad de sustancia total en la fase vapor y en la fase líquida, respectivamente.

Para poder realizar un cálculo adecuado, las ecuaciones de estado utilizadas tendrán que ser válidas en todo el intervalo de fracción molar x e y a la temperatura del sistema T , y para el intervalo de densidad entre 0 y $(n_T/V)^L$. Siendo ésta última condición necesaria a la ecuación 1.45 ya que se extienden desde el estado de gas ideal (volumen infinito) hasta la densidad del líquido saturado. Sin embargo, no todas las ecuaciones de estado que existen cumplen todos los requisitos; por lo que es recomendable conocerlas, y así utilizar la más adecuada a cada uno de los sistemas en estudio. El procedimiento más simple para utilizar las ecuaciones 1.47 y 1.48 es una ecuación de estado que reproduzca bien las propiedades para el fluido puro 1 y para el fluido puro 2, y suponer que la ecuación de estado se cumple para la mezcla de 1 y 2 por interpolación, así como para cualquier tipo de fase.

Ecuaciones de Estado

Como se menciono anteriormente para poder reproducir las propiedades de los fluidos se utilizan las ecuaciones de estado, siendo la primer ecuación de estado capaz de describir la separación de fases y el punto critico la de van der Waals (VdW), propuesta en 1873, (Smith et al., 1998).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad 1.49$$

término repulsivo
término atractivo

siendo v el volumen molar de la mezcla; y a, b constantes.

Los valores de a y b cuantifican las fuerzas de interacción entre moléculas y el volumen de las mismas (covolumen), respectivamente y son función de los parámetros del punto crítico: T_c y P_c .

Las ecuaciones tipo VdW pueden escribirse como la suma de un término atractivo y uno repulsivo, y básicamente, todas ellas mantienen el término repulsivo original de VdW, variando levemente la contribución atractiva y la forma de calcular los parámetros a y b .

Dos de las ecuaciones más ampliamente utilizadas en el equilibrio líquido/vapor derivadas de la ecuación de van der Waals son las ecuaciones de Peng-Robinson (ecuación 1.50) y Redlich y Kwong (ecuación 1.51) (Valderrama, 2003):



$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad 1.50$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad 1.51$$

Sin embargo, Soave introdujo en el cálculo del parámetro a una función de la temperatura reducida y del factor acéntrico, de modo de mejorar los ajustes de presiones de vapor de compuestos no-polares, dando lugar a la modificación de Soave de las ecuaciones de Redlich y Kwong y Peng-Robinson (Valderrama, 2003):

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T) \quad 1.52$$

Para la ecuación de Estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50), se tiene las ecuaciones siguientes para calcular el valor de los parámetros a y b

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad 1.53$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \beta(1 - \sqrt{T/T_c})\right]^2 \quad 1.54$$

donde β depende del factor acéntrico (w)

$$\beta = 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2 \quad 1.55$$

(sólo es válida para $0 \leq w \leq 0.5$)

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad 1.56$$

Y para la ecuación de estado de Redlich-Kwong se modificó quedando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad 1.57$$

$a(T)$ se obtiene a partir de la ecuación 1.52, sin embargo los parámetros si varían:

$$a(T_c) = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad 1.58$$

$$\alpha(T) = \left[1 + (0.480 + 1.574w - 0.17w^2)(1 - \sqrt{T/T_c})\right]^2 \quad 1.59$$

(sólo es válida para $0 \leq w \leq 0.5$)

La constante b está dada por

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad 1.60$$

Las ecuaciones de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50) y Soave-Redlich-Kwong (ecuación 1.57) son las ecuaciones de estado que tienen mayor utilización en la investigación, simulaciones y optimización para el cálculo del equilibrio líquido/vapor y termodinámica, así como en la industria;



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

especialmente en las refinerías y desarrollo de simuladores, por lo que en el desarrollo de este trabajo se utilizaron.

Los parámetros b y $a(T)$ de las ecuaciones de estado se aplican a sustancias puras, sin embargo, estas se pueden extrapolar a mezclas binarias por medio de la Teoría de un fluido, es decir, suponer que la ecuación de estado para la mezcla es la misma que para un fluido hipotético "puro" cuyas constantes características b y $a(T)$ dependen de la concentración. La teoría de un fluido supone que se puede generalizar para la mezcla, las ecuaciones de estado; es decir, supone que se cumple para las mezclas en ambas fases. Por lo que se muestran en la tabla 1. 3. diferentes reglas de mezclado donde se puede observar la dependencia de las constantes con la concentración (Solórzano-Zavala et al., 1996).

Tabla 1. 3. Reglas de mezclado (Solórzano-Zavala et al., 1996)

Modelo		
Van der Waals (1 fluido)	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	1. 61
Van der Waals (2 fluidos)	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	1. 62
	$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{1}{2} (1 - d_{ij})$	1. 63
Panagiotopoulos - Reid	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + x_i (k_{ij} - k_{ji})]$	1. 64
Margules tipo Stryjek-Vera	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji})$	1. 65
Van Laar tipo Stryjek-Vera	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right)$	1. 66
Sandoval Wilczek-Vera- Vera	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - \bar{k}_{ij} - x_i \Delta k_{ij} - x_j \Delta k_{ji} - l_{ij} (x_i - x_i^2 + x_j - x_j^2)]$	1. 67
	$\bar{k}_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2}$	1. 68
	$\Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij}$	
	$\Delta k_{ji} = k_{ji} - \bar{k}_{ij}$	1. 69
		1. 70
Mathias-Klotz- Prausnitz	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_i x_i \left[\sum_j x_j (a_i a_j)^{1/6} (k_{ij} - k_{ji})^{1/3} \right]^3$	1. 71
Huron-Vidal	$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_\infty^E}{L}$	1. 72
	$L = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}} \right)$	



Tabla 1.3. Continuación

Modelo		
Kurihara-Tochigi-Kojima	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} - \frac{b}{L} g_\infty^E$	1. 74
Wong-Sandler	$a = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{A_\infty^E}{L}$	1. 75
	$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{1}{RT} \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{LRT}}$	1. 76
	$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij})$	1. 77

donde x_i, x_j : fracción molar del componente i y j respectivamente; k_{ij} : parámetro de interacción binario ij ; k_{ji} : parámetro de interacción binario ji ; d_{ji} : parámetro de interacción binario ij ; L : constante de ecuación cúbica; Δk_{ji} : parámetro de interacción binario ij ; l_{ij} : parámetro de interacción binario ij ; g_∞^E : energía de Gibbs molar de exceso a presión infinita; A_∞^E Energía Helmutz molar de exceso a presión infinita.

Normalmente se considera al covolumen b como constante, y al término a como función de la temperatura a través de la ecuación 1.52. La función $\alpha(T)$ se ajusta a la curva de presión de vapor (Kleiman et al., 2002), mostrándose en la tabla 1. 4.

Tabla 1. 4. Expresiones para $\alpha(T)$ (Kleiman et al., 2002)

Modelo	$T < T_c$	$T < T_c$	
Soave	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$		1.78
	$m = 0.48508 + 1.55171w - 0.15613w^2$		1.79
Peng y Robinson	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$		1.80
	$m = 0.378893 + 1.4897153w - 0.17131848w^2 + 0.0196554w^3$		1.81
Mathias	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) - A(1 - T_r)(0.7 - T_r)$	1. 82	$\alpha = \exp \left[\left(\frac{c-1}{c} \right) (1 - T_r^c) \right]$
	$m = 0.48508 + 1.55191w - 0.15613w^2$	1. 83	$c = 1 + \frac{m}{2} + 0.34$
			1. 85



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Stryjek-Vera	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) - A(1 - T_r)(0.7 - T_r)$	1. 86	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$	1. 88
	$m = 0.378893 + 1.4897153 w$			
	$- 0.17131848 w^2 + 0.0196554 w^3$	1. 87		
Adachi y Lu	$\alpha = A10^{B(1-T_r)}$			1. 89
Soave	$\alpha = 1 + (1 - T_r) \left(A + \frac{B}{T_r} \right)$			1. 90

Tabla 1.4. Continuación

Modelo	T < Tc		T < Tc	
Melhem col.	$\ln \alpha = A(1 - T_r) + B(1 - \sqrt{T_r})^2$			
	1. 91			
Androulakis y col.	$\alpha = 1 + A(1 - T_r^{2/3}) + B(1 - T_r^{2/3})^2 + C(1 - T_r^{2/3})^3$	1. 92	$\alpha = e^{A(1 - T_r^{2/3})}$	1. 93
Mathias Copeman	$\alpha^{1/2} = 1 + A(1 - \sqrt{T_r}) + B(1 - \sqrt{T_r})^2 + C(1 - \sqrt{T_r})^3$	1. 94	$\alpha^{1/2} = 1 + A(1 - \sqrt{T_r})$	1. 95
Yu y Lu	$\log_{10} \alpha = (A + BT_r + CT_r^2)(1 - T_r)$	1. 96	$\log_{10} \alpha = (A + B + C)(1 - T_r)$	1. 98
	$\alpha^{1/2} = 1 + k(1 - \sqrt{T_r})$	1. 97		
Stryjek Vera	$k = m + \left[A + B(C - T_r)(1 - \sqrt{T_r}) \right]$	1. 99	$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$	1. 101
	$\left[(1 + \sqrt{T_r})(0.7 - T_r) \right]$			
	$m = 0.378893 + 1.4897153w$	1. 100		
	$- 0.17131848w^2 + 0.0196554w^3$			

Coefficiente de fugacidad

Como se vio en el punto anterior, para calcular los coeficientes de fugacidad se puede utilizar una ecuación de estado; éstas ayudan a representar los diferentes equilibrios de fases de sistemas multicomponentes en ingeniería química. Cabe mencionar que la misma ecuación de estado se utiliza para todas las fases involucradas en el equilibrio. Para cada componente de la fase vapor y la fase líquida se tiene las ecuaciones 1.47 y 1.48, respectivamente (Prausnitz et al., 2000).

Para este trabajo se calculó el coeficiente de fugacidad para la fase gaseosa, ya que como se mencionó en el apartado 1.1.5 de este capítulo, la Ley de Henry que describe la solubilidad de un gas en un líquido (Prausnitz et al., 2000) puede obtenerse por medio de esos coeficientes de fugacidad. La ecuación de estado de Peng-Robinson se utilizó para dicho efecto (ecuación 1.50). Desarrollando la ecuación 1.47 se tiene que:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(z - B) + (z - 1) \frac{B_i}{B} + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{\bar{A}_i}{A} \right) L \quad 1. 102$$

donde:



$$L = \frac{1}{\Delta} \ln \left[\frac{z + B(1 + \sqrt{2})}{z + B(1 - \sqrt{2})} \right] \quad 1.103$$

$$\Delta = \sqrt{u^2 - 4w} \quad 1.104$$

$$u = 2$$

$$w = -1$$

Considerando que las mezclas binarias de este trabajo siguen las reglas de mezclado propuesta por van der Waals (ecuación 1.61), se tiene (Bazúa, 1999):

$$a_i = \Omega_a \frac{(RT_{ci})^2}{p_{ci}} \alpha_i \quad 1.105$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \quad 1.106$$

donde $\Omega_a = 0.45724$

$$\Omega_b = 0.0778$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + \beta_i \left(1 - \sqrt{T/T_{ci}} \right) \right]^2 \quad 1.107$$

donde β depende del factor acéntrico (w)

$$\beta_i = 0.37464 + 1.54226w_i - 0.26992w_i^2 \quad 1.108$$

En términos de las cantidades adimensionales

$$A_i = \frac{a_i p}{(RT)^2} = \Omega_a \left(\frac{p}{p_{ci}} \right) \left(\frac{T_{ci}}{T} \right)^2 \alpha_i \quad 1.109$$

$$B_i = \frac{b_i p}{RT} = \Omega_b \left(\frac{p}{p_{ci}} \right) \left(\frac{T_{ci}}{T} \right) \quad 1.110$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \sum_{i=1}^{nc} x_i B_i \quad 1.111$$

Se tiene:

$$A_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \frac{p}{(RT)^2} = \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij}) \quad 1.112$$

$$A = \frac{ap}{(RT)^2} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j A_{ij} \quad 1.113$$

$$A' = T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right) \frac{p}{(RT)^2} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j A_{ij} \left(\frac{T}{\alpha_i} \frac{d\alpha_i}{dT} + \frac{T}{\alpha_j} \frac{d\alpha_j}{dT} \right) \quad 1.114$$

$$\bar{A}_i = \left(\frac{1}{N} \frac{\partial aN}{\partial N} \right) \frac{p}{(RT)^2} = 2 \sum_{j=1}^{nc} x_j A_{ij} \quad 1.115$$

Donde para encontrar el valor del factor de compresibilidad (z) se resuelve:



$$z^3 - [1 - (u-1)B]z^2 + [A - uB - uB^2 + wB^2]z - [AB - wB^2 + wB^3] = 0 \quad 1.116$$

1.2. Evaporación instantánea

El cálculo de la evaporación instantánea o también conocido como el cálculo de *flash isotérmico*, es cuando un líquido a una presión igual o mayor que su presión en el punto de burbuja se evapora instantáneamente o se evapora parcialmente cuando la presión se reduce por debajo de la presión del punto de burbuja; produciendo así un sistema que está formado por una fase líquida y una fase vapor en equilibrio (figura 1.3). La evaporación instantánea *PT* se refiere al cálculo de la concentración de cada una de las fases antes mencionadas a partir de T , P y concentración general conocidas. Es importante mencionar que éste obedece el teorema de Duhem que dice que dos variables independientes (T y P) se especifican para un sistema de concentración general fija, siempre y cuando las especies químicas sean no reactivas (Smith et al., 1998).

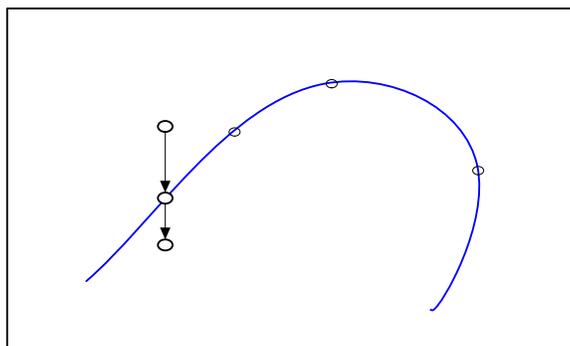


Figura 1.3. Diagrama presión – temperatura de una mezcla de concentración constante. LPB: línea de puntos de burbuja; LPR: líneas de puntos de rocío; C : punto crítico, $T_{máx}$: temperatura máxima, $P_{máx}$: presión máxima, z : concentración inicial, x^L : concentración en la fase líquida, x^V : concentración en la fase vapor.

Para llevar a cabo el cálculo se considera un sistema que contiene un mol de especie química no reaccionante con la concentración general formada por un conjunto de fracciones molares z_i , la cantidad de sustancia de líquido L con su fracción molar x_i y la cantidad de sustancia de vapor V con su fracción molar y_i . Por lo que se tiene las ecuaciones de balance:

$$L + V = 1 \quad 1.117$$

$$x_i L + y_i V = z_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad 1.118$$



Despejando L de la ecuación 1.117 y sustituyendo en la ecuación 1.118 se tiene:

$$x_i(1-V) + y_iV = z_i \quad 1.119$$

Existe una relación de equilibrio K_i , entre la fase vapor y la fase líquida para cada una de las especies químicas que se encuentran en el sistema, la cual se define por medio de la ecuación 1.46, ésta nos ayuda a conocer la tendencia de cada uno de los componentes a concentrarse en la fase vapor. Sustituyendo $x_i = y_i / K_i$ en la ecuación 1.119 y despejando y_i se tiene

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad 1.120$$

Y para x_i se tiene

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad 1.121$$

La suma de las fracciones molares debe ser uno.

$$\sum_i x_i = \sum_i y_i = 1 \quad 1.122$$

Igualando la sumatoria de la fracción molar para la fase vapor de la ecuación 1.122 a cero y sustituyendo en la ecuación 1.120, para todos los componentes del sistema se tiene la diferencia F_y :

$$F_y = \sum_i \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad 1.123$$

Realizando el mismo procedimiento para la fase líquida se tiene la diferencia F_x :

$$F_x = \sum_i \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad 1.124$$

La ecuación 1.123 o la ecuación 1.124 ayudan a corroborar el valor de V para la solución al problema de evaporación instantánea P , T , ya que éstas se deben igualar a cero. Sin embargo, se cuenta con el procedimiento de solución general que es la diferencia entre $F_y - F_x = F$ obteniéndose:

$$F = \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad 1.125$$

La derivada (ecuación 1.126) de la ecuación anterior representa una ventaja, ya que si se aplica el método de iteración de Newton-Raphson^o éste puede encontrar la solución a las ecuaciones para

^o Método Newton Raphson: procedimiento para la resolución numérica de ecuaciones algebraicas.

$$g(X) = f(X_o) + \left[\frac{df(X)}{dX} \right]_{X=X_o} (X - X_o)$$



que converja fácilmente, dado que dF/dV siempre es negativo, y la relación F contra V es monotónica.

$$\frac{dF}{dV} = -\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[1 + V(K_i - 1)]^2} \quad 1.126$$

Teniendo que la iteración enésima es:

$$F + \left(\frac{dF}{dV}\right)\Delta V = 0 \quad 1.127$$

donde $\Delta V \equiv V_{n+1} - V_n$

Cabe mencionar que para obtener K se tiene la ecuación:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad 1.128$$

donde $\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}}$

Se utilizó el simulador de procesos PROII versión 6.0, para llevar a cabo el cálculo de evaporación instantánea. Como primer caso se obtuvo el valor del parámetro de interacción binaria k_{ij} para cada una de las ecuaciones de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50) y de Soave-Redlich-Kwong (ecuación 1.57), a partir de los resultados experimentales que se obtuvieron en este trabajo. En la figura 1.4 se muestra el algoritmo que el simulador utiliza para realizar dicho cálculo.

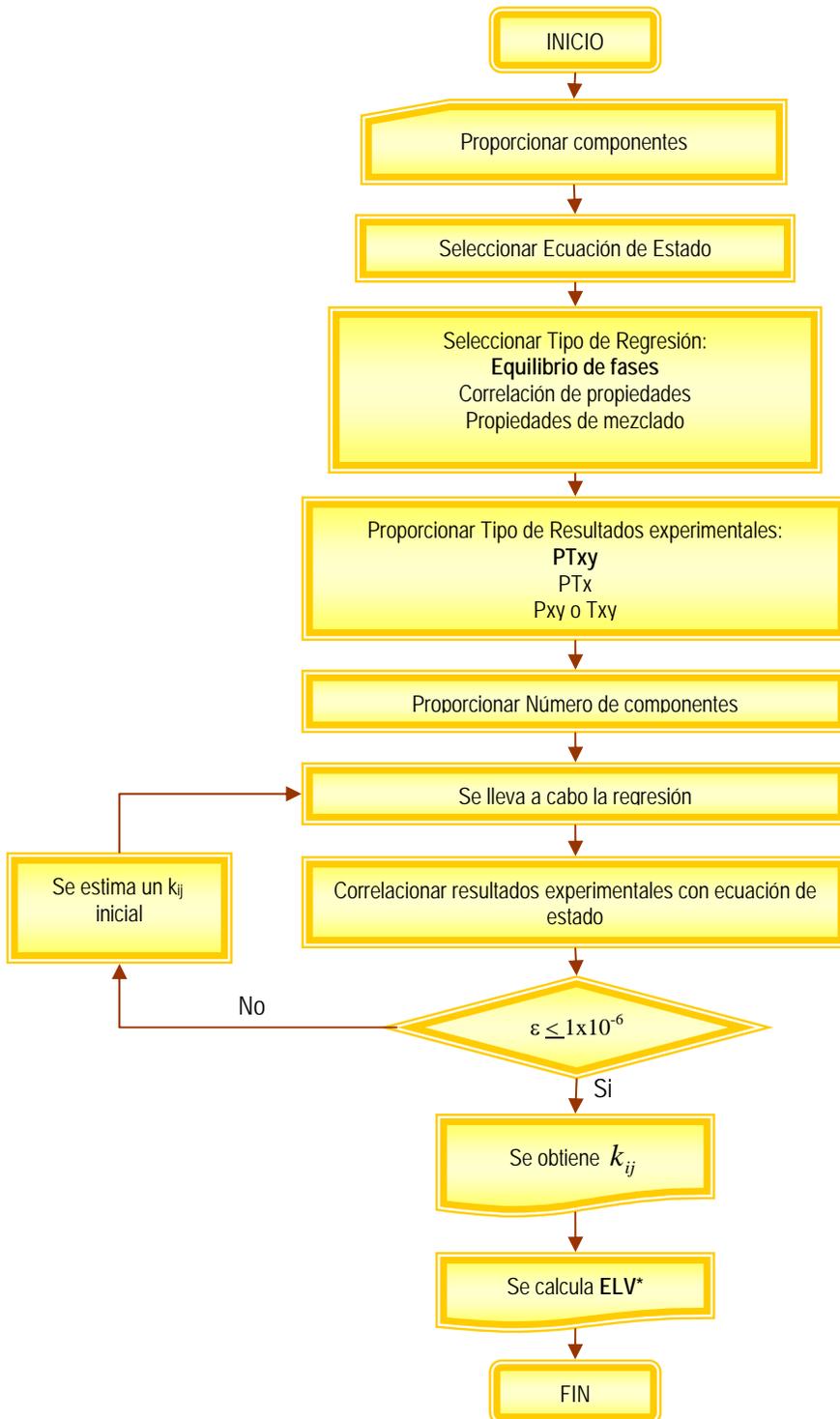


Figura 1.4. Algoritmo del Cálculo de k_{ij} a partir de resultados experimentales

*Continúa figura 1.5.

El algoritmo de cálculo del parámetro de interacción binaria k_{ij} que se muestra en la figura 1.4 consiste en proporcionar los componentes de los sistemas en estudio al simulador, así como la



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Ecuación de Estado, se selecciona el tipo de regresión, que para este trabajo se utilizó el equilibrio de fases, se almacenan los resultados experimentales $P-T-x-y$, y el simulador calcula el parámetro de interacción binaria k_{ij} por medio de la ecuación 1.129, el cual depende de la temperatura y de tres constantes.

$$k_{ij} = k_{ija} + \frac{k_{ijb}}{T} + \frac{k_{ijc}}{T^2} \quad 1.129$$

donde k_{ija} , k_{ijb} , k_{ijc} son constantes.

El método de regresión que utiliza el simulador es el método de regresión por distancias ortogonales^p el cual tiene como función objetivo la ecuación 1.130.

$$S = \sum_i \left[\sum_j \left(1 - \frac{y_{ijcalc}}{y_{ijexp}} \right)^2 + \left(1 - \frac{P_{icalc}}{P_{iexp}} \right)^2 \right]^2 \quad 1.130$$

Cabe mencionar que el simulador cuenta con las propiedades más importantes de cada uno de los componentes, como las propiedades críticas, los puntos de ebullición, los puntos de fusión, entre otras.

El diagrama de flujo (figura 1.5) muestra el algoritmo de cálculo de la evaporación instantánea P, T , que se utilizó en este trabajo, con la ayuda del simulador de procesos PROII. Como primer paso la información se almacena. Ya que no se conoce si el sistema a las condiciones T, P y concentración establecidas es una mezcla de líquido saturado y vapor saturado; y no totalmente líquido o totalmente vapor, se hacen los siguientes cálculos para establecer la naturaleza del sistema a las T y concentración general dadas.

Se realiza el cálculo del punto de rocío y el punto de burbuja. Para asegurar que el sistema se encuentra en equilibrio líquido/vapor, la presión se debe encontrar entre la $P_{rocío}$ a la T dada, y la $P_{burbuja}$ a la T dada, sin embargo, si la presión es menor que la presión del punto de rocío $P_{rocío}$ el sistema existe como un vapor sobrecalentado tomando en consideración que $y_i = z_i$ y si la presión es mayor que la presión del punto de burbuja $P_{burbuja}$ existe como un líquido subenfriado considerando que $x_i = z_i$.

Se continúa con el cálculo si la presión del sistema se encuentra entre las dos presiones. A continuación se estiman los valores de γ_i , $\hat{\phi}_i$ y V a partir de las $P_{rocío}$ y $P_{burbuja}$ calculadas anteriormente a la T dada. Se tiene en cuenta que para el punto de rocío $V = 1$, y se calculan los valores de $P_{rocío}$, $\gamma_{i,rocío}$, y $\hat{\phi}_{i,rocío}$; y para el punto de burbuja $V = 0$, y se calculan los valores de $P_{burbuja}$, $\gamma_{i,burbuja}$, $\hat{\phi}_{i,burbuja}$. Para obtener los valores de γ_i , $\hat{\phi}_i$ y V del sistema en equilibrio se realiza una interpolación entre $P_{rocío}$ y $P_{burbuja}$:

^p Método establecido por el NIST (National Institute of Standards and Technology)



$$\frac{\gamma_i - \gamma_{i,rocío}}{\gamma_{i,burbuja} - \gamma_{i,rocío}} = \frac{\hat{\phi}_i - \hat{\phi}_{i,rocío}}{\hat{\phi}_{i,burbuja} - \hat{\phi}_{i,rocío}} = \frac{P - P_{rocío}}{P_{burbuja} - P_{rocío}} \quad 1.131$$

y

$$\frac{V-1}{0-1} = \frac{P - P_{rocío}}{P_{burbuja} - P_{rocío}} \quad 0 \quad V = \frac{P_{burbuja} - P}{P_{burbuja} - P_{rocío}} \quad 1.132$$

Por medio de los valores iniciales de γ_i , $\hat{\phi}_i$, se calcula los valores iniciales de K_i con la ecuación 1.128. Se calculan los valores de P_i^{sat} y ϕ_i^{sat} a partir de los cálculos preliminares de $P_{rocío}$ y $P_{burbuja}$. Posteriormente se obtiene F y dF/dV por medio de las ecuaciones 1.125 y 1.126, para el método de Newton-Raphson (ecuación 1.127), con el cual se obtiene un valor de V que satisface la ecuación 1.117, teniendo en cuenta las estimaciones actuales de K_i . Los cálculos siguientes sirven para dar nuevas estimaciones de γ_i , Φ_i , volviendo a calcular el valor de K_i . Esto se continúa hasta que no haya una diferencia mayor entre los nuevos valores y los calculados anteriormente. Establecido los valores de V , se calculan los valores de x_i por medio de la ecuación 1.121 y y_i mediante la relación $y_i = K_i x_i$.

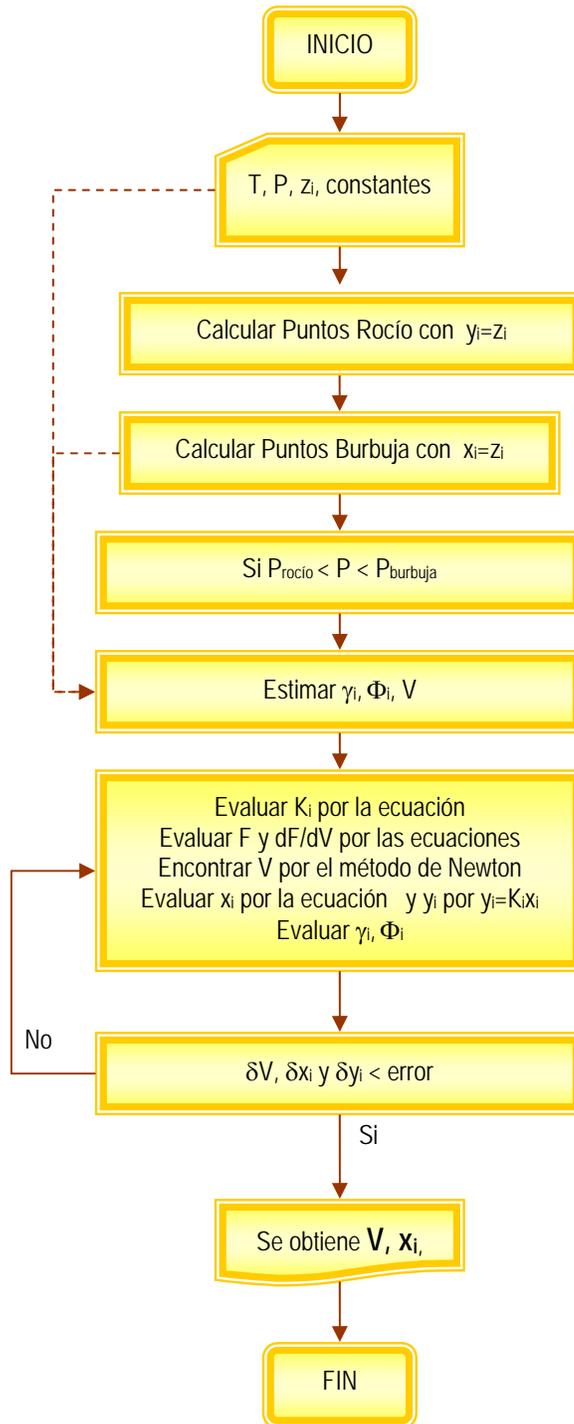


Figura 1.5. Diagrama de Cálculo de Evaporación Instantánea



1.3. Presión de vapor

La presión de vapor es cuando un líquido o un sólido se vaporizan en un espacio vacío y alcanza un estado de equilibrio, es decir, ejerciendo la misma presión sobre las dos fases en equilibrio. La presión de vapor se puede ver afectada si por algún medio se introduce un gas inerte insoluble en el espacio libre encima de él (Glasstone, 1946).

La presión de vapor ayuda a saber si el componente se encuentra totalmente puro o presenta alguna impureza, por lo que en este trabajo se realiza la medición de esta propiedad para corroborar el grado de pureza del componente en estudio.

Punto crítico gas – líquido es el punto que representa la mayor temperatura y presión para las que una especie química pura pueda existir en equilibrio líquido/vapor.

Para correlacionar la presión de vapor de las sustancias puras –pentano y octano– de este trabajo se utilizó la ecuación desarrollada por Ambrose y Walton (Ambrose y Walton, 1989):

$$\ln(P^{\circ} / P_c) = \frac{a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^{2.5} + d\tau^5}{Tr} \quad (1.133)$$

donde

$$Tr = \frac{T}{T_c}$$

$$\tau = 1 - Tr$$

P° : Presión de vapor (MPa)

P_c : Presión crítica (MPa)

T_c : Temperatura crítica (K)

Tr : Temperatura reducida

a, b, c, d : Constantes de Ambrose y Walton

También se utilizó la ecuación de Antoine para calcular la presión de vapor de las sustancias ya mencionadas.

$$\ln(P^{\circ} / P_c) = A - \frac{B}{T + C} \quad (1.134)$$

donde A, B, C : Constantes de Antoine

1.4. Fuerzas Intermoleculares

Las propiedades termodinámicas tanto de una sustancia pura o de una mezcla dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de la sustancia o de la mezcla. Aunque para ésta se deben considerar las interacciones entre las moléculas de los mismos componentes, y las interacciones entre las moléculas distintas (Prausnitz et al., 2000).

Cuando una molécula se encuentra cerca de otra, su comportamiento es influenciado por las fuerzas de atracción y repulsión. Si no existiesen las fuerzas atractivas los gases no se condensarían para formar líquidos en ausencia de fuerzas repulsivas, la materia condensada no mostraría resistencia a comprimirse.



Las propiedades configuracionales dependen de las interacciones entre las moléculas más que de las características de las moléculas aisladas. Existen muchas fuerzas intermoleculares, entre las que se encuentra:

- ❖ Fuerzas electrostáticas entre partículas cargadas (iones), y entre dipolos permanentes, cuadrupolos y multipolos de orden superior.
- ❖ Fuerzas de inducción: entre un dipolo permanente (o cuadrupolo) y un dipolo inducido, es decir, un dipolo inducido en una molécula con electrones polarizables.
- ❖ Fuerzas de atracción: (fuerzas de dispersión) y de repulsión entre moléculas no polares.
- ❖ Fuerzas específicas (químicas): responsables de asociaciones y solvataciones, es decir, de la formación de enlaces químicos muy débiles. Los enlaces de hidrógeno y los complejos de transferencia de carga son un ejemplo de estas fuerzas.

1.5. Métodos experimentales

Existen diversos métodos experimentales para determinar la concentración en el equilibrio multifásico, los cuales son métodos de muestreo directo (MMD) o analítico y métodos indirectos (MI) o sintéticos, también llamados determinaciones estequiométricas.

Los MMD requieren un análisis de la concentración en el equilibrio. Estos pueden ser divididos considerando las técnicas usadas para obtener las condiciones de equilibrio: método estático, método de flujo continuo (FC), y métodos de circulación (MC). El método de circulación es un método dinámico. Los MI comprenden una determinación indirecta de concentración de equilibrio sin muestreo. La clasificación de los métodos experimentales para equilibrio de fases a altas presiones es la siguiente (Fornari et al., 1990):

- I. Métodos de muestreo directo o analítico MMD
 - 1) Estáticos
 - a. Celda estática a volumen constante (CEVC)
 - b. Celda estática a volumen variable (CEVV)
 - 2) Dinámicos
 - a. Circulación MC
 - i. Circulación de gas puro (CGP)
 - ii. Recirculación de fase gas (RFG)
 - iii. Recirculación de fase líquida (RFL)
 - iv. Recirculación de fase líquida y gas (RFLG)
 - b. Flujo continuo (FC)
- II. Métodos de muestreo indirecto o sintéticos (MI)



En los últimos años en ambos métodos, fueron utilizadas celdas de equilibrio con capacidad visual para que se pueda observar directamente el comportamiento de las fases. Esto ayuda a eliminar la posibilidad de perder una fase de equilibrio adicional.

1.5.1. Métodos de muestreo directo o analíticos (MMD)

Métodos estáticos

La mezcla líquido/vapor se agita en una celda cerrada hasta alcanzar los valores de la presión y la temperatura del equilibrio termodinámico, entonces se separan muestras de ambas fases, y se analizan. Los métodos estáticos usan celdas a volumen constante o volumen variable y, por lo tanto, son clasificados en celda estática a volumen constante (CEVC) y en celda estática a volumen variable (CEVV). Cabe destacar que este trabajo se lleva a cabo en una celda estática a volumen constante.

Métodos dinámicos

Este método se clasifica en método de circulación (MC) y métodos de flujo continuo (FC)

El método de circulación, se basa en que el componente más volátil en el estado gaseoso es pasado a través de la mezcla líquida a una presión y temperatura (Circulación de gas puro (CGP)) y ambas fases son analizadas después de que se alcanza el equilibrio termodinámico. También existe la recirculación de las fases, ya sea la fase gaseosa o la fase líquida o en su defecto ambas fases con la ayuda de un circuito de columnas. Cuando se obtiene el equilibrio se toman muestras de ambas fases y se analizan. Estos métodos se conocen como recirculación de la fase gaseosa (RFG), recirculación de la fase líquida (RFL) y recirculación de las fases líquida y gaseosa (RFLG).

El método de flujo continuo se basa en que uno o dos de los componentes fluyen con ayuda de bombas de alta presión, y cuando se alcanza la temperatura y presión deseada se separan las dos corrientes, teniendo cada una dos fases, y obteniéndose así cuatro muestras: vapor y líquido de cada una de las fases en equilibrio.

1.5.2. Métodos de muestreo indirecto o sintéticos (MI)

En éste método no se necesita el muestreo, evitando así las dificultades provocadas por el muestreo, y se hacen mediciones cerca de las condiciones críticas.

Las técnicas estequiométricas han sido usadas para medir los límites de la fase en la región crítica. El procedimiento es el siguiente: Conociendo las cantidades iniciales de los componentes se colocan en una celda de presión a volumen constante, la temperatura y presión son ajustadas hasta que se obtiene una fase homogénea; por lo tanto se pueden calcular las fracciones molares, se varía la presión o la temperatura hasta alcanzar la formación de una nueva separación. Como se tiene la presión y la temperatura a la cual la separación de fase se inicia conjuntamente con la fracción molar, se define un punto en la envolvente de fases.



Con base a la información antes mencionada, se puede decir que en este trabajo se utiliza Como se mencionó en los antecedentes el equipo que mide el equilibrio líquido/vapor fue construido por el grupo de trabajo del Laboratorio de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo, el cual obedece el Método de Muestras Directas o Analíticas (MMD), considerando que las condiciones de equilibrio se efectuarán en una celda estática a volumen constante (CVSC), es decir, la celda de equilibrio se alimenta del sistema en estudio; en la cual como dice su nombre se lleva a cabo el equilibrio líquido/vapor, entonces se hace un muestreo en línea de las fases líquida y vapor, y se preparan para ser inyectadas al cromatógrafo de gases; donde se determina la concentración de las muestras mediante una curva de calibración previa. El equipo se muestra en la figura 2.1 el cual consta de tres secciones.

1.6. Principio de Congruencia de Brönsted

El principio de congruencia fue formulado por Brönsted y Koefoed (1946) como una forma simple de relacionar las propiedades termofísicas de una mezcla de alcanos a aquellas de un alcano puro representativo. El principio de congruencia produce una de las correlaciones más simples de las características de mezclas de miembros de una serie homóloga.

Varios autores han demostrado la aplicabilidad de éste principio con la determinación de propiedades termodinámicas como el coeficiente de actividad en mezclas de líquidos y presión de vapor (Brönsted y Koefoed, 1946), entalpía, entropía, capacidad calorífica y energía libre de Gibbs en exceso (Trejo y Patterson, 1982), constante de la Ley de Henry (Trejo y Patterson, 1984), volumen molar en exceso (Trejo y Patterson, 1985) y puntos de rocío y burbuja (Peters et al., 1995 y Uribe-Vargas y Trejo, 2005).

El principio de congruencia, afirma que una mezcla de moléculas de una serie homóloga dada se puede caracterizar por un índice n , y que a una temperatura y una presión dadas las mezclas con el mismo índice tienen los mismos valores para cada una de sus propiedades (Koh y Williamson, 1980).

$$n = \sum_i x_i n_i \quad (1.135)$$

donde n_i es el número de átomos de carbono; y x_i es la fracción molar del disolvente i con número de átomos de carbono n .

En base a uno de los objetivos de este trabajo, es comprobar el principio de congruencia de Brönsted; el cual se aplicó comparando los puntos de burbuja y rocío en el sistema metano – octano (Kohn y Bradish, 1964) con los puntos de burbuja y rocío del sistema ternario (Uribe-Vargas y Trejo, 2002).



CAPÍTULO 2

MÉTODO

EXPERIMENTAL



CAPÍTULO 2

MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Dispositivo Experimental

Como se mencionó en el Marco Teórico el equipo que mide el equilibrio líquido/vapor fue construido por el grupo de trabajo del Laboratorio de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo, el cual obedece el Método de Muestras Directas o Analíticas (MMD), considerando que las condiciones de equilibrio se efectuarán en una celda estática a volumen constante (CVSC), es decir, la celda de equilibrio se alimenta del sistema en estudio; en la cual como dice su nombre se lleva a cabo el equilibrio líquido/vapor, entonces se hace un muestreo en línea de las fases líquida y vapor, y se preparan para ser inyectadas al cromatógrafo de gases; donde se determina la concentración de las muestras mediante una curva de calibración previa. El equipo se muestra en la figura 2.1 el cual consta de tres secciones.

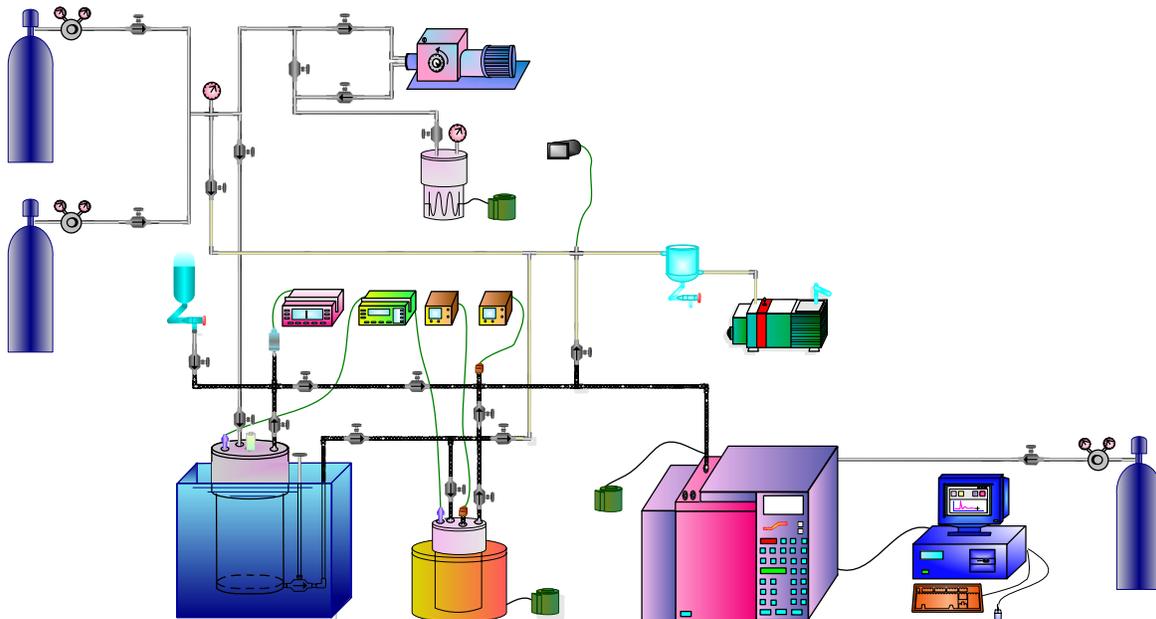


Figura 2.1. Equipo experimental para el estudio de Equilibrio Líquido/Vapor



CAPÍTULO 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

La primera sección es la de carga y almacenamiento, la cual consta de dos cilindros comerciales que almacenan los diferentes gases; uno para el metano tipo 3K, con una capacidad de 11 m³, y una presión de 20 MPa (T-1) y otro para el nitrógeno tipo T con una capacidad de 8.69 m³, y una presión de 18 MPa (T-2), los cuales cuentan con un manómetro de carátula modelo Wit (IP-7 e IP-8) con un intervalo de lectura de presión de 0 a 34 MPa; un termocompresor (B-1) que consta de una celda de acero inoxidable con una cinta de calentamiento que cubre el cuerpo y que por medio del incremento de temperatura alcanza valores de presión de hasta 14 MPa; y un compresor mecánico marca Whitey modelo LC-10 (B-2) que se utiliza para alcanzar presiones superiores de 14 MPa hasta 34 MPa. Esta sección es la que se encarga de suministrar los gases a la celda de equilibrio, ésta consta con un arreglo de válvulas que permite inyectar de forma directa de los cilindros los gases a la celda de equilibrio ó si es necesario aumentar la presión que pasa el gas primero por el termocompresor (B-1) ó el compresor (B-2) dependiendo de la presión requerida. Ésta también consta de válvulas de acero inoxidable de aguja marca Whitey modelo S-1RS4 para una presión de 34 MPa; y de tubería de acero inoxidable con diámetros externos de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ y $\frac{1}{16}$ de pulgada dependiendo de la sección del equipo.

La segunda sección es la de equilibrio, la cual es donde se lleva a cabo el equilibrio líquido/vapor de los sistemas en estudio. Esta sección consta de una celda de equilibrio (C-1) con un volumen de 473.82 cm³ y alcanza una presión de 35 MPa, un baño térmico con control digital marca PolyScience modelo 9501 (BT-1), un sensor de resistencia de platino (IT-1) para medir la temperatura; el cual fue calibrado por el fabricante con un puente de corriente alterna a una frecuencia de 90 Hz y una corriente de 1.0 mA con una exactitud de ± 0.005 K, la presión fue medida con un transductor modelo Druck PDCR 910-1422 (IP-1) el cual consta con un intervalo de operación de 0 a 35 MPa con una exactitud de ± 0.001 MPa y una incertidumbre de ± 0.007 MPa; el cual fue trazable de acuerdo al National Institute of Standards and Technology (NIST) de Estados Unidos; y válvulas milimétricas, marca Whitey modelo S-22RS4 para una presión de 21 MPa. También consta de tubería de acero inoxidable con diámetros externos de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ y $\frac{1}{16}$ de pulgada dependiendo de la sección del equipo.

La tercera sección se le conoce como muestreo y de análisis cuantitativo. Esta sección consta de una celda de vaporización (C-2) para la fase líquida y una zona de resguardo entre la válvula (V-12) y la válvula (V-13) para la fase vapor; y finalmente cuenta con un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard (HP) modelo 6890 (CG-1), éste está conectado mediante una interfase inteligente a una computadora personal (CP-1), la cual emplea un programa (HP ChemStation) que integra las señales cromatográficas para obtener el área por el cual se analiza cada una de las fases con ayuda de curvas de calibración previas de cada componente que forman parte del sistema en estudio y así obtener la concentración del equilibrio.

Cabe mencionar que la alimentación de las muestras en equilibrio al cromatógrafo es en línea. La temperatura tanto de la celda de vaporización (C-2) como la zona de resguardo para la fase vapor se miden con un sensor de resistencia de platino (IT-2) calibrado por el fabricante con un puente de corriente alterna a una frecuencia de 90 Hz y una corriente de 1.0 mA presentando una exactitud de ± 0.005 K. La presión de la celda de vaporización se mide con un transductor marca Valydyne modelo CD23 (IP-2) para un intervalo de presión de (0.098 a 0.489) MPa con una incertidumbre de ± 0.0006 MPa para un primer intervalo de (0.0976 a 0.2883) MPa y una incertidumbre de ± 0.001 MPa



CAPÍTULO 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

para un segundo intervalo de (0.288 a 0.489) MPa (ver calibración en Apéndice A.1.3). También cuenta con un transductor marca Valydine modelo CD223 (IP-3) con un intervalo de presión de (0.098 a 0.489) MPa para la sección de toma de muestras de ambas fases, el cual tiene una incertidumbre de ± 0.0002 MPa para dos diferentes intervalos, cada uno de ellos de (0.0015 a 0.0341) MPa y de (0.0374 a 0.0781) MPa, respectivamente (ver Apéndice A.1.4). También cuenta con un sistema de calentamiento que consta de una mantilla térmica marca Parr, con un voltaje máximo de 115 volts (BT-2) controlada por un regulador de voltaje Electro Industrias Delta modelo CH 140-10 (RV-2).

Finalmente cuenta con cintas de calentamiento marca Thermodyne de 120 volts de 60 cm. de longitud y de 1.2 cm. de ancho (CC-,2,3,4) alimentadas por un regulador de voltaje marca Staco Energy modelo 3PN1010BV (RV-3) que no permiten la condensación de los componentes a estudiar y de tubería de acero inoxidable con diámetros externos de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ y $\frac{1}{16}$ de pulgada dependiendo de la sección del equipo.

Aunque no menos importante, el equipo consta de un sistema evacuación. El cual consta de una bomba de vacío marca Edwards modelo IEC34-1 (B-3), un vacuómetro (IP-4) y una trampa fría de líquidos (TL-1).

Las celdas que se utilizan en éste equipo son de acero inoxidable 316 con un volumen de 250 cm³, que cuentan con un cuerpo, una tapa y un aro sello de polímero inerte entre ellos para lograr la hermeticidad. A continuación se da una breve descripción de cada una de ellas:

Celda de equilibrio (C-1):

- ❖ El cuerpo consta con una conexión en la parte del fondo, que funciona como toma de muestra de la fase líquida.
- ❖ La tapa consta con rosca NPT y con cinco perforaciones (cinco de 1/8 y una de 1/2 pulgada). Las cuales tienen diferentes conexiones:
 1. Un tubo de acero inoxidable perforado en forma de serpentín que llega al fondo de la celda, el cual burbujea el gas de inyección en el disolvente.
 2. Un tubo de acero inoxidable que cuenta con una conexión tipo cruz donde se conecta un tubo que funciona como alimentación del líquido, el sensor de presión y un tubo para tomar la muestra de la fase vapor.
 3. Un termopozo, en el cual se coloca el sensor de temperatura
 4. Una válvula de seguridad marca Swagelok modelo 177-R3A-K1-E (V-24)
 5. Un agitador.

Termocompresor (B-1):

Éste es una celda que tiene un diseño similar al de la celda de equilibrio, la diferencia es que el cuerpo no tiene conexión en la parte del fondo y la tapa cuenta con una conexión de entrada y de salida; una donde está un transductor de presión de carátula y las otras 4 conexiones están bloqueadas. A su vez cuenta con una cinta de calentamiento que cubre el cuerpo, por lo que por medio del incremento de temperatura alcanza valores de presión de hasta 14 MPa. Esta cinta es de



CAPÍTULO 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

120 volts de 60 cm. de longitud y 1.2 cm. de ancho que es alimentada por un regulador de voltaje Electro Industrias Delta modelo CH 140-10.

Celda de vaporización (C-2):

Al igual que las celdas anteriores ésta consta de un cuerpo y una tapa con rosca NPT la cual cuenta con cinco perforaciones las cuales tienen diferentes conexiones:

1. Un tubo de acero inoxidable que alimenta la muestra líquida y la evacuación.
2. Un termopozo para el sensor de temperatura.
3. Transductor de presión.
4. Salida de la fase vaporizada hacia el cromatógrafo.
5. Bloqueada.

Es importante mencionar que el cromatógrafo de gases consta de un arreglo en serie de dos columnas empacadas (1 y 2), ya que los sistemas en estudio los conforman diferentes componentes con masas moleculares y puntos de ebullición diferentes. La columna 1 es de 6 pies (1.8 m) 5% SP-2100 (metil silicón) en Chromosorb PAW malla 800/100, la cual separa los hidrocarburos líquidos cuyas masas moleculares son alrededor de 72 g/mol, puntos de ebullición alrededor 309.15 K y que cuentan con cadenas de cinco hasta 15 carbonos. Y la columna 2 es de 8 pies * 1/8 de pulgada (2.43m * 0.003m) Hayesep Q (soportada en polímero divinil benceno) con una malla de 80/100 la cual separa el gas. Estas columnas se conectan mediante dos válvulas neumáticas marca Valco modelo A6UWP. La válvula 1 permite el muestreo de ambas fases, y la válvula 2 permite la conmutación entre ambas columnas. En la figura 2.2 se muestra el arreglo de éstas.

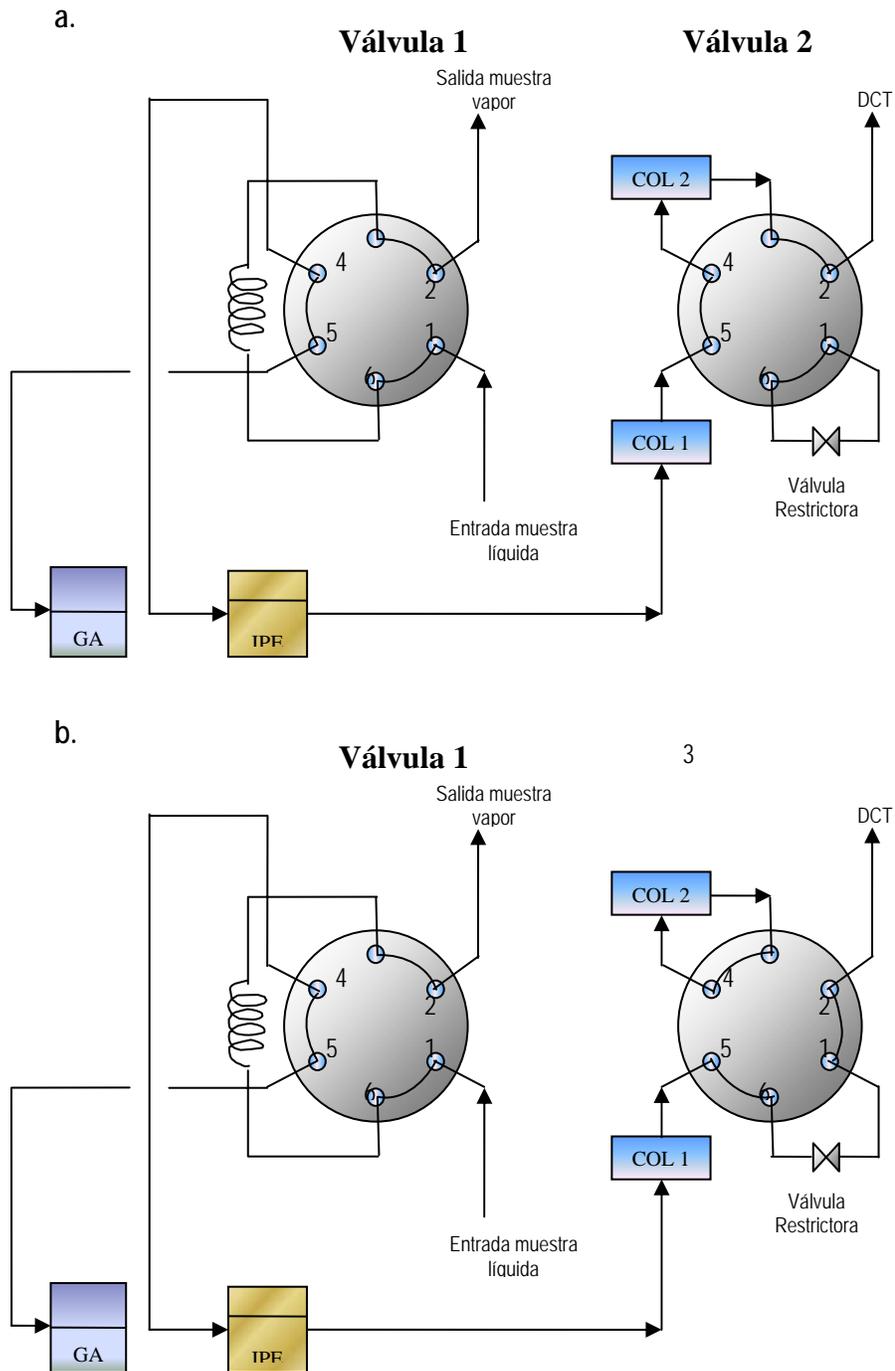


Figura 2.2. Arreglo en serie de las columnas cromatográficas a. Arreglo para gases; b. Arreglo para líquidos

GA: Gas Acarreador; IPE: Inyector del Puerto Empacado; DCT: Detector de Conductividad Térmica



CAPÍTULO 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

La función del arreglo cromatográfico mostrado en la figura 2.2 es:

1. Se llena el circuito de la válvula 1 con la muestra de la fase a analizar.
2. Se conmuta la válvula a la posición de encendido mediante el sistema neumático.
3. El gas acarreador toma la muestra y la lleva al puerto de inyección.
4. La muestra pasa por la columna 1 y la columna 2
5. Los gases por sus volatilidades son los primeros en pasar, los cuales tienen un tiempo de retención de aproximadamente de 2 minutos.
6. Se van al detector de conductividad térmica (DCT).
7. Se conmuta la válvula 2, y los hidrocarburos con volatilidades más altas pasan solo a través de la columna 1, evitando así que la columna 2 se sature ya que el tamaño del poro del empaque es muy pequeño.
8. Se van al DCT

Las condiciones a las que opera el cromatógrafo se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones de operación del cromatógrafo

Propiedad	Condiciones	
Temperatura del inyector	Octano	473 K (199.85°C)
	Pentano	350 K (76.85°C)
Temperatura del detector	Octano	523 K (249.85°C)
	Pentano	400 K (126.85°C)
Gas Acarreador	Helio	
Flujo	20 cm ³ /minuto	
Horno	313 K durante 2 minutos	
	Incrementa 30 K/minuto hasta 433 K durante 5 minutos	
Temperatura de válvulas de inyección	(433.150 ± 0.005) K	
Volumen de la válvula de inyección	(250 ± 0.05) µL	

En la tabla 2.2 se muestran las sustancias que se utilizan en este trabajo.

Tabla 2.2. Sustancias

Nombre químico	Proveedor	Pureza
Nitrógeno	Messer	99.999% GUAP*
Metano	Praxair	99.999% GUAP
Octano	Aldrich	99+ % grado HPLC [♦]
Pentano	Aldrich	99+ % anhidro

*GUAP: Grado de Ultra Alta Pureza

♦HPLC: High Performance Liquid Chromatography (por sus siglas en inglés)



Cabe mencionar que los líquidos se mantienen envasados con un agente desecante, para este trabajo se utilizó sodio metálico.

2.2. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental es el siguiente:

1. Se desgasifica el disolvente en el sistema de desgasificado (se muestra en la figura 2.3). El método consiste en:
 - a. Se trasvasa el disolvente a la celda de desgasificado (C-3),
 - b. Se conecta al equipo, el cual trabaja bajo presión a vacío manteniendo ambas válvulas cerradas (V-8 y V-26).
 - c. Se congela el disolvente con ayuda de nitrógeno líquido.
 - d. Se abren las válvulas (V-8 y V-26) para evacuar el aire presente en la sustancia.
 - e. Se cierran las válvulas.
 - f. Se descongela el disolvente despacio – evitar una expansión brusca -.
 - g. Se repiten los pasos b-f hasta que se elimine completamente el aire presente, es decir, que la caída de presión sea cero, lo cual se va registrando con los vacuómetros (IP-5 y IP-6) marca Cole Parmer Instruments modelo 68801-03.

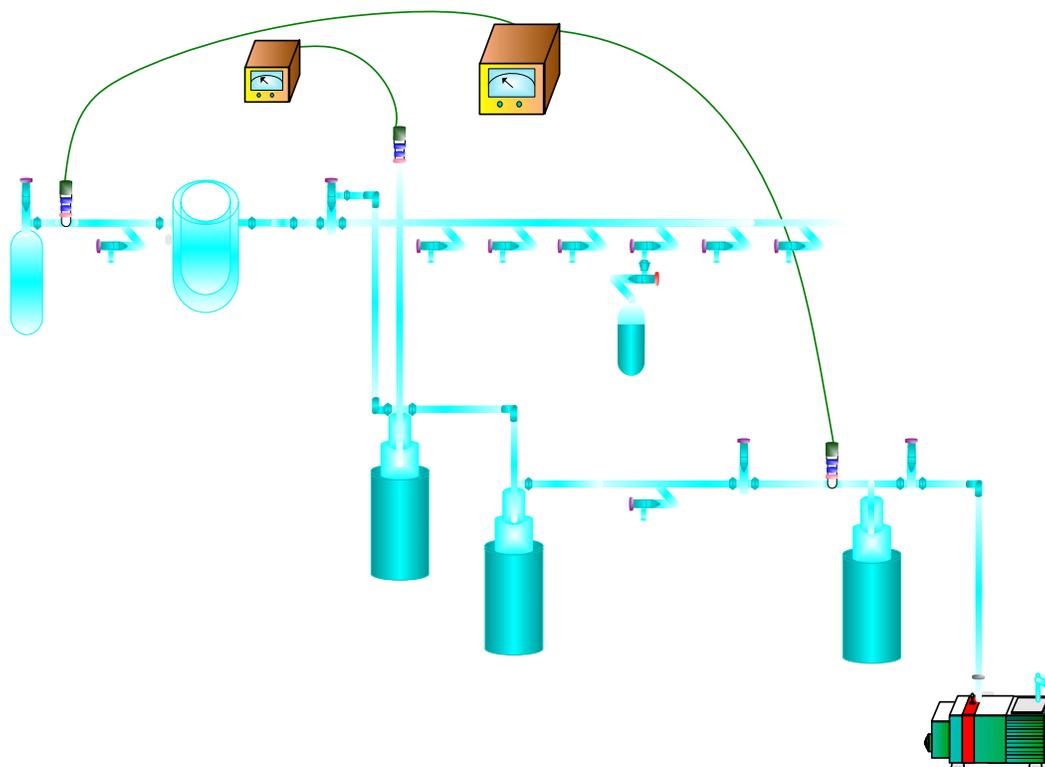


Figura 2.3. Sistema de desgasificado

2. Se evacua por completo el dispositivo experimental con ayuda de la bomba de vacío (B-4) (figura 2.3).
3. Se trasvasa el disolvente previamente desgasificado a la celda de equilibrio (C-1)
4. Se mide la presión de vapor del disolvente, que consiste en:
 - a. Se va incrementando la temperatura poco a poco y se toma lectura de la presión
5. Se pone el baño térmico (BT-1) a la temperatura que se requiere estudiar el equilibrio.
6. Se inyecta el gas hasta alcanzar la presión deseada.
7. Se registran la temperatura y presión cuando el sistema haya alcanzado el equilibrio.
8. Se toma simultáneamente muestra de la fase líquida y de la fase vapor.
9. La muestra de la fase líquida se trasvasa a la celda de vaporización que se encuentra a la temperatura de ebullición del disolvente.
10. Se inyectan ambas muestras al cromatógrafo de gases, y se analiza con curvas de calibración realizadas previamente para derivar valores de la concentración (x , y), estas curvas se tratarán detalladamente en el apéndice A.1.
11. Cabe mencionar, que después de cada alimentación al cromatógrafo se inyecta helio como sistema de arrastre para limpiar totalmente a la tercera sección del equipo (figura 2.1), es decir, a la sección de muestreo y de análisis cuantitativo; evitando así alteraciones al análisis del equilibrio.



CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE

RESULTADOS



CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Investigación bibliográfica

Basándose en el trabajo realizado por Uribe-Vargas (2004) donde comparó la solubilidad de nitrógeno y metano en disolventes parafínicos, isoparafínicos y aromáticos, se puede llegar a la conclusión que el metano y nitrógeno presentan mayor solubilidad en los hidrocarburos parafínicos. Por lo que a continuación se reproduce y se complementa la tabla de los sistemas reportados en el artículo de Uribe-Vargas y Trejo (2004), sobre el equilibrio líquido/vapor tanto de sistemas que contiene el componente representativo del gas natural (metano), y a su vez el nitrógeno en diversos disolventes parafínicos que se han estudiado, por diversos investigadores.

En la tabla 3.1 se observa que los estudios de equilibrio líquido/vapor de sistemas que están formados por metano y un hidrocarburo, son aplicados a la industria del petróleo, ya que es de gran interés conocer el comportamiento de los componentes que conforman dicho petróleo. La temperatura a la que se han estudiado estos sistemas es en el intervalo de 138 a 583 K, y el intervalo de presión también es amplio debido a que se encuentra de 0.138 a 32.22 MPa, esto va a depender de los sistemas encontrados en la literatura, ya que hay sistemas que se encuentran a bajas presiones, sin embargo tienen también intervalos de presión amplios. Aunque los sistemas reportados en la literatura son resultados experimentales existen investigadores que reportan datos calculados e interpolados, así como datos comparados con datos calculados por medio de ecuaciones de estado como por ejemplo metano – hexano, metano – decano y metano – dodecano (Srivatsan et al., 1992), que los comparan con datos calculados por medio de las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong y sistema metano – pentano que comparan los resultados experimentales con los datos calculados por medio de la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin (Prodany et al., 1971).



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.1. Estudios reportados en la literatura del equilibrio entre fases de Metano con Hidrocarburos (C₃-C₁₂)

Disolvente	T / K (\pm incert)	P / MPa (\pm incert)	\pm incert de x_i	\pm incert de y_i	Equilibrio	Análisis de muestras de cada fase.	Datos que reportan	Ecuación de Estado	Pureza % molar	Referencia
propano	194.8 - 273.1 (\pm 0.6); 157.6 - 174.0, (\pm 0.3)	0.345 -9.997	(\pm 0.5 %)	(\pm 0.5 %)	LV		experimental		CH ₄ :99 % C ₃ : 99 %	Akers et al., 1954
butano	144.26 - 277.59 (\pm 0.01)	0.138 - 13.1 (\pm 0.1 %)	-----	(\pm 2 % o \pm 0.00001 a \pm 0.005 C ₄)	V	cromatógrafo	experimental		CH ₄ :99.97 % C ₄ : 99.93%	Chen et al., 1974
pentano	310.93 - 377.59 (\pm 0.05)	21 (\pm 0.0007)	(\pm 0.002)	-----	L		experimental		CH ₄ :99.3% C ₅ : 99.93%	Sage et al., 1936
pentano	173.15 - 273.15 (\pm 0.01)	0.138 -15.169	(4x10 ⁻⁵ a 0.05 C ₅)	-----	V				CH ₄ :99.97 % C ₅ : 99.93%	Chen et al., 1974
pentano	377.6 (\pm 0.3)	6.90 - 13.78 (\pm 0.02)	-----	-----	LV	cromatógrafo	experimental	Benedict- Webb-Rubin	CH ₄ :99.3% C ₅ : 99.9 %	Prodany et al., 1971
pentano	176.21 - 273.15 (\pm 0.02)	0.138 - 15.169 (\pm 0.006)	(\pm 2 % o \pm 0.005)	(\pm 2 % o \pm 0.00001 C ₅)	LV	cromatógrafo	experimental		CH ₄ :99.97 % C ₅ : 99.93%	Chu et al., 1976
pentano	310.89 - 410.97 (\pm 0.01)	0.6930 - 16.1000 (\pm 0.0001)	(\pm 0.003)	(\pm 0.003)	LV	cromatógrafo	experimental		CH ₄ :99.995 % C ₅ : 99 %	Reiff et al., 1987



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.1. Continuación

disolvente	T / K (\pm incert)	P / MPa (\pm incert)	\pm incert de x_i	\pm incert de y_i	Equilibrio	Análisis de muestras de cada fase.	Datos que reportan	Ecuación de Estado	Pureza % molar	Referencia
pentano	310.93 – 444.26 (\pm 0.03)	0.138 – 15.513 (abajo de 6.895 \pm 0.002 y arriba de 6.895 de \pm 0.01)	(\pm 0.0001)	(\pm 0.0001)	LV		resultados experimentales e interpolados		CH ₄ :99.999 % C ₅ : 99.993%	Sage et al., 1942
hexano	190.93 – 273.16 (\pm 0.02)	0.138 – 17.926 (\pm 0.006)	-----	(\pm 2 % o \pm 0.00001 C ₆)	V	cromatógrafo	experimental		CH ₄ :99.97 % C ₆ : 99.99 %	Chen et al., 1976
hexano	163.15 – 423.15 (\pm 0.07)	1.01-16.21 (\pm 0.02)	(\pm 0.004)	-----	LV		calculados		CH ₄ :99.99 % C ₆ : 99 %	Shim et al., 1962
hexano	190.50 – 273.15 (\pm 0.02)	0.138 – 18.443 (\pm 0.1 % o \pm 0.006)	(\pm 2 % o \pm 0.005)	(\pm 2 % \pm 0.00001 C ₆)	LV, LL					Lin et al., 1977
hexano	310.93 – 444.26 (\pm 0.11)	1.724 a 20.002 (\pm 0.014)	(\pm 0.002)	(\pm 0.002)	LV	cromatógrafo	experimental		CH ₄ :99.9 % C ₆ : 99.9 %	Poston y McKetta, 1966
hexano	300 – 410 (\pm 0.002)	2 - 19	(\pm 0.003)	(\pm 0.002)	LV	cromatógrafo	experimental	PR, RKS, van der Waals 1 y 2 parámetros	CH ₄ :99.95 % C ₆ : 99.9 %	Cebola et al., 2000
hexano	338.700 (\pm 0.005)	0.30 – 10.30 (\pm 0.02)	(\pm 0.007)	(\pm 0.007)	LV	cromatógrafo	experimental		CH ₄ :99.997 % C ₆ : 99+ %	Uribe-Vargas y Trejo, 2002
hexano	311 – 423 (\pm 0.1)	10 (\pm 0.04)	(\pm 0.002)	(\pm 0.002)	LV		experimental, calculados	PR, RKS	CH ₄ :99.97 % C ₆ : 99+ %	Srivatsan et al., 1992
hexano	138 – 164	2 (\pm 0.02)	(\pm 0.0050)	(\pm 0.0050)	SLV		calculados		CH ₄ :99.97 % C ₆ : 99+ %	Luks et al., 1981



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.1. Continuación

disolvente	T / K (\pm incert)	P / MPa (\pm incert)	\pm incert de x_i	\pm incert de y_i	Equilibrio	Análisis de muestras de cada fase.	Datos que reportan	Ecuación de Estado	Pureza % molar	Referencia
hexano	311 – 378	6 - 41 (\pm 0.0003)			LV	Espectrome- tría de masas	experimental		CH ₄ :99.98 % C6: 99.95 %	Schoch et al., 1941
octano	223.15 – 423.15 (\pm 0.07)	1.01 – 7.09 (\pm 0.01)	(\pm 0.0015)	(\pm 0.0015)	LV		calculados		CH ₄ :99.5 % C8: grado puro	Kohn y Bradish, 1964
decano	223.15 – 423.15 (\pm 0.07)	1.01 – 10.13 (\pm 0.01)	(\pm 0.0014)	(\pm 0.0014)	LV		experimental		CH ₄ :99 % C10: 99.5 %	Kohn y Beaudoin, 1967
decano	311 – 423 (\pm 0.1)	10 (\pm 0.04)	(\pm 0.02)	(\pm 0.02)	LV		experimental, calculados	PR, RKS	CH ₄ :99.97 % C10: 99+ %	Srivatsan et al., 1992
decano	423 – 583 (\pm 0.2)	3 – 15	(\pm 0.002)	(\pm 0.002)	LV	cromatógrafo	experimental		CH ₄ :99+ % C10: 99+ %	Lin et al., 1979
decano	294 – 394 (\pm 0.04)	2 - 31 (\pm 3)	(\pm 0.03)	-----	L		experimental		CH ₄ :99.9 % C10: 99+ %	Sage et al., 1940
dodecano	311 – 423 (\pm 0.1)	10 (\pm 0.04)	(\pm 0.02)	(\pm 0.02)	LV		experimental, calculados	PR, RKS	CH ₄ :99.97 % C12: 99+ %	Srivatsan et al., 1992

T: temperatura; P: presión; x_i : fracción molar en fase líquida; y_i : fracción molar en fase vapor; LV: equilibrio líquido/vapor; L: datos de la fracción molar en fase líquida; LL: equilibrio líquido/líquido; SLV: equilibrio sólido/líquido/vapor; V: datos de la fracción molar en fase vapor



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la tabla 3.2 se observa los sistemas binarios integrados con nitrógeno más un hidrocarburo –de propano a dodecano–, los cuales han sido estudiados para ver su comportamiento en el equilibrio líquido/vapor (L/V) y equilibrio líquido/líquido/vapor (LLV) respectivamente. A detalle se pueden observar que cuando los sistemas están formados por nitrógeno mas un hidrocarburo ligero –propano– la temperatura a la que se ha estudiado el equilibrio líquido/vapor es a bajas temperaturas entre 157.6 y 273.1 K aproximadamente, al igual que la presión no rebasan los 9.997 MPa, para sistemas con hidrocarburos pesados –butano a dodecano– a las temperaturas que se trabajan son más altas que la temperatura ambiente entre 305 K y 455.4 K, reportando así presiones de 0.25 a 68.95 MPa para diversos sistemas. Cabe mencionar que los datos reportados en la literatura son experimentales, aunque en algunos sistemas como es el caso de nitrógeno-etano (Llave et al., 1985), nitrógeno-butano (Malewski y Sandler, 1989) y nitrógeno-decano (Azarnoosh y McKetta, 1963; Tong et al., 1999), reportan datos calculados por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson. También se puede observar que los compuestos que forman cada uno de los sistemas tienen una pureza de 99 %, y a su vez el análisis de las muestras de cada una de las fases se lleva a cabo por cromatografía. Al igual que este trabajo los sistemas nitrógeno – hidrocarburo son enfocados a la industria del petróleo.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.2. Estudios reportados en la literatura del equilibrio de Nitrógeno con Hidrocarburos (C₃-C₁₂)

Disolvente	T / K (±incert)	P / MPa (±incert)	±incert de x _i	±incert de y _i	Equilibrio	Análisis de muestras de cada fase.	Datos que reportan	Ecuación de Estado	Pureza % molar	Referencia
metano	113.70 183.15 (0.01 0.01 %)	- 0.21 – 4.96 (± 0.1 %, o abajo de 2.76 , arriba ± 0.01)	(± 0.2 – 1 %)	(± 0.2 – 1 %)	LV	Cromatógrafo	experimental	-----	N ₂ :99.99 % CH ₄ :99.99 %	Stryjek et al., 1974
etano	117.00 132.00 (± 0.03)	- 2.100 – 4.000 (± 0.007)	-----	-----	LLV		Calculados y experimental	-----	N ₂ : 99 % molar C ₂ H ₆ : 99.0 %	Llave et al., 1985
propano	117.00 132.00 (± 0.03)	- 2.100 – 4.000 (± 0.007)	-----	-----	LLV		experimental	-----	N ₂ : 99.9 % C ₃ H ₈ : 99.5 %	Llave et al., 1985
butano	310.9 422.0 (± 0.3)	- 3.571 – 29.089	-----	-----	LV		experimental	-----		Akers et al., 1954
butano	339.00 380.15 (± 0.05)	- 1.2000 – 22.100 (abajo de 5.516 ± 0.0007 , arriba ± 0.014)	(± 0.005)	(± 0.005)	LV	cromatógrafo	experimental	Peng- Robinson, van der Waals	N ₂ : 99.998 %	Malewski et al., 1989
pentano	277.43 377.59 (± 0.05)	- 0.250 – 20.795 (± 0.1 %)	(± 0.005)	(± 0.005)	LV	cromatógrafo	experimental		N ₂ : 99.99 % molar C ₅ : 99.9 %	Kalra et al., 1977
hexano	310.93 444.25 (± 0.11)	- 1.72 – 34.47 (± 0.01)	(± 0.002)	(± 0.002)	LV	cromatógrafo	experimental		N ₂ : 99.85 % C ₆ : 99.9 %	Poston y Mcketta, 1966



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.2. Continuación

disolvente	T / K (\pm incert)	P / MPa (\pm incert)	\pm incert de x_i	\pm incert de y_i	Equilibrio	Análisis de muestras de cada fase.	Datos que reportan	Ecuación de Estado	Pureza % molar	Referencia
heptano	305.40 366.50 (\pm 0.05)	- 5.50 34.94 (\pm 0.03)	- (\pm 0.0005)	-----	L	cromatógrafo	experimental		N ₂ : 99.9 % C7: 99+ % _w	Llave et al., 1988
octano	322.00 344.30 (\pm 0.05)	- 3.23 35.04 (\pm 0.03)	- (\pm 0.0005)	-----	L	cromatógrafo	experimental		N ₂ : 99.9 % C8: 99+ % _w	Llave et al., 1988
nonano	322.00 344.30 (\pm 0.05)	- 3.72 34.74 (\pm 0.03)	- (\pm 0.0005)	-----	L	cromatógrafo	experimental		N ₂ : 99.9 % C9: 99+ % _w	Llave et al., 1988
decano	344.30 (\pm 0.05)	4.02 34.64 (\pm 0.03)	- (\pm 0.0005)	-----	L	cromatógrafo	experimental		N ₂ : 99.9 % C10: 99+ % _w	Llave et al., 1988
decano	310.9 410.9 (\pm 0.3)	- 0.552 34.474	- -----	-----	LV	cromatógrafo	Experimental y calculados PR		N ₂ : 99.9 % C10: 99.43%	Aznoosh y McKetta, 1963
decano	344.3 410.9 (\pm 0.1)	- 4.05 - 9.66 (\pm 0.07)	(\pm 0.001)	-----	L		Experimental y calculados (comparación)		N ₂ : 99.99+ % C10: 99+ %	Tong et al., 1999
dodecano	344.3 410.9 (\pm 0.1)	- 4.05 - 9.66 (\pm 0.07)	(\pm 0.001)	-----	L		Experimental		N ₂ : 99.995 % C12: 99+ %	Gao et al., 1999

T: temperatura; P: presión; x_i : fracción molar en fase líquida; y_i : fracción molar en fase vapor; LV: equilibrio líquido/vapor; L: datos de la fracción molar en fase líquida; LLV: equilibrio líquido/líquido/vapor; V: datos de la fracción molar en fase vapor



3.2. Sistema de referencia metano – pentano

Se comprobó el método y el funcionamiento del equipo experimental por medio del estudio del ELV de un sistema de referencia, para lo cual se realizó una investigación bibliográfica en donde se buscó que el sistema haya sido estudiado por lo menos por dos investigadores en el mismo intervalo de presión y temperatura. Encontrando así que el estudio del ELV del sistema metano – pentano había sido realizado por Reiff et al. (1987) a una temperatura de (310.89 ± 0.01) K en un intervalo de presión de $(0.6930$ a $16.1000 \pm 0.0001)$ MPa, y por Sage et al. (1943), a la temperatura de (310.93 ± 0.01) K, en el intervalo de presión de $(0.138$ a $15.513)$ MPa con una incertidumbre de (± 0.002) en el intervalo de presión $(0.138 - 6.895)$ MPa y de ± 0.01 MPa para valores de presión arriba de 6.895 MPa.

3.2.1. Presión de vapor de pentano

Como primer paso se desgasificó el pentano –como se describió en la sección 2.2 del Capítulo 2–, que se utilizó en este estudio y se midió su presión de vapor *in situ*, para corroborar que se encontrará libre de impurezas y que se había desgasificado completamente; llevando a cabo la comparación entre los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y los datos de la presión de vapor calculados por medio de la ecuación de Ambrose y Walton (ecuación 1.133) (1989), en la cual se utilizaron las constantes a, b, c, d, así como la presión y temperatura críticas que se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Constantes de Ambrose y Walton (1989), presión y temperatura críticas del pentano

Tc / K	Pc / MPa	a	b	c	d
469.800	3.375	-7.30698	1.75845	-2.1629	-2.9130

En la tabla 3.4 se muestra los resultados experimentales de este trabajo y los datos calculados de la presión de vapor del pentano, donde se puede observar que la desviación estándar que existe entre ellos es de 0.004 MPa y el error relativo promedio^a es de 6.5 %. Estos valores son indicativos de la exactitud de los resultados de presión de vapor de este trabajo, aunque también es de gran importancia establecer la incertidumbre de los resultados experimentales. Es decir, la incertidumbre de la presión de vapor es de ± 0.007 MPa y de ± 0.005 K para las determinaciones de temperatura. Por lo que se considera que los resultados de este trabajo son de buena calidad.

Cabe mencionar que el indicador de temperatura y el transductor de presión que se utilizaron en este trabajo cuentan con una exactitud de ± 0.005 K y una exactitud de ± 0.007 MPa respectivamente, ambas con el respaldo de calibraciones con patrones del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos (NIST) y la presión de vapor calculada por medio de la ecuación de Ambrose y Walton tiene una exactitud reportada de ± 0.005 MPa.

$$^a \% \text{ error relativo} = \frac{P_{calculada}^o - P_{experimental}^o}{P_{calculada}^o} (100)$$

**Tabla 3.4.** Presión de vapor $P^{\circ}(T)$ experimental y calculada del pentano

T / K	$P^{\circ}_{\text{experimental}} /$ MPa	$P^{\circ}_{\text{calculada}} /$ MPa	$(P^{\circ}_{\text{calculada}} -$ $P^{\circ}_{\text{experimental}})^2$	error / %
278.711	0.034	0.031	0.00001	9.7
280.269	0.037	0.033	0.00001	12.1
282.271	0.040	0.036	0.00001	11.1
284.29	0.043	0.040	0.00001	7.5
286.302	0.046	0.043	0.00002	9.3
288.319	0.051	0.047	0.00002	8.5
289.318	0.052	0.049	0.00003	6.1
292.333	0.059	0.055	0.00002	7.3
294.341	0.063	0.059	0.00002	6.8
296.362	0.068	0.064	0.00002	6.3
298.343	0.073	0.069	0.00002	5.8
300.367	0.079	0.074	0.00002	6.8
302.218	0.083	0.079	0.00002	5.1
304.286	0.090	0.085	0.00002	5.9
306.225	0.096	0.091	0.00002	5.5
308.148	0.101	0.098	0.00001	3.1
310.075	0.109	0.104	0.00002	4.8
312.089	0.116	0.112	0.00002	3.6
314.026	0.123	0.119	0.00002	3.4
		Promedio	0.00030	6.8
		σ / MPa	0.004	

Para mostrar el comportamiento de la presión de vapor del pentano se realizó una gráfica, la cual se muestra en la figura 3.1, comparando datos de presión de vapor de la literatura (Willingham et al., 1945; Sage et al., 1950; Seglin, 1946; Perry et al., 1952; Messerly et al. 1940; Nicolini, 1951; Hossenlopp et al., 1981; Das et al., 1977; Smith et al., 1986; Carruth et al., 1973; Thermodynamics, 1971; Selected, 1980) y datos calculados por medio de la ecuación de Ambrose y Walton. Se puede observar que el comportamiento de la presión de vapor experimental es similar al de la presión de vapor calculada. Aunque se puede observar un error sistemático que se atribuye al manejo de la bomba de vacío.

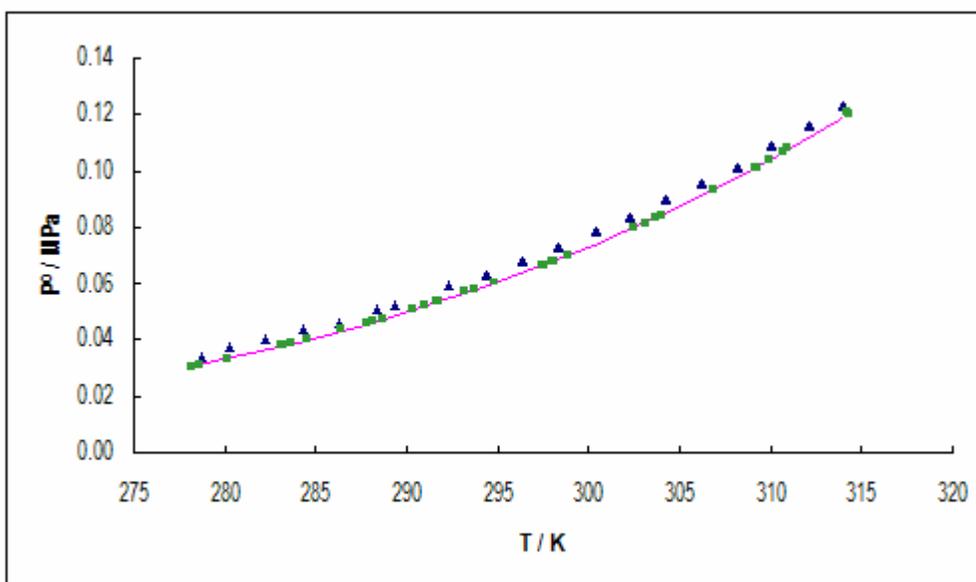


Figura 3.1. Presión de vapor de pentano

— P° calculada ▲ P° experimental, este trabajo ■ P° experimentales autores varios

También se compara la presión de vapor experimental de este trabajo con la presión de vapor calculada por la ecuación de Antoine (ecuación 1.134). En la tabla 3.5 se observa que se tiene una desviación estándar más pequeña que la desviación estándar que presenta al comparar los datos experimentales con la ecuación de Ambrose y Watson. Para corroborar el comportamiento en la figura 3.2 se muestra una comparación de la presión de vapor del pentano experimental con la presión de vapor calculada por la ecuación de Ambrose y Watson y la ecuación de Antoine.

Tabla 3.5. Presión de vapor P°(T) del pentano experimental y calculada por ec. de Antoine

T / K	P° _{experimental} / MPa	P° _{calculada} / MPa	(P° _{calculada} - P° _{experimental}) ²	error / %
278.711	0.034	0.036	4.04E-07	0.02
280.269	0.037	0.039	2.01E-06	0.04
282.271	0.040	0.042	1.47E-06	0.03
284.29	0.043	0.045	2.09E-06	0.03
286.302	0.046	0.049	3.87E-06	0.04
288.319	0.051	0.051	2.42E-06	0.03
289.318	0.052	0.057	4.68E-07	0.01
292.333	0.059	0.062	2.24E-06	0.03
294.341	0.063	0.067	2.41E-06	0.03



Tabla 3.5. Continuación

T / K	P ^o _{experimental} / MPa	P ^o _{calculada} / MPa	(P ^o _{calculada} - P ^o _{experimental}) ²	error / %
296.362	0.068	0.072	3.47E-06	0.03
298.343	0.073	0.077	2.19E-06	0.02
300.367	0.079	0.082	2.91E-06	0.02
302.218	0.083	0.088	1.80E-06	0.02
304.286	0.090	0.094	2.69E-06	0.02
306.225	0.096	0.100	2.46E-06	0.02
308.148	0.101	0.107	7.97E-07	0.01
310.075	0.109	0.114	2.98E-06	0.02
312.089	0.116	0.122	2.81E-06	0.01
314.026	0.123	0.036	2.83E-06	0.01
Promedio			4.23E-05	0.02
σ / MPa			0.0015	

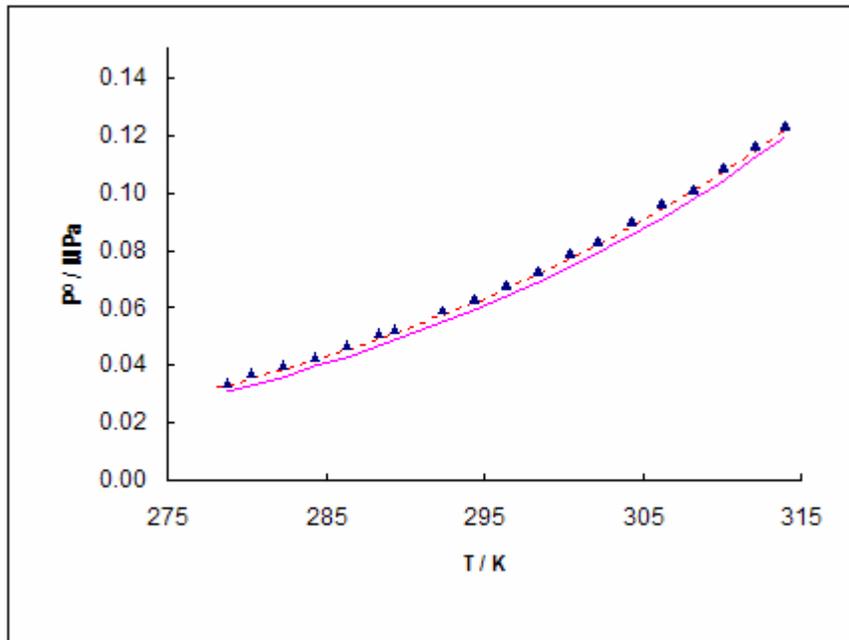


Figura 3.2. Presión de vapor de pentano

- P^o calculada por ec. Ambrose y Watson
- ▲ P^o experimental, este trabajo
- - - P^o calculada por ec. de Antoine

Por lo que se puede observar es que la presión de vapor establecida por Antoine ajusta mejor.



3.2.2. Curvas de calibración

a. Metano

Previamente al estudio del equilibrio líquido/vapor del sistema de referencia metano – pentano se llevó a cabo la calibración de la señal del detector cromatográfico para cada una de las sustancias puras involucradas en el sistema binario.

En cuanto al metano se obtuvo el cromatograma (figura 3.3) de la señal emitida por el DCT, donde la señal que se encuentra en el tiempo de retención 1.8 minutos que corresponde a éste; cabe mencionar que se muestra sólo un cromatograma como ejemplo de toda la serie de inyecciones que se efectuaron para la elaboración de la curva de calibración. La señal o el área cromatográfica obtenida está en función del tipo de compuesto y la cantidad de sustancia inyectada, y el tiempo de retención es función de la volatilidad del compuesto. La señal del DCT se calibró con la inyección de diferentes cantidades de sustancia de los componentes puros debido a la gran complejidad que representa el manejar mezclas de composición conocida entre sustancias con diferente estado de agregación a condiciones ambiente.

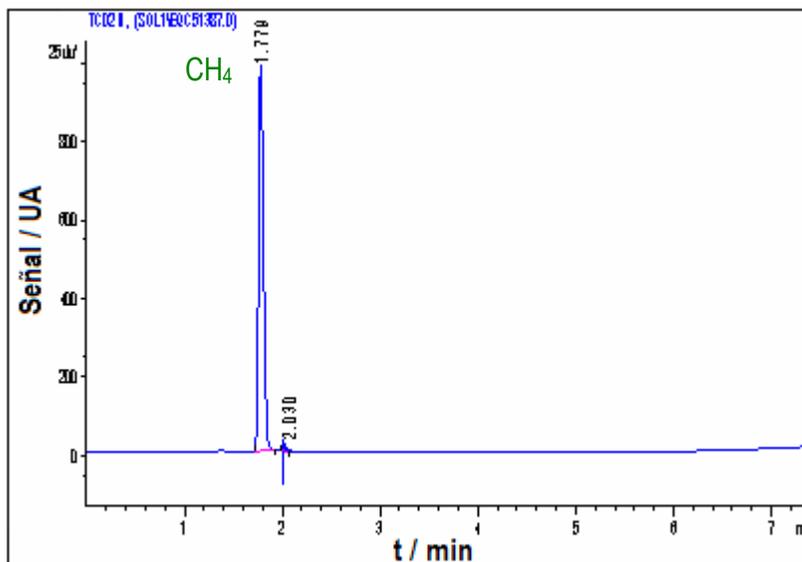


Figura 3.3. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el metano.

En este trabajo, para conocer la cantidad de sustancia del metano que se inyectó al cromatógrafo (CG-1) se utilizó la ecuación de los gases ideales (4.1), debido a que se trabaja a presiones bajas. Para esta ecuación se conoce el volumen de la válvula de inyección presión a la que se controla la inyección esto es en un intervalo de $((0.0021 \text{ a } 0.0800) \pm 0.0002^r)$ MPa.

^r El valor de ± 0.0002 MPa corresponde a la incertidumbre experimental del transductor de presión Valydine CD223 (IP-3), ver el análisis de errores en el A.1.4 del Apéndice A.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

$$n = \frac{PV}{RT} \quad 3.1$$

Aplicando la función de propagación de errores (ecuación A.16) a la ecuación 4.1 se tiene:

$$\varepsilon(n_{CH_4}) = \sqrt{\left(\frac{V}{RT}\right)^2 (\varepsilon(P))^2 + \left(\frac{P}{RT}\right)^2 (\varepsilon(V))^2 + \left(-\frac{PV}{RT^2}\right)^2 (\varepsilon(T))^2} \quad 3.2$$

Los resultados experimentales que se utilizaron para realizar el cálculo de la incertidumbre de la cantidad de sustancia se muestran en la tabla 3.6, cada uno de ellos corresponde al promedio de cinco inyecciones realizadas de manera independiente.

Tabla 3.6. Resultados experimentales de la cantidad de sustancia de metano en el intervalo de (0.1417 a 5.5678) μmol

P / MPa	n / μmol	\bar{c}_{CH_4} / μmol	A / unidades de área	σ_A / unidades de área
0.002	0.1417	0.00003	765	52
0.002	0.1437	0.00003	815	58
0.002	0.2854	0.00006	1602	45
0.004	0.2764	0.00006	1557	46
0.004	0.3115	0.00006	1673	114
0.005	0.3186	0.00006	1769	120
0.005	0.3909	0.00008	2210	163
0.006	0.4803	0.00010	2660	80
0.006	0.5838	0.00012	3226	163
0.006	0.5798	0.00012	3207	185
0.007	0.6522	0.00013	3608	145
0.007	0.6572	0.00013	3591	179
0.007	0.7778	0.00016	4283	68
0.009	0.7808	0.00016	4294	68
0.009	0.8823	0.00018	4885	115
0.008	0.8833	0.00018	4901	105
0.010	1.0079	0.00020	5601	126
0.010	1.0149	0.00020	5594	136
0.010	1.0862	0.00022	5981	105
0.011	1.1787	0.00024	6468	202
0.011	2.0599	0.00041	11329	89
0.013	2.0730	0.00041	11470	90



Tabla 3.6. Continuación

P / MPa	n / μmol	$(\text{CH}_4) / \mu\text{mol}$	A / unidades de área	$\sigma_A /$ unidades de área
0.013	2.0649	0.00041	11437	91
0.013	3.0356	0.00061	16758	168
0.015	3.0306	0.00061	16669	170
0.015	3.9611	0.00079	21833	251
0.015	4.9197	0.00099	27079	266
0.016	4.9116	0.00098	27104	270
0.017	5.3749	0.00108	29575	385
0.030	5.5678	0.00112	30689	493
Promedio		0.0003		152

n: cantidad de sustancia; σ_A : incertidumbre, A: señal cromatográfica / unidades de área; σ_A : desviación estándar de A

Obteniendo así que la incertidumbre promedio de la cantidad de sustancia de metano inyectada al cromatógrafo es de $\pm 0.0003 \mu\text{mol}$.

La señal cromatográfica que se obtuvo a partir de cada una de las inyecciones se mide por medio de áreas. Éstas presentan una desviación estándar, debido a que para cada conjunto de cantidad de sustancia de metano se midieron cinco inyecciones de manera independiente. La desviación estándar se midió a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma_n = \left\{ \frac{\sum (n_i - \hat{n}_i)^2}{l - 2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad 3.3$$

donde n_i es la cantidad de sustancia de metano; l es el número de puntos empleados para construir dicha recta con 2 grados de libertad.

La tabla 3.6 contiene los valores de la desviación estándar de cada conjunto de áreas de la señal cromatográfica del metano. Por lo que la desviación estándar promedio es de 152 unidades de área de área.

Los resultados experimentales que se utilizaron para realizar la curva de calibración se muestran en la tabla 3.6, cada uno de ellos corresponde al promedio de cinco inyecciones realizadas de manera independiente. Cada una de estas inyecciones se llevaron a cabo de la forma descrita en la sección A.1.5.1 del Apéndice A.

Estos resultados experimentales se ajustaron a la ecuación de la recta:

$$A = bn + a \quad 3.4$$

donde b es la pendiente de la recta, a es la ordenada al origen, n es la cantidad de sustancia en μmol de metano y A es el área de la señal cromatográfica del DCT.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Después del ajuste de los resultados experimentales mostrados en la tabla 3.6, se obtuvo la gráfica de la figura 3.4, la ecuación de la recta (3.5) y el factor de correlación igual a 1.

$$A = 5511n$$

3.5

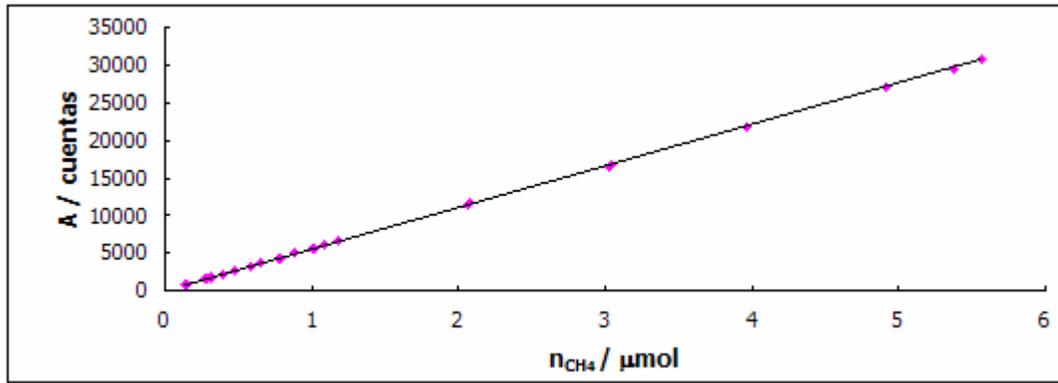


Figura 3.4. Curva de calibración del metano en el intervalo de (0.1417 a 5.5678) μmol

A partir de la regresión lineal se obtiene una desviación estándar para el ajuste $\sigma_{A/n}$, por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma_{A/n} = \left\{ \frac{\sum (A_i - \hat{A}_i)^2}{l - 2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad 3.6$$

donde \hat{A}_i es calculado por medio de la ecuación de la recta (3.4).

Para este conjunto de datos se obtuvo que la desviación estándar del ajuste es igual a ± 31 unidades de área. Con este valor se observa que al ajustar las dos variables, –cantidad de sustancia de metano y área de la señal cromatográfica–, la desviación estándar es mucho menor a la desviación estándar promedio que presentan las áreas, ya que tiene un valor de ± 152 unidades de área de área.

La ecuación de ajuste se debe utilizar para derivar la cantidad de sustancia del metano n , la cual adquiere una desviación estándar que se determinó por medio de:

$$\sigma_{n_o} = \frac{\sigma_{A/n}}{b} \left\{ \frac{1}{m} + \frac{1}{l} + \frac{(A_o - \bar{A})^2}{b^2 \sum_i (n_i - \bar{n})^2} \right\}^{1/2} \quad 3.7$$

donde, m es el número de lecturas por cada valor experimental de señal cromatográfica A_o ; \bar{n} y \bar{A} son los valores promedio de los correspondientes n_i y A_o .

El valor de σ_{n_o} para los resultados de la tabla 3.6, determinado con la ecuación 3.7, es de $\pm 0.006 \mu mol$.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

También se determinó esta desviación estándar con la ecuación 3.8

$$\sigma_n = \left\{ \frac{\sum (n_i - \hat{n}_i)^2}{l - 2} \right\}^{1/2} \quad 3.8$$

y a partir de ésta se obtuvo el mismo valor de $\pm 0.006 \mu\text{mol}$.

La incertidumbre en los valores de cantidad de sustancia de metano que se obtendrán a partir de la ecuación de calibración se determinó con la expresión: $\pm t\sigma_n$. Empleando un valor de $t = 1.704$ para un límite de confianza de 95 %, se obtuvo la incertidumbre de $\pm 0.01 \mu\text{mol}$ para el intervalo de cantidad de sustancia de metano de (0.1417 a 5.5678) μmol . Al comparar la incertidumbre experimental de la cantidad de sustancia de metano con el valor de la incertidumbre promedio de la cantidad de sustancia inyectada al cromatógrafo se observa que la desviación estándar es de dos órdenes de magnitud mayor a la que presenta de forma independiente ya que cuenta con una incertidumbre promedio de $\pm 0.0003 \mu\text{mol}$, es decir, la incertidumbre experimental de la cantidad de sustancia del metano se ve afectada por los errores involucrados de cada una de las variables involucradas en la parte experimental.

Se calculó la desviación estándar para la pendiente (σ_b) y la ordenada en el origen (σ_a) a partir de $\sigma_{A/n}$:

$$\sigma_b = \frac{\sigma_{A/n}}{\left\{ \sum_i (n_i - \bar{n})^2 \right\}^{1/2}} \quad 3.9$$

$$\sigma_a = \sigma_{A/n} \left\{ \frac{\sum_i n_i^2}{n \sum_i (n_i - \bar{n})^2} \right\}^{1/2} \quad 3.10$$

Siendo que el valor de σ_b es de ± 3 unidades de área μmol^{-1} y para σ_a es de ± 8 unidades de área.

Los valores de σ_b y σ_a se utilizan para calcular los límites de confianza para la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente. Los cuáles están dados por:

$$b \pm t\sigma_b \quad 3.11$$

$$a \pm t\sigma_a \quad 3.12$$

donde t es la t de student la cual se obtiene para un nivel de confianza deseado y $(l - 2)$ grados de libertad, siendo los límites de confianza para este conjunto de resultados experimentales:



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

$$b \pm t\sigma_b = (5511 \pm 6) \text{ unidades de área } \mu\text{mol}^{-1}$$

$$a \pm t\sigma_a = (0 \pm 14) \text{ unidades de área}$$

Se resalta que este procedimiento estadístico está reportado en el libro de Miller y Miller (2000).

Con el propósito de reducir la incertidumbre en los valores de cantidad de sustancia de metano, se generaron dos calibraciones en intervalos reducidos, el primer intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol y el segundo de (0.8823 a 5.5678) μmol . Cada uno de los conjuntos de resultados experimentales que conforman estos intervalos se muestran en la tabla 3.7, es importante resaltar que cada uno de éstos son el promedio de cinco inyecciones de cantidad de sustancia de metano.

Tabla 3.7. Resultados experimentales para obtener la curva de calibración de la señal del DCT para metano, 1^{er} intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol y 2^{do} intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol

1 ^{er} intervalo		2 ^o intervalo	
n / μmol	Área / unidades de área	n / μmol	Área / unidades de área
0.1417	765	0.8823	4885
0.1437	815	0.8833	4901
0.2854	1602	1.0079	5601
0.2764	1557	1.0149	5594
0.3186	1769	1.0862	5981
0.4803	2660	2.0599	11329
0.5838	3226	3.0356	16758
0.5798	3207	3.0306	16669
0.6522	3608	3.9611	21833
0.6572	3591	4.9197	27079
0.7778	4283	5.3749	29575
0.7808	4294	5.5678	30689
0.8823	4885		

n: cantidad de sustancia; A: señal cromatográfica / unidades de área

En este trabajo, se llevó a cabo el ajuste de cada uno de los intervalos mostrados en la tabla 3.7, obteniendo las gráficas que se muestran en las figuras 3.5 y 3.6 para el primer intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol y del segundo intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol , respectivamente.

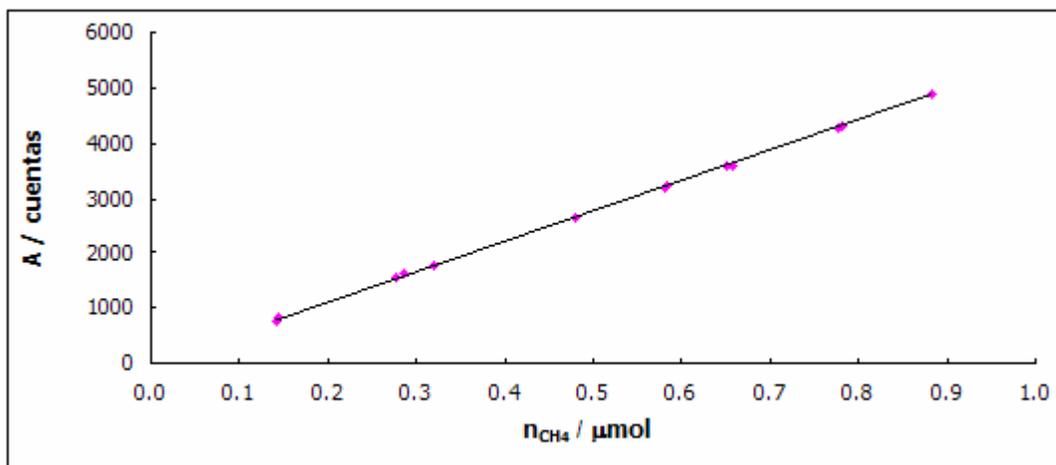


Figura 3.5. Curva de calibración del metano en el 1^{er} intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol

$$A = 5521n$$

$$R^2 = 0.9998$$

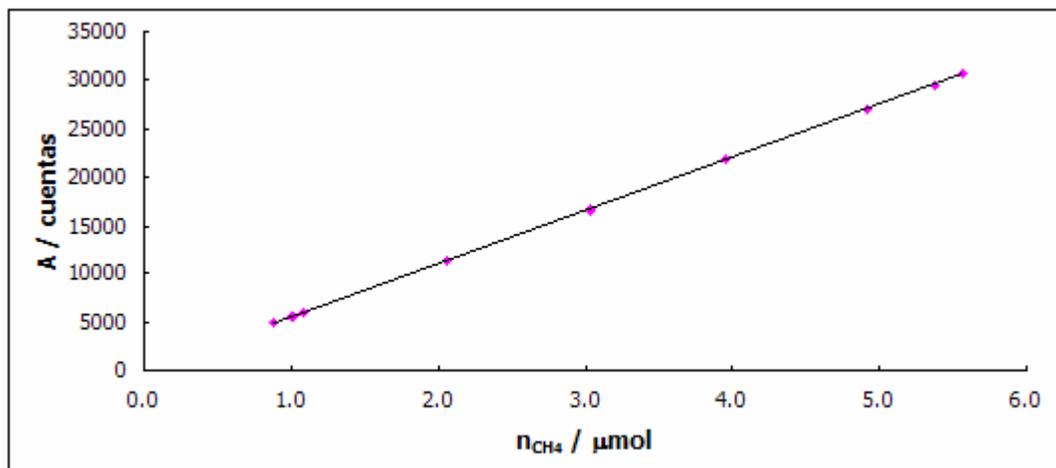


Figura 3.6. Curva de calibración del metano en el 2^o intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol

$$A = 5502n + 25$$

$$R^2 = 1.0000$$

Los valores de los parámetros $\sigma_{A/n}$, σ_{n_o} , σ_n , σ_b , y σ_a se muestran en la tabla 3.8, los cuales se determinaron por medio de las ecuaciones 3.6, a 3.10, respectivamente y el conjunto de resultados para cada uno de los intervalos reportados en la tabla 3.7.



Tabla 3.8. Curva de calibración de la señal del DCT para metano: 1^{er} intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol y 2^{do} intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol

	1 ^{er} intervalo		2 ^o intervalo	
Ecuación de la recta:	$A = 5521n$	4. 13	$A = 5502n + 25$	4. 14
$\sigma_{A/n}$ / unidades de área	21		25	
σ_{n_o} / μmol	0.004		0.005	
σ_n / μmol	0.004		0.005	
σ_b / unidades de área μmol^{-1}	24		4	
σ_a / unidades de área	13		134	

* n: cantidad de sustancia / μmol , A: señal cromatográfica / unidades de área / unidades de área, σ_{n_o} : desviación estándar de n, $\sigma_{A/n}$: desviación estándar del ajuste, σ_b : desviación estándar de la pendiente, σ_a : desviación estándar de la ordenada al origen σ_n : desviación estándar de n.

Como se mencionó anteriormente los valores de σ_b y σ_a se utilizan para calcular los límites de confianza para la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente. Los cuales se muestran a continuación.

Tabla 3.9. Límites de confianza para la pendiente y la ordenada al origen: 1^{er} intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol y 2^{do} intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol

	1 ^{er} intervalo	2 ^o intervalo
t para un límite de confianza de 95%	1.795	1.860
$b \pm t\sigma_b$ / unidades de área μmol^{-1}	5521 ± 43	5502 ± 8
$a \pm t\sigma_a$ / unidades de área	0 ± 24	25 ± 25

* b: pendiente, a: ordenada al origen, t: t de student, σ_b : desviación estándar de la pendiente, σ_a : desviación de la ordenada al origen.

La incertidumbre en los valores de cantidad de sustancia del metano que se utilizó en este trabajo, se determinó a partir de la expresión: $\pm t\sigma_{n_o}$, -con la t de student para un límite de confianza de 95% reportadas en la tabla 3.9- obteniendo para cada uno de los intervalos:



Tabla 3.10. Incertidumbre de la señal cromatográfica del DCT para metano: 1^{er} intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol y 2^{do} intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol

	1 ^{er} intervalo	2 ^o intervalo
$\pm t\sigma_{n_0} / \mu\text{mol}$	± 0.007	± 0.009

* $t\sigma_{n_0}$: incertidumbre

Se observa en la tabla 3.10 que la incertidumbre para los dos intervalos –1^{er} intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol y 2^{do} intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol –, son menores a la incertidumbre obtenida para el intervalo global de (0.1417 y 5.5678) μmol , ya que ésta se encuentra en la segunda cifra significativa, es decir, tiene un valor de $\pm 0.01 \mu\text{mol}$. Por lo que para este trabajo se utilizaron las ecuaciones (4.13) y (4.14) para calcular el valor de la cantidad de sustancia de metano involucrada en el equilibrio del sistema binario metano – pentano . El cálculo detallado del análisis de errores de la curva de calibración del metano se puede ver en el Apartado A.1.5.1.2 del Apéndice A.

b. Pentano

Al igual que para el metano se calibró la señal cromatográfica del DCT para el pentano. La figura 3.7 muestra el cromatograma, donde la señal que corresponde al pentano se encuentra en el tiempo de retención de 2.4 minutos.

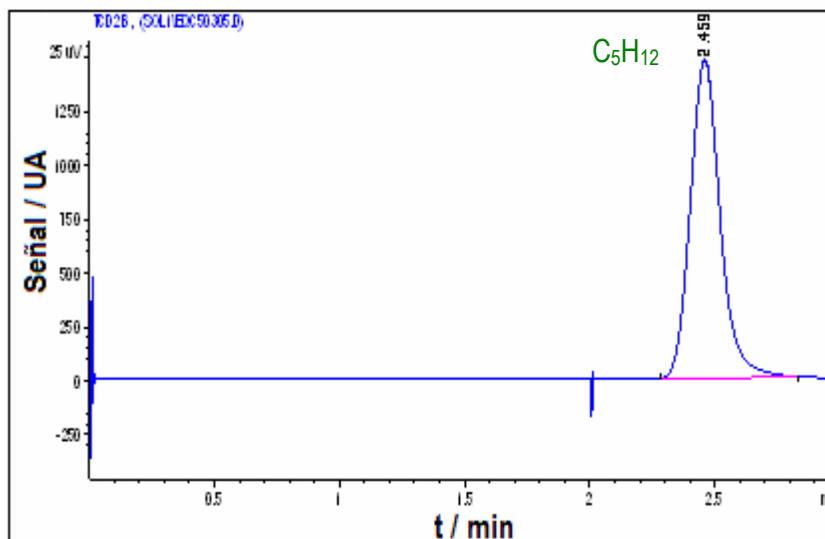


Figura 3.7. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el pentano



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para conocer la cantidad de sustancia del pentano que se inyecta en el cromatógrafo, se utilizó la densidad del líquido con un valor de $(0.6263 \pm 0.0002)^s$ g/cm³, así como el peso molecular (72.15 g/mol), por medio de la ecuación:

$$n = \frac{\rho V}{PM} \quad 3.15$$

Aplicando la función de propagación de errores (ecuación A.16) a la ecuación 3.15 se tiene:

$$\varepsilon(n_{liq}) = \sqrt{\left(\frac{\rho}{PM}\right)^2 (\varepsilon(V))^2 + \left(\frac{V}{PM}\right)^2 (\varepsilon(\rho))^2} \quad 3.16$$

Los resultados experimentales para realizar el cálculo de la incertidumbre de la cantidad de sustancia se muestran en la tabla 3.11, cada uno de ellos corresponde al promedio de cinco inyecciones realizadas de manera independiente.

Tabla 3.11. Resultados experimentales de la cantidad de sustancia de pentano en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol

n / μmol	(C ₅ H ₁₂) μmol	A / unidades de área	σ _A / unidades de área
0.09	0.04	857	113
0.17	0.04	1941	106
0.26	0.04	2959	102
0.35	0.04	3985	308
0.43	0.04	4893	124
0.52	0.04	5744	390
0.61	0.04	6801	211
0.69	0.04	7874	113
0.78	0.04	8890	228
Promedio	0.04		188

n: cantidad de sustancia; ε: error, A: señal cromatográfica / unidades de área; σ_A: desviación estándar de A

Obteniendo la incertidumbre promedio de la cantidad de sustancia de pentano inyectada al cromatógrafo igual a ± 0.04 μmol.

Como se mencionó en la curva de calibración del metano, la señal cromatográfica se mide por medio de áreas. Éstas presentan una desviación estándar, para cada conjunto de cantidad de sustancia de pentano. Se midieron cinco de inyecciones de manera independiente.

La tabla 3.11 muestra los valores de desviación estándar de cada conjunto de áreas de la señal cromatográfica del pentano.

^s Densidad de pentano igual a $(0.6263 \pm 0.0002)^s$ g/cm³ a 293.15K y 0.101 MPa www.nist.gov



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se observa que la desviación estándar promedio del área de la señal cromatográfica del pentano en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol es de ± 188 unidades de área de área.

Los resultados experimentales de este trabajo que se utilizaron para llevar a cabo el análisis de error de la curva de calibración para el pentano se muestran en la tabla 3.11. Como se mencionó anteriormente cada una de estas lecturas son el promedio de cinco inyecciones de cantidad de sustancia del pentano. El procedimiento que se utilizó para la inyección del líquido al cromatógrafo (CG-1) se muestra en el Apartado A.1.5.2 del Apéndice A.

Los resultados experimentales de la tabla 3.11 se ajustaron a la ecuación de la recta (3.4), obteniendo la gráfica de la figura 3.8, la ecuación de la recta (3.17) y el factor de correlación igual a 0.9989:

$$A = 11303n$$

$$3.17$$

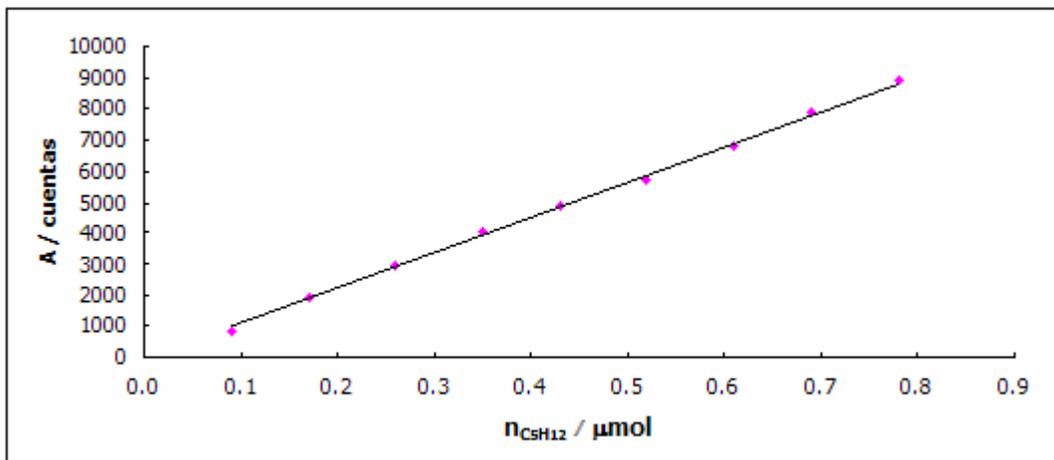


Figura 3.8. Curva de calibración del pentano en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol

La desviación estándar del ajuste $\sigma_{A/n}$, se determinó por medio de la ecuación 3.6, la cual tuvo un valor de ± 97 unidades de área de área. Ésta desviación es menor que la desviación estándar del conjunto de áreas presentados en la tabla 3.11, ya que cuenta con un valor de ± 188 unidades de área de área.

Como se mencionó en la curva de calibración del metano, se sabe que para obtener un valor ajustado de cantidad de sustancia se utiliza la ecuación de la recta, pero también se adquiere una desviación estándar σ_{n_o} , la cual se mide a partir de la ecuación 3.7. Ésta desviación es igual a $\pm 0.006 \mu\text{mol}$.

También se determinó la desviación estándar σ_n con la ecuación 3.8, obteniendo un valor de $\pm 0.009 \mu\text{mol}$. La cual es mayor a la desviación estándar σ_{n_o} , que se obtiene a partir del ajuste.

La incertidumbre en el intervalo de cantidad de sustancia de pentano en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol es de $\pm 0.01 \mu\text{mol}$, el cual se obtuvo por medio de la expresión $\pm t \sigma_{A/n}$ y un valor de $t = 1.940$ para un límite de confianza de 95 %. (Miller y Miller, 2000).



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se comparó el valor de la incertidumbre experimental a partir del ajuste con un valor de $\pm 0.01 \mu\text{mol}$ con el valor de la incertidumbre promedio de la cantidad de sustancia del pentano que tiene un valor de $\pm 0.04 \mu\text{mol}$. Por lo que podemos observar que tienen el mismo orden de magnitud, aunque la incertidumbre promedio es mayor que la incertidumbre experimental.

La desviación estándar para la pendiente σ_b y la ordenada al origen σ_a , se calcularon por medio de las ecuaciones 3.9 y 3.10, obteniendo valores de ± 143 unidades de área μmol^{-1} y ± 70 unidades de área, respectivamente.

Los límites de confianza para la pendiente y la ordenada al origen se determinaron a partir de las ecuaciones 3.11 y 3.12, respectivamente, siendo los límites de confianza para los resultados experimentales en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol :

$$b \pm t\sigma_b = 11303 \pm 277 \text{ unidades de área } \mu\text{mol}^{-1}$$

$$a \pm t\sigma_a = 0 \pm 135 \text{ unidades de área}$$

Con la finalidad de disminuir el valor de la incertidumbre en la cantidad de sustancia del pentano se generaron intervalos reducidos, siendo el primer intervalo de (0.09 a 0.43) μmol y el segundo intervalo de (0.43 a 0.78) μmol . Cada uno de los conjuntos que forman dichos intervalos de este trabajo se muestran en la tabla 3.12. Estos datos son el promedio de cinco inyecciones de cantidad de sustancia de pentano.

Tabla 3.12. Resultados experimentales de la curva de calibración de la señal del DCT para el pentano 1^{er} intervalo de (0.09 a 0.43) μmol y 2^{do} intervalo de (0.43 a 0.78) μmol

1 ^{er} intervalo		2 ^o intervalo	
n / μmol	Á / unidades de área	n / μmol	Á / unidades de área
0.09	987	0.43	4965
0.17	1893	0.61	6923
0.26	2909	0.69	7874
0.35	3956	0.78	8813
0.43	4965		

n: cantidad de sustancia; Á: señal cromatográfica / unidades de área

Se realizó el ajuste de cada uno de los intervalos mostrados en la tabla 3.12, con los cuales se obtuvieron las gráficas de las figuras 3.9 y 3.10, para el primer intervalo de (0.09 a 0.43) μmol y el segundo intervalo de (0.43 a 0.78) μmol , respectivamente.

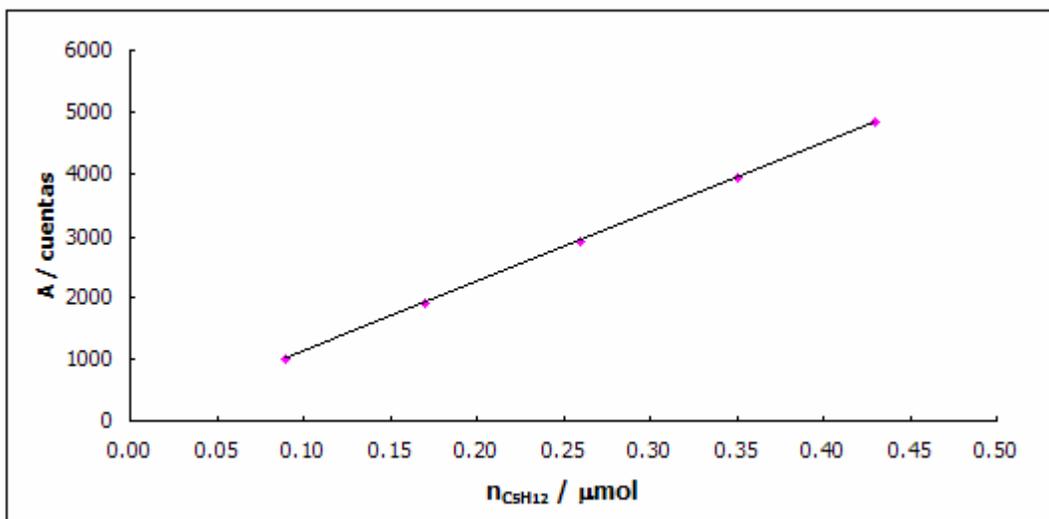


Figura 3.9. Curva de calibración del pentano en el 1^{er} intervalo de (0.09 a 0.43) μmol

$$A = 11263n$$

$$R^2 = 0.9998$$

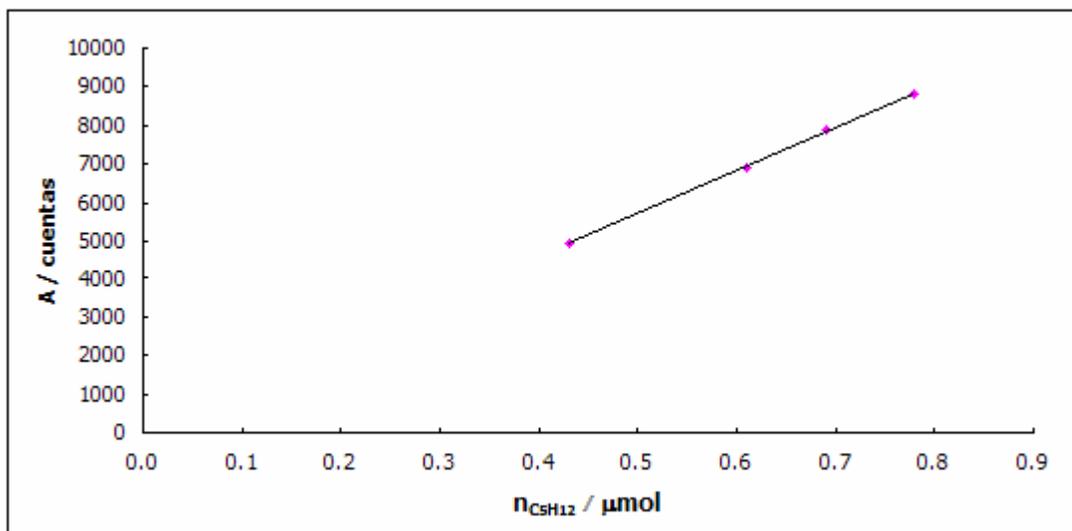


Figura 3.10. Curva de calibración del pentano en el 2^{do} intervalo de (0.43 a 0.78) μmol

$$A = 1147n + 211$$

$$R^2 = 0.9997$$

De las ecuaciones 3.6 a 3.10 y el conjunto de datos para cada uno de los intervalos de cantidad de sustancia del pentano mencionados anteriormente, se calcularon los parámetros estadísticos $\sigma_{A/n}$, σ_{n_0} , σ_n , σ_b , y σ_a , obteniendo los valores que se muestran en la tabla 3.13.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.13. Parámetros estadísticos de la curva de calibración de la señal del DCT para pentano: 1^{er} intervalo de (0.09 a 0.43) μmol y 2^{do} intervalo de (0.43 a 0.78) μmol

	1 ^{er} intervalo		2 ^o intervalo	
Ecuación de la recta:	$A = 11263n$	4. 18	$A = 1147n + 211$	4. 19
$\sigma_{A/n}$ / unidades de área	26		36	
σ_{n_o} / μmol	0.003		0.003	
σ_n / μmol	0.002		0.003	
σ_b / unidades de área μmol^{-1}	93		141	
σ_a / unidades de área	27		90	

n: cantidad de sustancia / μmol , A: señal cromatográfica / unidades de área, σ_{n_o} : desviación estándar de n, $\sigma_{A/n}$: desviación estándar del ajuste, σ_b : desviación estándar de la pendiente, σ_a : desviación estándar de la ordenada al origen σ_n : desviación estándar de n.

Los límites de confianza para la pendiente y la ordenada al origen se obtuvieron a partir de las ecuaciones 3.11 y 3.12, respectivamente. Estos límites se muestran en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. Límites de confianza de la señal cromatográfica del DCT para pentano: 1^{er} intervalo de (0.09 a 0.43) μmol y 2^{do} intervalo de (0.43 a 0.78) μmol

	1 ^{er} intervalo	2 ^o intervalo
t para un límite de confianza de 95%	2.350	2.920
$b \pm t\sigma_b$ / unidades de área μmol^{-1}	11263 ± 219	11047 ± 411
$a \pm t\sigma_a$ / unidades de área	0 ± 63	211 ± 263

* b: pendiente, a: ordenada al origen, t: t de student, σ_b : desviación estándar de la pendiente, σ_a : desviación de la ordenada al origen.

En la tabla 3.15 se muestra la incertidumbre que presenta cada uno de los intervalos de cantidad de sustancia de pentano, que se calculó a partir de la expresión $\pm t\sigma_{n_o}$ y con la t de student reportada en la tabla 3.14.

Tabla 3.15. Incertidumbre de la señal cromatográfica del DCT para pentano: 1^{er} intervalo de (0.09 a 0.43) μmol y 2^{do} intervalo de (0.43 a 0.78) μmol

	1 ^{er} intervalo	2 ^o intervalo
$\pm t\sigma_{n_o}$ / μmol	± 0.008	± 0.008

* $t\sigma_{n_o}$: incertidumbre



En la tabla 3.15 se observa que la incertidumbre para los intervalos reducidos de la cantidad de sustancia de pentano tienen el mismo valor de $\pm 0.008 \mu\text{mol}$, y que presentan menor incertidumbre al del intervalo global de (0.09 a 0.78) μmol que es de $\pm 0.01 \mu\text{mol}$. Por lo que se utilizó para el cálculo de cantidad de sustancia de pentano presente en el equilibrio líquido/vapor del sistema binario metano – pentano las ecuaciones 3.18 y 3.19. El cálculo de la calibración del pentano se puede ver en el Apartado A.1.5.2.1 del Apéndice A.

3.2.3. Resultados experimentales

Como se mencionó en el capítulo anterior se utilizó el procedimiento y equipo experimental, obteniendo los cromatogramas mostrados en la figura 3.11 para la fase líquida y en la figura 3.12 para la fase vapor –muestras a 310.927 K y 16.960 MPa. Los cromatogramas muestran diferentes picos que corresponden a las señales de las sustancias que comprenden el sistema, siendo que en el tiempo de retención de 2.855 minutos se encuentra la señal del metano, y en el tiempo de retención de 3.043 minutos la del pentano. Aunque se genera ruido por la válvula de conmutación en el tiempo de 2.89 minutos y a su vez se muestra una pequeña cantidad de nitrógeno en el tiempo de retención de 1.9 minutos, la cual es una impureza del metano.

Las señales son integradas por medio del software del cromatógrafo y a partir de las curvas de calibración mencionadas anteriormente se obtiene la cantidad de sustancia de cada uno de los componentes, posteriormente se calculó la fracción molar en el equilibrio líquido/vapor para cada uno de ellos. Es importante resaltar que para cada uno de los puntos en equilibrio, se inyectaron cinco muestras al cromatógrafo de cada una de las fases involucradas en el equilibrio, para ser analizadas y así calcular el promedio de ellas para obtener la cantidad de sustancia de cada uno de los componentes para determinar la fracción molar, también se hace mención que estos cromatogramas son ejemplo de toda la serie de inyecciones que se efectuaron para la elaboración del estudio del equilibrio líquido/vapor.

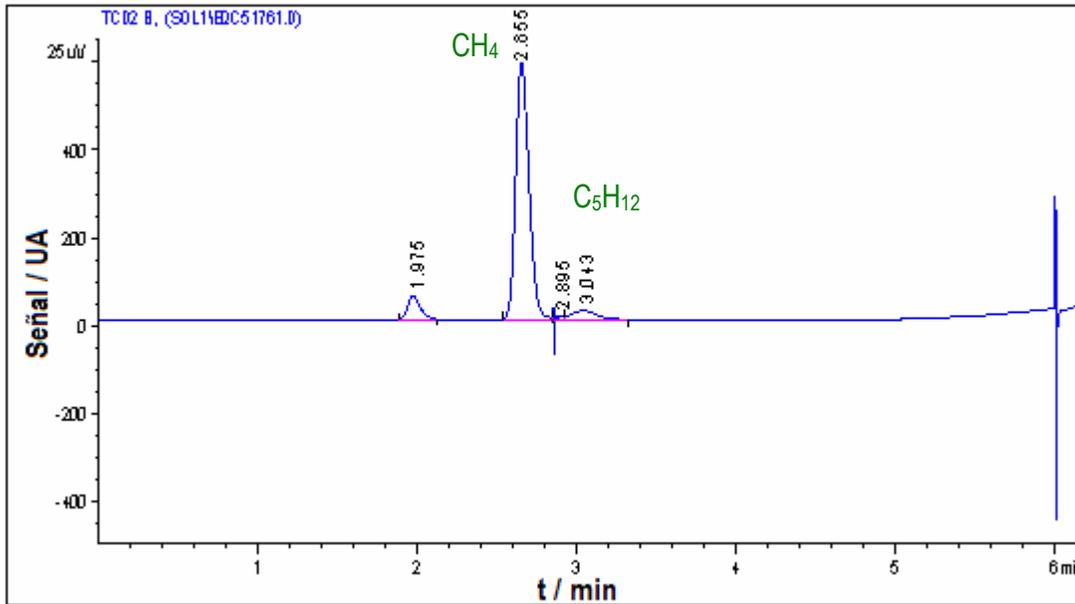


Figura 3.11. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante el análisis de la fase líquida del sistema metano – pentano a 310.927 K y 16.960 MPa.

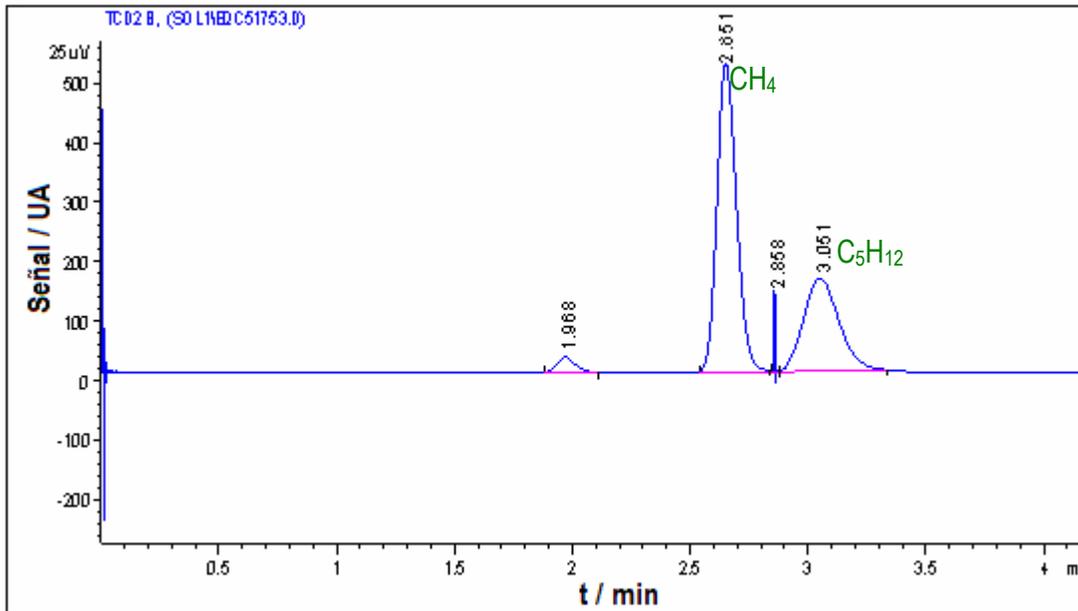


Figura 3.12. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante el análisis de la fase vapor del sistema metano – pentano a 310.927 K y 16.960 MPa

Reiff et al. (1987) realizaron el estudio del ELV del sistema metano – pentano a una temperatura de 310.89 K en un intervalo de presión de (0.6930 a 16.1000) MPa, Sage et al. (1942) de 310.93 K del mismo sistema en un intervalo de presión de (0.138 – 15.513) MPa, y en este trabajo se llevó a cabo el



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

estudio a una temperatura de 310.927 K en un intervalo de presión de (0.418 a 15.536) MPa. Es importante conocer la incertidumbre de cada una de las variables que involucra el ELV tanto para los datos reportados por Reiff et al. (1987) y Sage et al. (1942), como para este trabajo. La calibración de los sensores de temperatura que se utilizaron en este trabajo fue realizada por el fabricante de acuerdo a la información técnica contenida en el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST, por sus siglas en inglés) Nota técnica 1265 1.0 mA, y así como el transductor de presión que se empleó en este trabajo fue calibrado por el fabricante de acuerdo al NIST de Estados Unidos, (ver Apartados A.1.1. y A.1.2. del Apéndice A). En este trabajo, se calculó la incertidumbre en la fracción molar en la fase líquida y en la fase vapor por medio de la propagación de errores (ver Apartado A.2.1. del Apéndice A).

La tabla 3.16 muestra la incertidumbre de las variables involucradas en el equilibrio líquido/vapor del sistema binario metano – pentano para los datos reportados por Reiff et al. (1987), Sage et al. (1942) y para el mismo sistema estudiado en este trabajo. Cabe mencionar que la incertidumbre de la fracción molar de este trabajo, se cálculo a partir de los datos de la tabla 3.17.

Tabla 3.16. Incertidumbre de las variables de medición

	Incertidumbre T / K	Incertidumbre P/ MPa	Incertidumbre Fracción molar	Pureza
Este trabajo	± 0.005	± 0.007	± 0.005 x ± 0.008 y	C ₁ : GUAP* C ₅ : 99+ % anhidro
Reiff, et al., ¹⁵	± 0.01	± 0.0001	± 0.003	C ₁ : 99.995 % C ₅ : 99+ %
Sage, et al., ¹⁶	± 0.03	± 0.002 (0.138 – 6.895) ± 0.01 (6.90 – 15.51)	± 0.0001	C ₁ : 99.999 % C ₅ : 99.993%

* GUAP: Grado de ultra alta pureza

En la tabla 3.16 se puede observar que los trabajos de Reiff et al. (1987) y Sage et al. (1942) reportan una incertidumbre mayor en temperatura que la de este trabajo, ya que estos presentan su incertidumbre en la segunda cifra significativa y la incertidumbre experimental en este trabajo recae en la tercera cifra significativa. La incertidumbre de presión que se reporta en este trabajo es mayor que la de Reiff et al. (1987) y a la de Sage et al. (1942) en el intervalo de (0.138 a 6.895) MPa, pero menor en el intervalo de (6.90 a 15.51) MPa. La incertidumbre en la fracción molar de ambas fases en este trabajo es mayor a la reportada por los otros autores, aunque en el mismo orden de magnitud, esto se debe a que las muestras tomadas en este trabajo de ambas fases son pequeñas.

En la tabla 3.17, se presentan los resultados experimentales P-T-x-y de cada uno de los autores, así como los de este trabajo. El estudio del sistema binario se realizó a una temperatura de (310.927 \pm 0.005) K en un intervalo de ((0.418 a 15.536) \pm 0.007) MPa.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.17. Resultados experimentales P-T-x-y de ELV para el sistema metano (1) – pentano (2)

Este trabajo, 310.927 K			Reiff et al. (1987) 310.89 K			Sage et al. (1942), 310.93 K		
P / MPa	x₁	y₁	P / MPa	x₁	y₁	P / MPa	x₁	y₁
0.418	0.014	0.801	0.69	0.030	0.835	0.108	0.0000	0.0000
0.436	0.028	0.641	1.39	0.064	0.910	0.138	0.0010	0.2090
0.443	0.019	0.617	2.76	0.131	0.943	0.276	0.0090	0.5890
0.762	0.030	0.918	4.13	0.191	0.953	0.414	0.0150	0.7160
1.074	0.048	0.927	5.51	0.249	0.957	0.552	0.0220	0.7800
1.446	0.062	0.918	6.95	0.308	0.956	0.690	0.0290	0.8180
2.768	0.121	0.948	8.62	0.377	0.954	1.034	0.0460	0.8700
4.217	0.183	0.941	10.35	0.447	0.950	1.379	0.0630	0.8940
5.568	0.257	0.951	10.56	0.451	0.947	2.069	0.0960	0.9200
6.896	0.321	0.957	12.03	0.511	0.939	2.758	0.1280	0.9320
8.627	0.376	0.953	12.10	0.518	0.937	4.137	0.1910	0.9430
10.501	0.460	0.950	13.77	0.583	0.924	5.516	0.2510	0.9460
12.176	0.507	0.942	15.46	0.667	0.893	6.895	0.3080	0.9470
13.793	0.591	0.923	16.10	0.712	0.866	8.619	0.3750	0.9460
15.536	0.688	0.908				10.343	0.4390	0.9410
						12.066	0.5040	0.9330
						13.790	0.5790	0.9200
						15.514	0.6770	0.8970
						*16.927	0.8240	0.8240

P: presión, x₁: fracción molar de metano en el equilibrio líquido; y₁: fracción molar de metano en la fase vapor; *Punto crítico

En la tabla 3.17 se puede ver que la diferencia de temperatura entre este trabajo y el de Reiff et al. (1987), es de 0.037 K y con respecto al de Sage et al. (1942), es de 0.003 K, aunque no afecta al comparar los resultados experimentales. El intervalo de presión de este trabajo cae dentro del intervalo en donde Sage et al. (1942) estudiaron el ELV del sistema, y con respecto a Reiff et al. (1987) se trabajó a menor presión, aunque no se alcanzó la máxima presión con la que trabajaron estos autores.

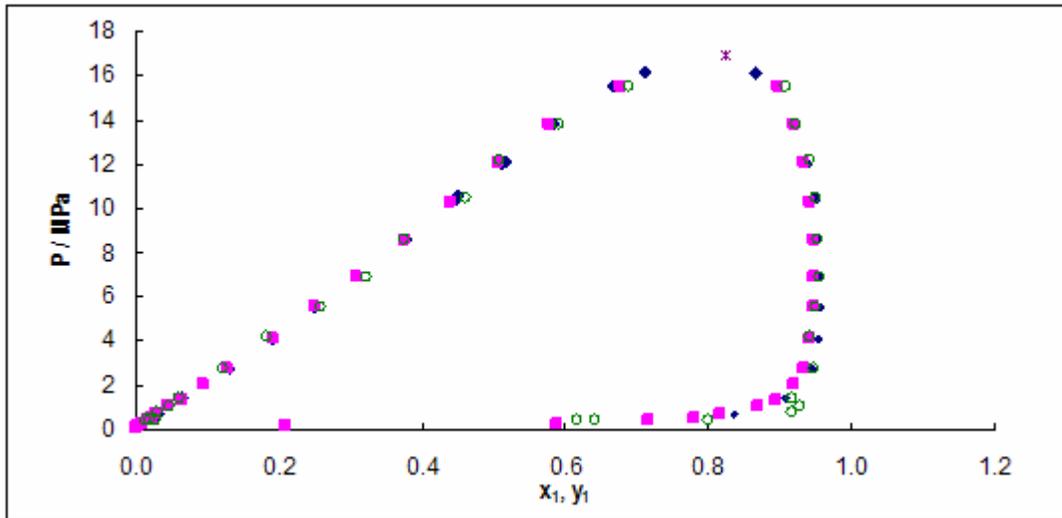


Figura 3.13. Comparación de los resultados experimentales P-T-x-y del ELV de este trabajo con los de otros autores, a 310.927 K, para el sistema metano (1) – pentano (2)

- ◆ Reiff et al., 1987
- Sage et al., 1942
- * Punto crítico, (16.927 MPa, 310.93K); Sage et al., 1942
- ◇ Este trabajo

Con la ayuda de la figura 3.13 y la literatura se puede observar que obedece el comportamiento del diagrama de fase tipo I propuesto por Van Konynenburg y Scout (Prausnitz et al., 2000), ya que éste sistema metano – pentano consta de componentes que tienen propiedades similares (ver apartado 1.1.4. del Capítulo 1). Se puede ver claramente que resultados experimentales de este trabajo tienen el mismo comportamiento que los resultados de Reiff et al. (1987) y de Sage et al. (1942).

También es interesante observar el comportamiento de los resultados experimentales del ELV por medio de una ecuación de estado, para éste sistema de referencia se hizo el ajuste con la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50), con el parámetro de interacción binario k_{ij} (ecuación 1.129), el cual fue ajustado mediante el simulador de procesos PROII (ver figura 1.4). Se utilizó el cálculo de una evaporación instantánea para obtener la concentración del ELV (ver figura 1.5).

Se realizó el ajuste de los resultados experimentales de este trabajo del sistema metano – pentano obteniendo el parámetro de interacción binaria $k_{ij} = 0.003$. Al confrontar cada uno de los puntos experimentales de este trabajo con los calculados por la ecuación de estado de Peng-Robinson se obtuvo una desviación estándar de 0.015 en fracción molar para la fase líquida y de 0.054 en fracción molar para la fase vapor. La figura 3.14, muestra el comportamiento de los resultados experimentales y los datos calculados. Las figuras 3.15 y 3.16 muestran las diferencias que existen entre ellos. Se puede observar que la mayoría de las diferencias ya sea de la fase líquida o de la fase vapor caen dentro de la incertidumbre experimental de este trabajo, es decir, ± 0.005 para la fracción molar de la fase líquida y ± 0.008 fracción molar para la fase vapor, por lo que se puede decir que la ecuación de



estado de Peng-Robinson es una ecuación que reproduce bien el comportamiento fenomenológico del sistema en estudio.

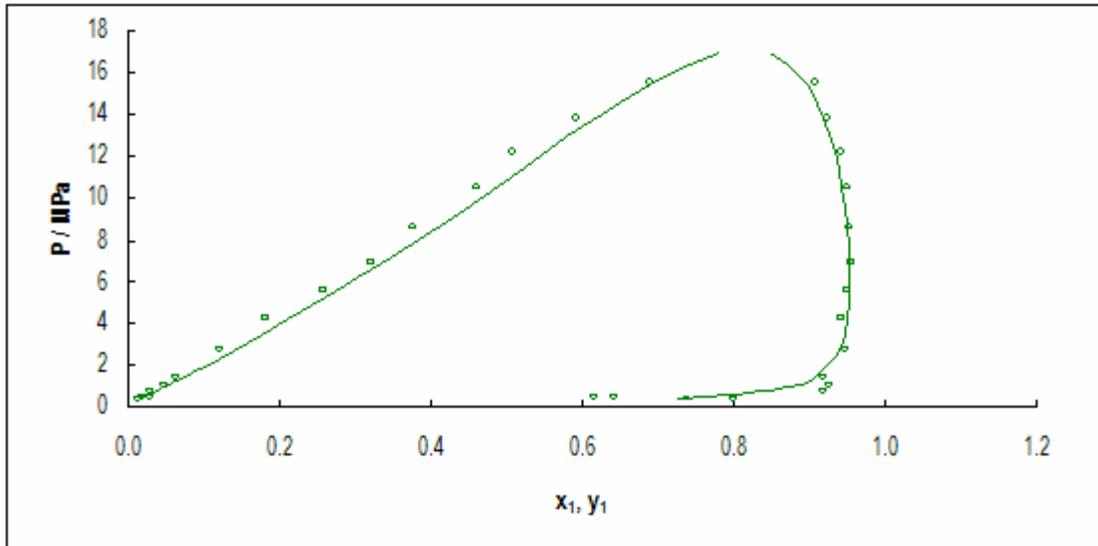


Figura 3.14. Comparación de los resultados experimentales y los datos obtenidos del ELV por la ecuación de estado de Peng-Robinson (1.50) para el sistema metano (1) – pentano (2) a 310.927 K.

○ Datos experimentales — Datos calculados

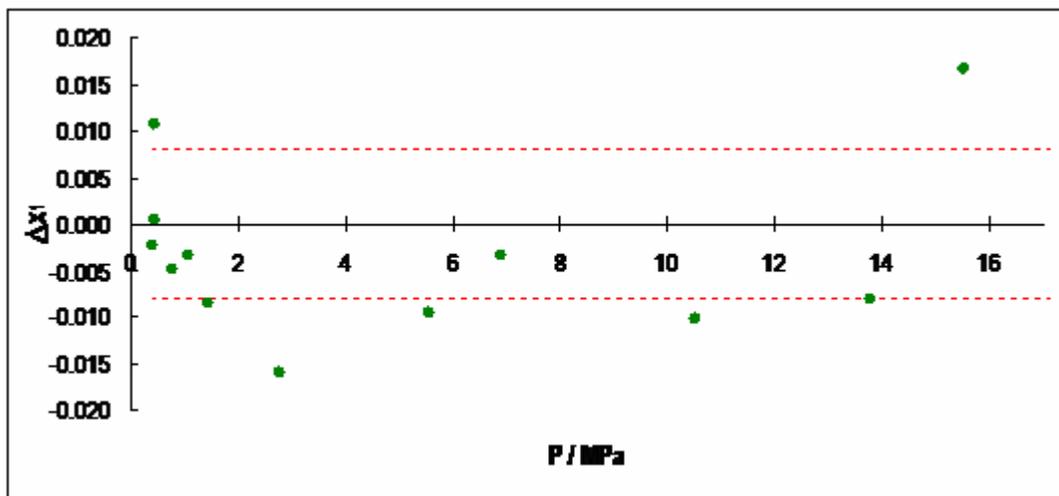


Figura 3.15. Diferencia de la fracción molar de la fase líquida del metano de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson como función de la presión a 310.927 K.

----- Incertidumbre experimental

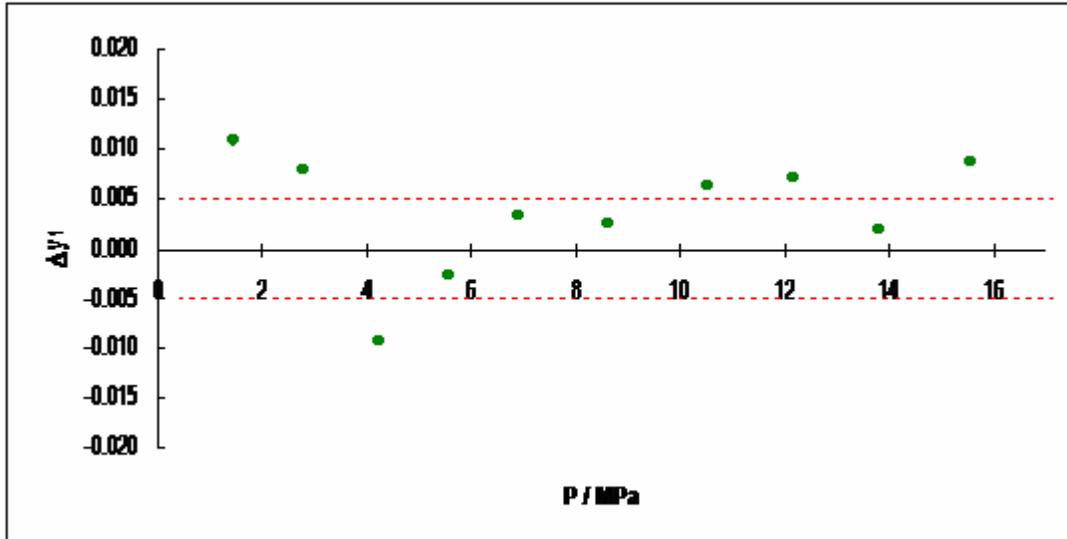


Figura 3.16. Diferencia de la fracción molar de la fase vapor del metano de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson como función de la presión a 310.927 K.

----- Incertidumbre experimental

Se llevó a cabo el ajuste por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50) de los datos encontrados en la literatura, debido a que no se tiene datos puntuales con respecto a los datos reportados en este trabajo (ver figuras 3.17 y 3.18). En la tabla 3.18, se muestran los parámetros de interacción binaria k_{ij} para la regla de mezclado (ecuación 1.129).

Tabla 3.18. Parámetros de interacción binaria k_{12} de la ecuación de estado de Peng-Robinson para el sistema metano (1) – pentano(2) a 310.927 K

	k_{12}
Este trabajo	0.003
Reiff et al. (1987)	0.021
Sage et al. (1942)	0.009

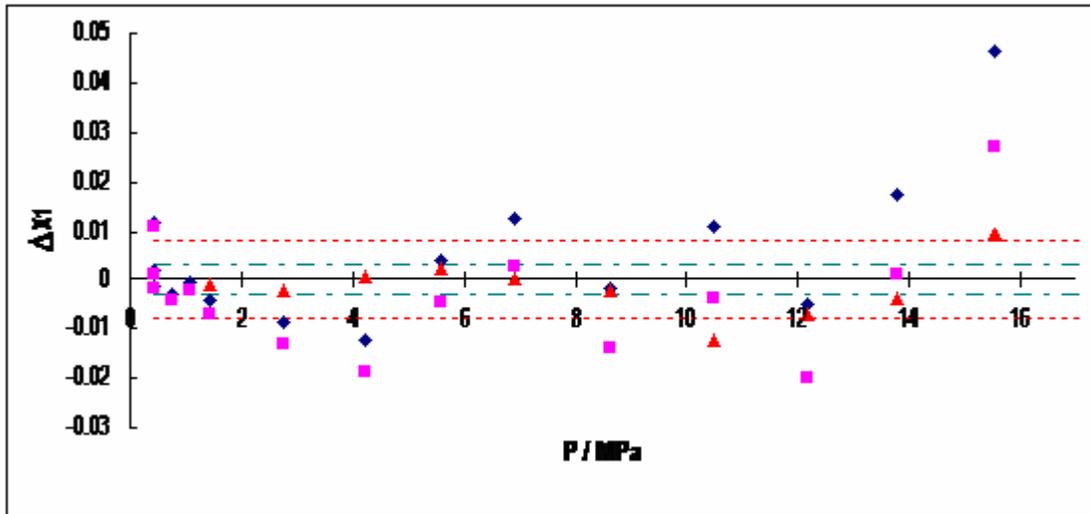


Figura 3.17. Diferencia de la fracción molar de la fase líquida del metano de este trabajo con los datos de la literatura obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson como función de la presión a 310.927 K.

- ◆ Reiff et al., 1987
- ◆ Sage et al., 1942
- Este trabajo, incertidumbre
- ▲ Sage y Reiff
- - - Sage y Reiff, incertidumbre

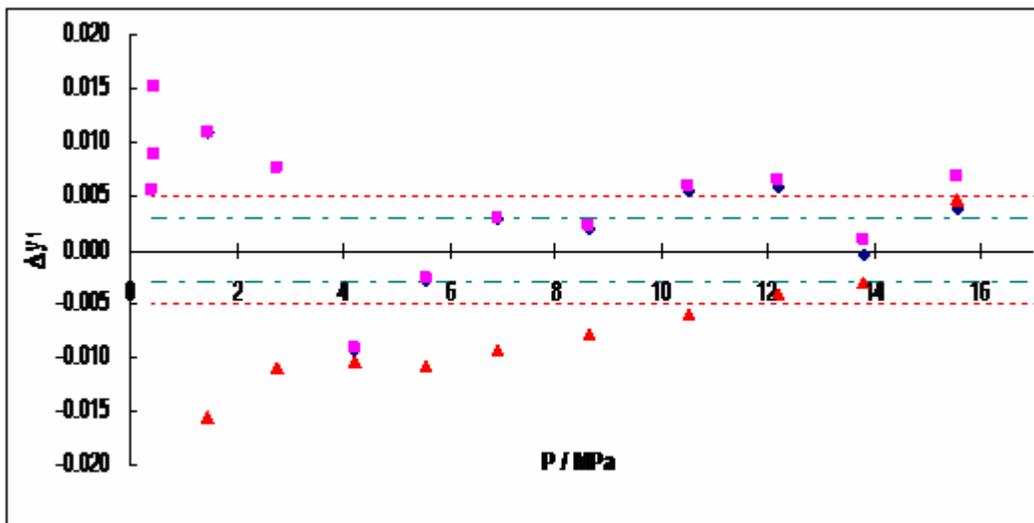


Figura 3.18. Diferencia de la fracción molar de la fase vapor del metano de este trabajo con los datos de la literatura obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson como función de la presión a 310.927 K.

- ◆ Reiff et al., 1987
- ◆ Sage et al., 1942
- Este trabajo, incertidumbre
- ▲ Sage y Reiff
- - - Sage y Reiff, incertidumbre



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se puede observar en las figuras 3.17 y 3.18 la mayoría de las diferencias caen dentro de la incertidumbre de este trabajo tanto en la fase líquida como en la fase vapor.

Empleando la ecuación de estado ajustada en este trabajo a los datos de la literatura se hizo una comparación entre los datos de literatura. Se observó que existe una pequeña diferencia en la fase líquida, y en la fase vapor la diferencia es grande, mayor que la incertidumbre experimental reportada en cada uno de los trabajos de la literatura antes citados (ver tabla 3.16). Esta diferencia disminuye monótonicamente conforme la presión aumenta.

La desviación estándar entre los resultados experimentales de este trabajo y los datos de Reiff et al. (1987) y Sage et al. (1942) se presenta en la tabla 3.19, así como la desviación estándar (calculada con la ecuación A.9 del Apéndice A) que presentan entre ambos.

Tabla 3.19. Desviación estándar del sistema metano – pentano a 310.927 K

	σ_x	σ_y
Reiff et al., 1987	0.015	0.052
Sage et al., 1942	0.012	0.025
Reiff et al., 1987 y Sage et al., 1942	0.005	0.009

$t\sigma_{x_0}$: Incertidumbre experimental; σ_x : desviación estándar de la fracción molar en la fase líquida; σ_y : desviación estándar de la fracción molar en la fase vapor.

Este trabajo presenta mayor desviación estándar con respecto a los datos reportados por Reiff et al. (1987) que con los de Sage et al. (1942), sin embargo, los dos conjuntos de desviación estándar tienen el mismo orden de magnitud, para ambas fases, es decir, que la cifra significativa está en el segundo orden de magnitud.

Por lo que aquí se puede resumir que los resultados experimentales obtenidos en este trabajo para el sistema metano – pentano a 310.927 K comparan muy bien con los datos reportados por Reiff et al. (1987) y por Sage et al. (1942).



3.3. Sistema nitrógeno – octano

3.3.1. Presión de vapor del octano

Como se vio en el apartado 1.3 del Capítulo 1, la presión de vapor es cuando un líquido se vaporiza en un espacio vacío y alcanza un estado de equilibrio, es decir, ejerciendo la misma presión sobre las fases en equilibrio, y se puede ver afectada si por algún motivo se encuentra un gas inerte insoluble. Así que se llevó a cabo como primer paso la medición de la presión de vapor del octano en el intervalo de temperatura de (278.110 a 293.320) K para corroborar que se encontraba totalmente puro. Los resultados experimentales se compararon con los datos calculados por medio de la ecuación de Ambrose y Walton (1989) (ecuación 1.133), en la cual se utilizaron las constantes a, b, c, d, la presión y temperatura críticas del disolvente reportadas en la tabla 3.20. Cabe mencionar que la presión de vapor calculada por medio de la ecuación de Ambrose y Walton tiene una incertidumbre de ± 0.005 MPa, el indicador de temperatura que se utilizó en este trabajo cuenta con una exactitud de ± 0.005 K y el transductor de presión cuenta con una exactitud ± 0.001 MPa y las lecturas de presión de vapor tienen una incertidumbre de ± 0.007 MPa.

Tabla 3.20. Constantes de Ambrose y Walton, (1989), P_c y T_c del octano

T_c / K	P_c / MPa	a	b	c	d
568.95	2.49	-8.04937	2.03865	-3.312	-3.6480

En la tabla 3.21 se presentan los resultados experimentales de este trabajo y los datos calculados de la presión de vapor del octano, donde se puede observar que existe una desviación estándar de 0.0002 MPa, la cual cae dentro de la incertidumbre de la ecuación de Ambrose y Walton que tiene un valor de ± 0.005 MPa. En la figura 3.19 se muestra la comparación de los datos experimentales de la presión de vapor de octano de este trabajo, con los datos de literatura (Thermodynamics, 1971; Smith et al., 1986; Selected, 1980; Carruth et al., 1973; Hossenlopp et al., 1981; Willingham et al., 1945; Cook, 1958; Felsing et al., 1942; McMicking, 1961.) y la presión de vapor calculada por la ecuación de Ambrose y Walton. Por lo que se puede observar que tienen un comportamiento similar y por lo tanto el octano que se utilizó en este trabajo presenta una buena calidad.

Tabla 3.21. Presión de vapor $P^\circ(T)$ experimental y calculada del octano

T / K	$P^\circ_{\text{experimental}} / MPa$	$P^\circ_{\text{calculada}} / MPa$	$(P^\circ_{\text{calculada}} - P^\circ_{\text{experimental}})^2$	error / %
278.110	0.0007	0.0005	0.0000001	18.92
279.290	0.0008	0.0006	0.0000004	34.88
281.300	0.0009	0.0007	0.0000005	31.70
283.310	0.0009	0.0008	0.0000001	12.55
285.280	0.0010	0.0009	0.0000003	18.25
287.330	0.0012	0.0010	0.0000005	22.83
289.340	0.0013	0.0011	0.0000002	13.77
291.270	0.0015	0.0013	0.0000005	17.38
293.320	0.0017	0.0014	0.0000008	20.24
Promedio			0.00000034	21.17
			/ MPa	0.0002

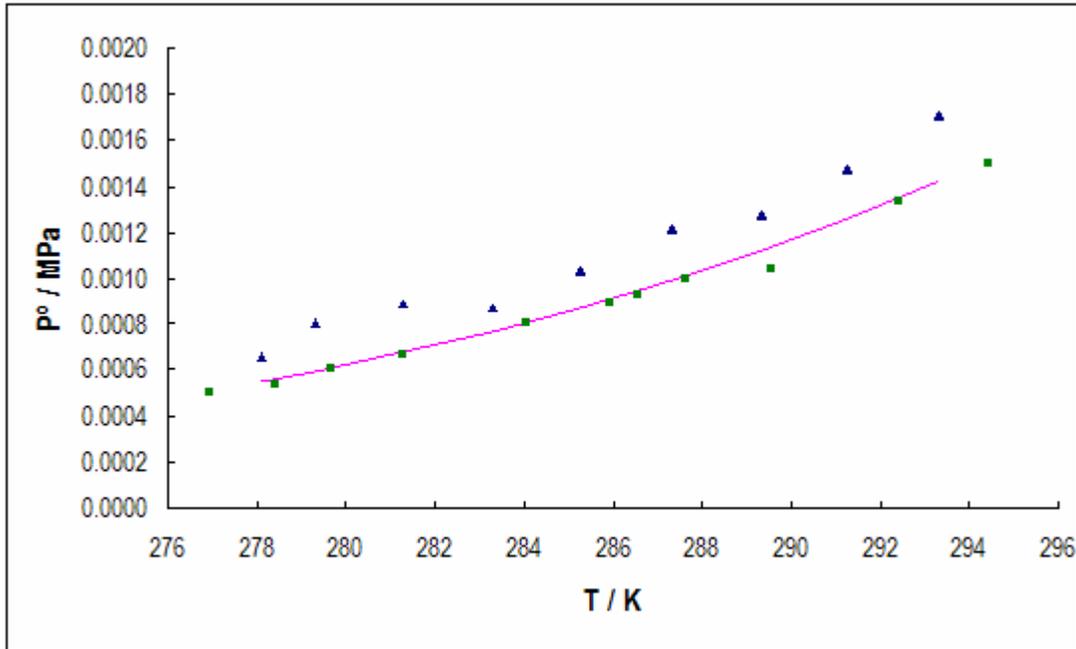


Figura 3.19. Presión de vapor de octano

— P° calculada ▲ P° experimental, este trabajo ■ P° experimentales autores varios

En la tabla 3.22 se presenta la presión de vapor experimental y calculada por medio de la ecuación de Antoine (ecuación 1.134) del octano. En ésta se puede observar que ambas ecuaciones presentan un comportamiento similar, lo cual se observa en la figura 3.20.

Tabla 3.22. Presión de vapor P° (T) experimental y calculada por la ecuación de Antoine del octano

T / K	P° _{experimental} / MPa	P° _{calculada} / MPa	(P° _{calculada} - P° _{experimental}) ²	error / %
278.110	0.0007	0.0006	0.00000001	17.50
279.290	0.0008	0.0006	0.00000004	33.28
281.300	0.0009	0.0007	0.00000004	30.20
283.310	0.0009	0.0008	0.00000001	11.33
285.280	0.0010	0.0009	0.00000002	17.06
287.330	0.0012	0.0010	0.00000005	21.62
289.340	0.0013	0.0011	0.00000002	12.75
291.270	0.0015	0.0013	0.00000004	16.37
293.320	0.0017	0.0014	0.00000008	19.32
		Promedio	0.00000031	19.94
		/ MPa	0.0002	

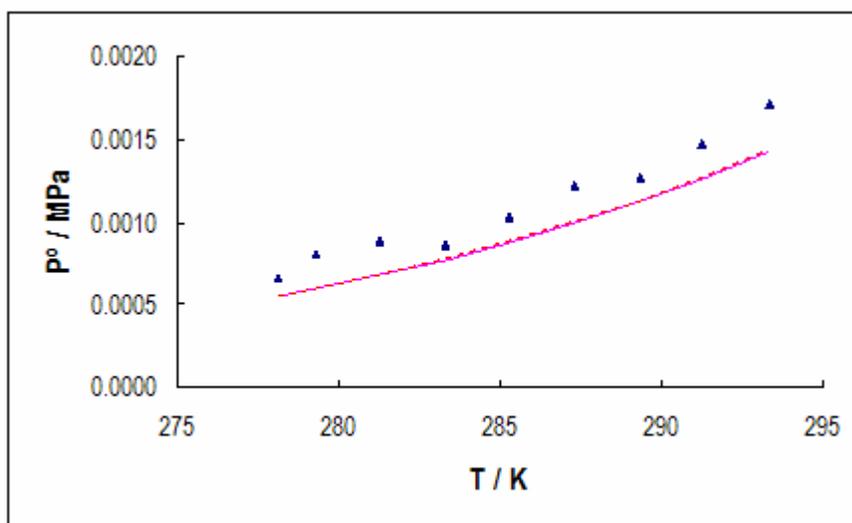


Figura 3.20. Presión de vapor de octano

- P° calculada por ec. Ambrose y Watson
- ▲ P° experimental, este trabajo
- - - P° calculada por ec. de Antoine

3.3.2. Curvas de calibración

a. Nitrógeno

Previamente al estudio del equilibrio líquido/vapor del sistema binario nitrógeno–octano se llevó a cabo la calibración de la señal emitida por el detector cromatográfico para cada una de las sustancias involucradas en el sistema.

La figura 3.21 muestra el cromatograma, en donde la señal que corresponde al nitrógeno se encuentra en el tiempo de retención 1.4 minutos. Cabe mencionar que éste cromatograma es un ejemplo de la serie de inyecciones que se llevaron a cabo para la realización de la curva de calibración, y se inyectó cada punto cinco veces, para corroborar su reproducibilidad.

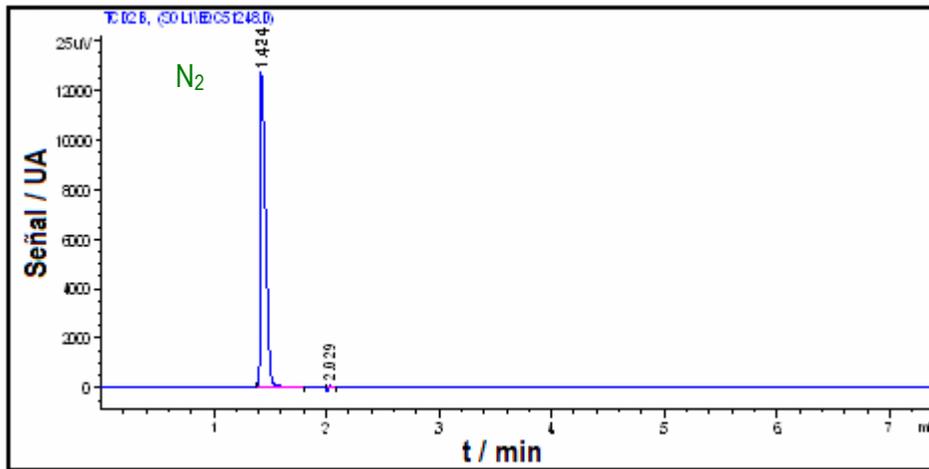


Figura 3.21. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el nitrógeno

Para conocer la cantidad de sustancia de nitrógeno que se inyectó al cromatógrafo (CG-1), se llevó a cabo el mismo procedimiento para conocer la cantidad de sustancia de metano, es decir, se utilizó la ecuación de los gases ideales (ecuación 3.1), debido a que se trabaja a presiones bajas. Con el volumen de la válvula de inyección de $(250 \pm 0.05) \mu\text{L}$, la temperatura de la válvula de $(433.150 \pm 0.005) \text{K}$ y la presión a la que se controla la inyección esto es en un intervalo de $((0.0015 \text{ a } 0.0800) \pm 0.0002^{\dagger}) \text{MPa}$ con un intervalo de cantidad de sustancia $(0.1077 \text{ a } 5.5590) \mu\text{mol}$.

También se aplicó la función de propagación de errores (ecuación 3.2). Los resultados experimentales que se utilizaron para realizar el cálculo de la incertidumbre de la cantidad de sustancia se muestran en la tabla 3.23. Cada uno de ellos corresponde al promedio de cinco inyecciones realizadas de manera independiente.

Tabla 3.23. Resultados experimentales de la curva de calibración de la señal del DCT para nitrógeno en el intervalo de $(0.1077 \text{ a } 5.5590) \mu\text{mol}$

$n / \mu\text{mol}$	$(N_2) / \mu\text{mol}$	A / unidades de área	$\sigma_A / \text{unidades de área}$
0.1077	0.00002	2275	230
0.2561	0.00005	4018	162
0.2652	0.00005	4369	197
0.3353	0.00007	5518	23
0.4314	0.00009	6874	291
0.5574	0.00011	9150	809
0.6326	0.00013	10406	996
0.8150	0.00016	13055	242
0.8877	0.00018	14443	315

[†] El valor de $\pm 0.0002 \text{ MPa}$ corresponde a la incertidumbre experimental del transductor de presión Valydine CD223 (IP3), ver el análisis de errores en el Apartado A.1.4. del Apéndice A.



Tabla 3.23. Continuación

$n / \mu\text{mol}$	$(\sigma_n) / \mu\text{mol}$	A / unidades de área	$\sigma_A / \text{unidades de área}$
0.9643	0.00019	15398	233
1.0834	0.00022	17316	403
1.1369	0.00023	18201	380
2.1912	0.00044	35237	264
3.0751	0.00062	49467	522
4.0187	0.00080	64719	365
4.9326	0.00099	79140	581
5.3402	0.00107	85810	1871
5.5590	0.00111	89141	153
Promedio	0.0004		446

n: cantidad de sustancia; σ_n : error; A: señal cromatográfica / unidades de área; σ_A : desviación estándar de A

Por lo que incertidumbre promedio de la cantidad de sustancia de nitrógeno inyectada al cromatógrafo es de $\pm 0.0004 \mu\text{mol}$.

Al igual que para conocer el número de cifras significativas de la cantidad de sustancia, se realizó el análisis para el área de la señal cromatográfica de cada una de las inyecciones de nitrógeno al cromatógrafo. Por lo que se determinó la desviación estándar por medio de la ecuación 3.3.

Obteniendo la desviación estándar promedio de ± 446 unidades de área de área.

Los resultados experimentales que se utilizaron para realizar la curva de calibración de la señal del DCT para el nitrógeno se presentan en la tabla 3.23, cada una de las lecturas corresponde al promedio de cinco inyecciones realizadas de manera independientes. Estas inyecciones se llevaron a cabo como se describe en la sección A.1.5.1 del Apéndice A.

Los resultados mostrados en la tabla 3.23 se ajustaron a la ecuación de la recta (3.1), obteniendo:

$$A = 16063n \quad (3.20)$$

Presentando éste ajuste un factor de correlación igual a 0.9996.

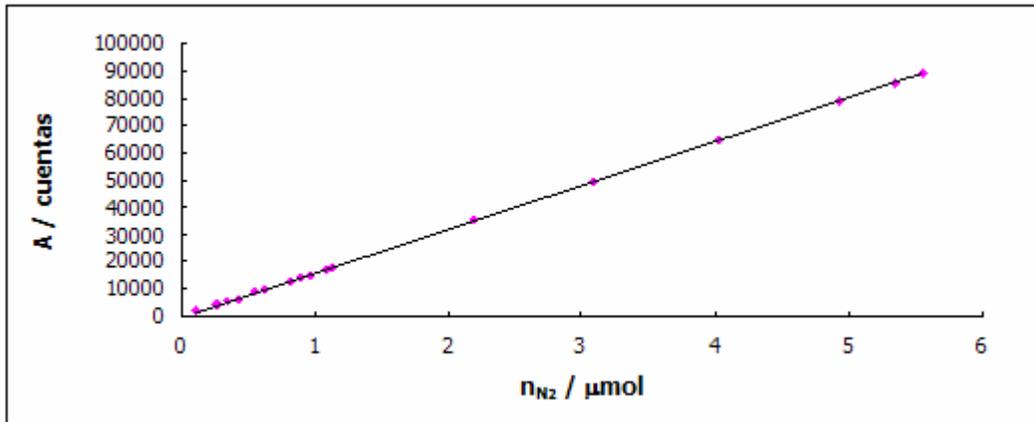


Figura 3.22. Curva de calibración del nitrógeno en el intervalo de (0.1077 a 5.5590) μmol

Se determinó la desviación estándar del ajuste $\sigma_{A/n}$, por medio de la ecuación 3.6, obteniendo ± 187 unidades de área de área. La cual es menor a la desviación estándar promedio de las áreas, ya que tienen un valor de ± 446 unidades de área de área.

Anteriormente se mencionó que se necesita un valor ajustado de cantidad de sustancia para nitrógeno, el cual adquiere una desviación estándar σ_{n_o} , (ecuación 3.7), igual a $\pm 0.006 \mu\text{mol}$.

También se determinó la desviación estándar σ_n , con la ecuación 3.8, obteniendo un valor de $0.01 \mu\text{mol}$. La cual es mayor que el valor de σ_{n_o} , que se obtiene a partir del ajuste.

La incertidumbre en la cantidad de sustancia se determinó a partir de la expresión $\pm t\sigma_{y/x}$, y el valor de $t = 1.75$ para un límite de confianza de 95 %, obteniendo un valor de $\pm 0.01 \mu\text{mol}$ para el intervalo de cantidad de sustancia de nitrógeno de (0.1077 a 5.5590) μmol .

Al comparar el valor de la incertidumbre experimental con el valor de la incertidumbre promedio de la cantidad de sustancia de octano. Se observa que la incertidumbre experimental es mayor a la incertidumbre promedio ya que esta es igual $\pm 0.0004 \mu\text{mol}$.

La desviación estándar para la pendiente σ_b y la ordenada al origen σ_a , se determinaron por medio de las ecuaciones 3.9 y 3.10, obteniendo un valor de ± 24 unidades de área μmol^{-1} y ± 62 unidades de área, respectivamente.

Los valores de los límites de confianza para la pendiente y la ordenada al origen, son los siguientes:

$$b \pm t\sigma_b = 16063 \pm 42 \text{ unidades de área } \mu\text{mol}^{-1}$$

$$a \pm t\sigma_a = 0 \pm 108 \text{ unidades de área}$$

Con el objetivo de reducir el valor de la incertidumbre experimental se crearon intervalos reducidos, quedando el primer intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol , el segundo intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol y el tercer intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol . En la tabla 3.24 se muestran los resultados



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

experimentales utilizados para cada uno de los intervalos antes mencionados. Estos resultados son el promedio de cinco inyecciones de cantidad de sustancia de nitrógeno.

Tabla 3.24. Resultados experimentales para obtener la curva de calibración de la señal del DCT para nitrógeno en el 1^{er} intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol , el 2^o intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol y 3^{er} intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol

1 ^{er} intervalo		2 ^o intervalo		3 ^{er} intervalo	
n / μmol	Á / unidades de área	n / μmol	Á / unidades de área	n / μmol	Á / unidades de área
0.1077	2275	0.5574	9150	1.1369	18201
0.2652	4369	0.6326	10406	2.1912	35237
0.3353	5518	0.8150	13055	3.0751	49467
0.4314	6874	0.8877	14443	4.0187	64719
0.5574	9150	0.9643	15398	4.9326	79140
		1.0834	17316	5.3402	85810
		1.1369	18201	5.5590	89141

n: cantidad de sustancia; A: señal cromatográfica / unidades de área

Se realizó el ajuste de los resultados experimentales de cada uno de los intervalos mencionados anteriormente, obteniendo las gráficas que se muestran esquemáticamente de la figura 3.23 a la figura 3.25, respectivamente.

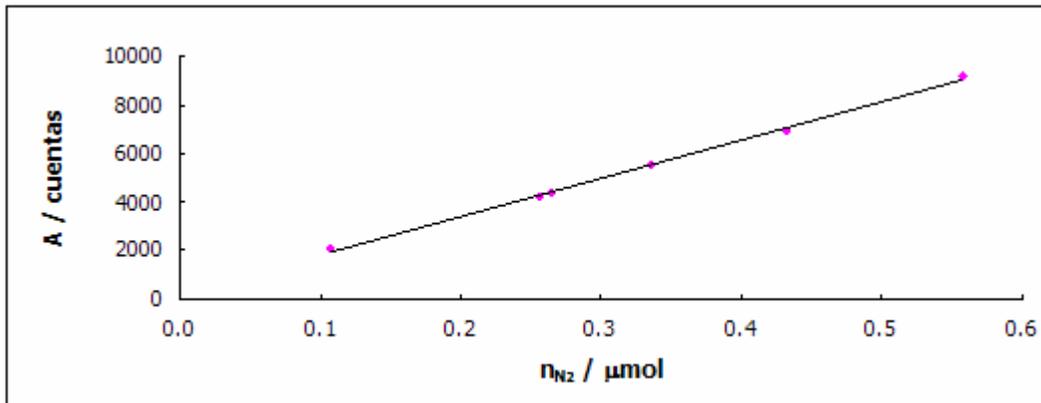


Figura 3.23. Curva de calibración del nitrógeno en el 1^{er} intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol

$$A = 15220n + 471$$

$$R^2 = 0.9927$$

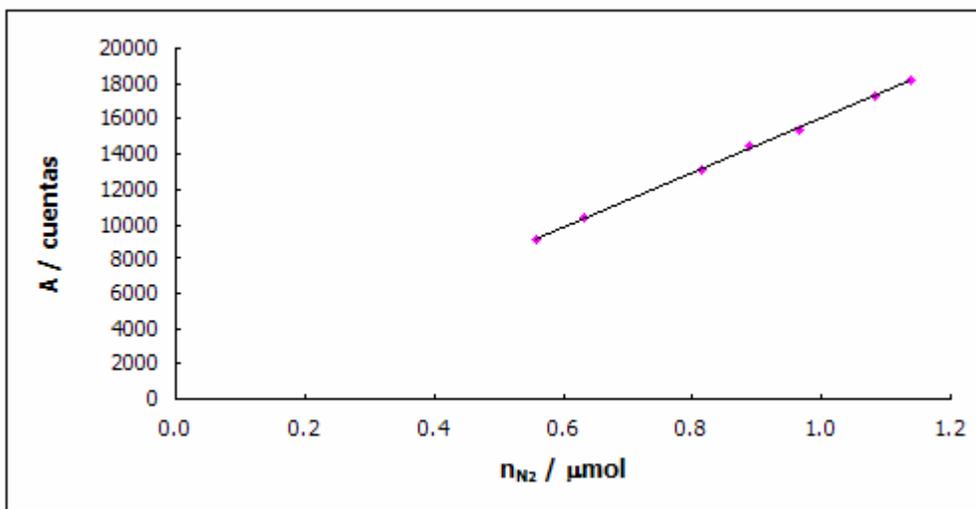


Figura 3.24. Curva de calibración del nitrógeno en el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol

$$A = 15509n + 531$$

$$R^2 = 0.9993$$

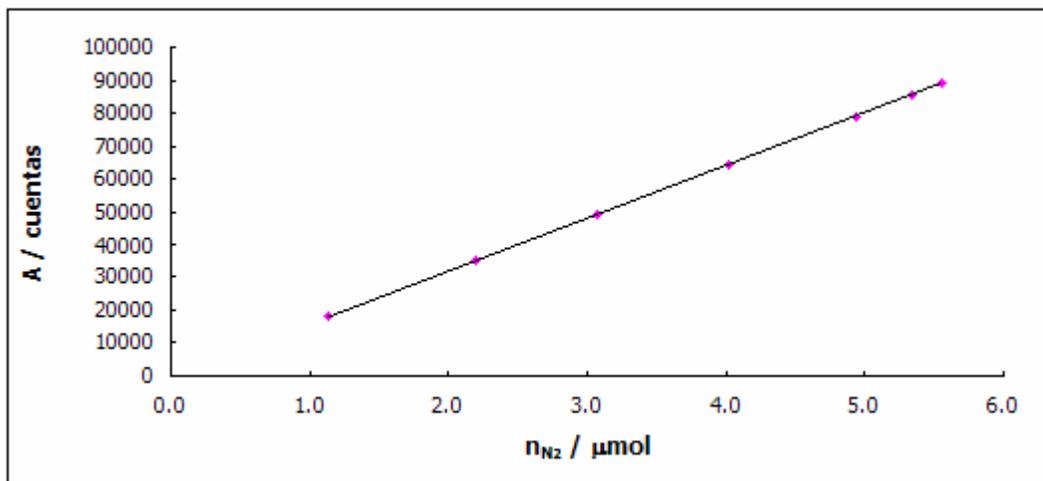


Figura 3.25. Curva de calibración del nitrógeno en el 3er intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol

$$A = 16049n + 54$$

$$R^2 = 0.99998$$

Los valores de los parámetros estadísticos $\sigma_{A/n}$, σ_{n_o} , σ_n , σ_b , y σ_a , se muestran en la tabla 3.25, para cada uno de los intervalos mencionados anteriormente.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.25. Curva de calibración de la señal del DCT para nitrógeno en el 1^{er} intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol , el 2^o intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol y 3^{er} intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol

	1 ^{er} intervalo	2 ^o intervalo	3 ^{er} intervalo
Ecuación de la recta:	$A = 15220n + 471$	$A = 15509n + 531$	$A = 16049n + 54$
	4. 21	4. 22	4. 23
$\sigma_{A/n}$ / unidades de área	269	98	108
σ_{n_o} / μmol	0.002	0.002	0.003
σ_n / μmol	0.01	0.006	0.007
σ_b / unidades de área μmol^{-1}	496	185	36
σ_a / unidades de área	168	165	145

* n: cantidad de sustancia / μmol , A: señal cromatográfica / unidades de área, σ_{n_o} : desviación estándar de n, $\sigma_{A/n}$: desviación estándar del ajuste, σ_b : desviación estándar de la pendiente, σ_a : desviación estándar de la ordenada al origen σ_n : desviación estándar de n.

Como se mencionó anteriormente los valores de σ_b y σ_a se utilizan para calcular los límites de confianza de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente. Los cuales están dados por las ecuaciones 3.11 y 3.12, respectivamente, y se presentan en la tabla 3.26, para cada uno de los intervalos de cantidad de sustancia.

Tabla 3.26. Límites de confianza de la señal del DCT para nitrógeno en el 1^{er} intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol , el 2^o intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol y 3^{er} intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol

	1 ^{er} intervalo	2 ^o intervalo	3 ^{er} intervalo
t para un límite de confianza de 95%	2.02	1.89	1.89
$b \pm t\sigma_b$ / unidades de área μmol^{-1}	15220 ± 1002	15509 ± 350	1649 ± 68
$a \pm t\sigma_a$ / unidades de área	471 ± 340	531 ± 312	54 ± 274

* b: pendiente, a: ordenada al origen, t: t de student, σ_b : desviación estándar de la pendiente, σ_a : desviación de la ordenada al origen.

En la tabla 3.27 se presenta el valor de la incertidumbre para cada uno de los intervalos de cantidad de sustancia de nitrógeno, la cual se determinó a partir de la expresión $\pm t\sigma_{n_o}$ y los valores de t presentados en la tabla 3.26.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.27. Curva de calibración del DCT para nitrógeno en el 1^{er} intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol , el 2^o intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol y 3^{er} intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol

	1 ^{er} intervalo	2 ^o intervalo	3 ^{er} intervalo
$\pm t\sigma_{n_o} / \mu\text{mol}$	± 0.004	± 0.004	± 0.006

* $t\sigma_{n_o}$: incertidumbre

En la tabla 3.27 se observa que la incertidumbre de cantidad de sustancia del nitrógeno para cada uno de los intervalos reducidos de los resultados experimentales se presenta en la tercera cifra significativa después del punto, a diferencia que para el intervalo general de cantidad de sustancia que presenta el valor de la incertidumbre en la segunda cifra significativa. Es decir, que el valor de la incertidumbre experimental es $\pm 0.01 \mu\text{mol}$, y que los intervalos reducidos tienen un valor de $\pm 0.004 \mu\text{mol}$ para el primer y segundo intervalo y $\pm 0.006 \mu\text{mol}$ para el tercer intervalo. Por lo tanto para calcular la cantidad de sustancia de nitrógeno presente en el equilibrio líquido/vapor del sistema en estudio se utilizaron las ecuaciones 3.21, 3.22 y 3.23. El cálculo detallado del análisis de error de la curva de calibración del metano se puede ver en el Apartado A.1.5.1.1, del Apéndice A.

b. Octano

Para el octano se obtuvo el cromatograma (figura 3.26), donde el pico que se encuentra en el tiempo de retención 6.4 minutos corresponde a la señal del octano. Es importante resaltar que se muestra un cromatograma como ejemplo de toda la serie de inyecciones que se efectuaron para la elaboración de la curva de calibración de sustancias puras debido a la complejidad que representa el manejar mezclas de composición conocida entre sustancias con diferente estado de agregación a condiciones ambiente.

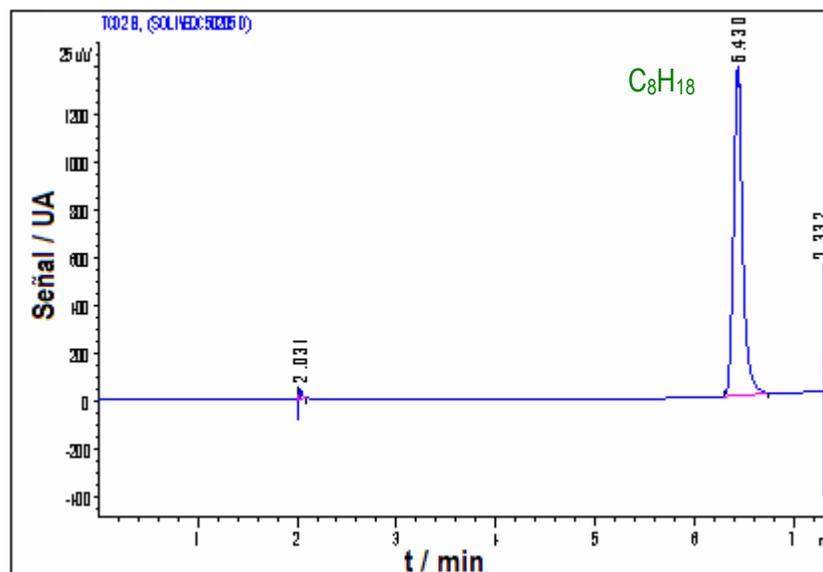


Figura 3.26. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el octano



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para conocer la cantidad de sustancia del octano que se inyecta en el cromatógrafo, se utilizó la ecuación 3.15. De ésta ecuación se conoce la densidad del líquido con un valor de (0.5773 ± 0.0002^u) g/cm³ y el peso molecular de 114.23 g/mol. Se aplicó la función de propagación de errores (ecuación 3.16)

En la tabla 3.28 se muestran los resultados experimentales, que se utilizaron para el cálculo de la incertidumbre de la cantidad de sustancia. Cada uno de ellos son el promedio de cinco inyecciones realizadas de manera independiente.

Tabla 3.28. Resultados experimentales para obtener la curva de calibración de la señal del DCT para octano en el intervalo de (0.05 a 0.51) μmol

n / μmol	(C ₈ H ₁₈) / μmol	n / μmol	σ _A / unidades de área
0.05	0.03	977	35
0.10	0.03	1877	21
0.15	0.03	2802	122
0.20	0.03	3718	236
0.25	0.03	4705	422
0.30	0.03	5787	722
0.35	0.03	6647	398
0.40	0.03	7712	799
0.45	0.03	8760	628
0.51	0.03	9789	105
Promedio	0.03		349

n: cantidad de sustancia; : incertidumbre; A: señal cromatográfica / unidades de área; σ_A: desviación estándar de A

Obteniendo que la incertidumbre promedio de la cantidad de sustancia de octano tiene un valor de ± 0.03 μmol.

Se sabe que la señal cromatográfica se mide por medio de áreas. Las cuales presentan una desviación estándar, ya que como se mencionó anteriormente cada uno de los puntos presentados en la tabla 3.28 son el promedio de cinco inyecciones realizadas independientes.

La tabla 3.28 presenta la desviación estándar de cada conjunto de áreas de la señal cromatográfica del octano.

Se observa que la desviación estándar promedio del área de la señal cromatográfica del octano en el intervalo (0.05 a 0.51) μmol es de ± 349 unidades de área de área.

Los resultados experimentales de este trabajo que se utilizaron para obtener la curva de calibración se muestran en la tabla 3.28. Estos resultados son el promedio de cinco inyecciones de octano. El procedimiento empleado para la inyección del líquido al cromatógrafo (CG-1) se presenta en el Apartado A.1.5.2 del Apéndice A.

^u Densidad de octano igual a (0.5773 ± 0.0002) g/cm³ a 293.15 K y 0.101 MPa www.nist.gov



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados experimentales de este trabajo de la tabla 3.28 se ajustaron a la ecuación de la recta 3.4 obteniendo la gráfica de la figura 3.27 y la ecuación (3.24) con el factor de correlación igual a 0.9993.

$$A = 19184n + 0$$

3. 24

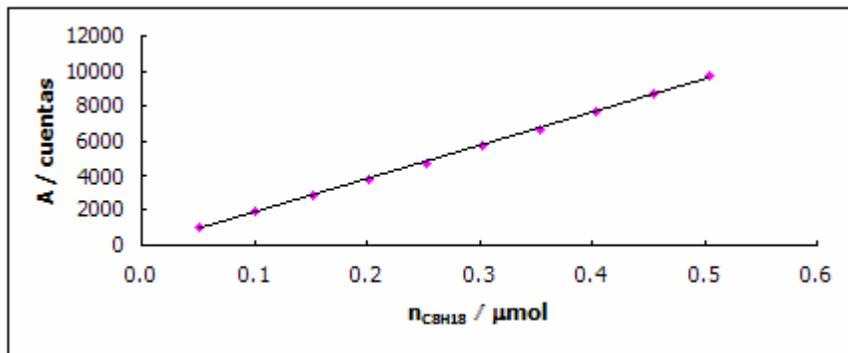


Figura 3.27. Curva de calibración del octano en el intervalo de (0.05 a 0.51) μmol

La desviación estándar del ajuste $\sigma_{A/n}$, se calculó por medio de la ecuación 3.6, adquiriendo un valor de ± 110 unidades de área de área. Se puede observar que éste valor de desviación estándar es menor al valor de la desviación estándar promedio ya que tiene un valor de $\pm 349 \mu\text{mol}$.

La desviación estándar σ_{n_o} se determinó por medio de la ecuación 3.7, y se obtuvo un valor de $\pm 0.003 \mu\text{mol}$. Se determinó la desviación estándar σ_n con la ecuación 3.8, obteniendo un valor de $\pm 0.004 \mu\text{mol}$ que al compararlas tienen el mismo orden de magnitud.

La incertidumbre para el mismo intervalo de cantidad de sustancia de octano es de $\pm 0.005 \mu\text{mol}$, el cual se determinó a partir de la expresión $\pm t\sigma_{y/x}$ y un valor de $t = 1.81$ para un límite de confianza de 95 %.

Se cotejó el valor de la incertidumbre experimental a partir del ajuste con la incertidumbre promedio de la cantidad de sustancia de octano. Observando que la primera es más pequeña que la segunda, es decir, que $\pm 0.005 \mu\text{mol}$ es más pequeño y $\pm 0.04 \mu\text{mol}$ que presenta la incertidumbre promedio.

La desviación estándar para la pendiente σ_b y para la ordenada al origen σ_a , se calcularon por medio de las ecuaciones 3.9 y 3.10, obteniendo los valores de ± 176 unidades de área μmol^{-1} y ± 55 unidades de área, respectivamente.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los límites de confianza para la pendiente y la ordenada al origen se determinaron a partir de las relaciones 3.11 y 3.12, respectivamente, obteniendo así los siguientes valores de dichos límites para los resultados experimentales de este trabajo en el intervalo de cantidad de sustancia de (0.05 a 0.51) μmol de octano:

$$b \pm t\sigma_b = 19184 \pm 327 \text{ unidades de área } \mu\text{mol}^{-1}$$

$$a \pm t\sigma_a = 0 \pm 102 \text{ unidades de área}$$

Con el propósito de acotar la incertidumbre se generaron dos intervalos de cantidad de sustancia reducidos, siendo el primer intervalo de (0.05 a 0.25) μmol y el segundo intervalo de (0.25 a 0.51) μmol . Los resultados experimentales que conforman cada uno de estos intervalos se presentan en la tabla 3.29. Estos datos son el promedio de cinco inyecciones de cantidad de sustancia de octano.

Tabla 3.29. Resultados experimentales para obtener la curva de calibración de la señal del DCT para octano 1^{er} intervalo de (0.05 a 0.25) μmol y 2^{do} intervalo de (0.25 a 0.51) μmol

1 ^{er} intervalo		2 ^o intervalo	
n / μmol	A / unidades de área	n / μmol	A / unidades de área
0.05	977	0.25	4705
0.10	1877	0.30	5590
0.15	2802	0.35	6647
0.20	3718	0.40	7718
0.25	4705	0.45	8634
		0.51	9789

n: cantidad de sustancia; A: señal cromatográfica / unidades de área

A partir de los resultados experimentales presentados en la tabla 3.29, se realizó el ajuste obteniendo las gráficas de las figuras 3.28 y 3.29, para el primer intervalo de (0.05 a 0.25) μmol y segundo intervalo de (0.25 a 0.51) μmol , respectivamente.

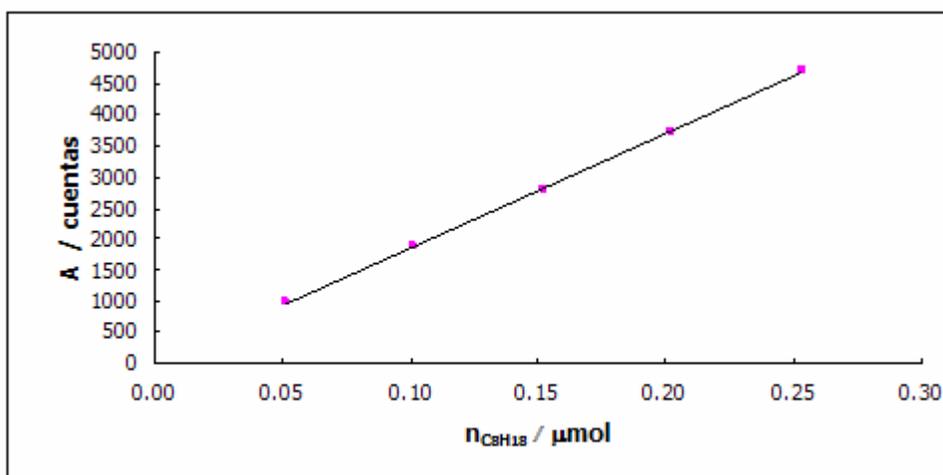


Figura 3.28. Curva de calibración del octano en el 1^{er} intervalo de (0.05 a 0.25) μmol

$$A = 18740n$$

$$R^2 = 0.9997$$

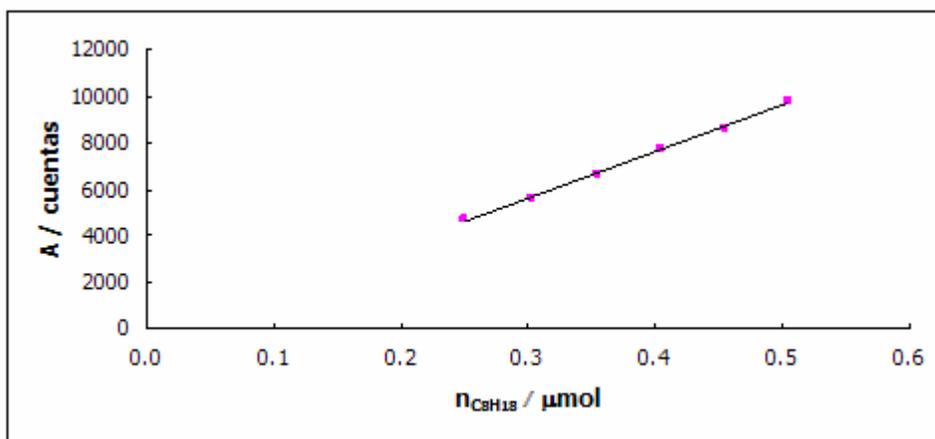


Figura 3.29. Curva de calibración del octano en el 2^o intervalo de (0.25 a 0.51) μmol

$$A = 19784n - 271$$

$$R^2 = 0.9993$$

Los parámetros estadísticos $\sigma_{A/n}$, σ_{n_0} , σ_n , σ_b , y σ_a , se determinaron a partir de las ecuaciones 3.6 a 3.10, respectivamente, y el conjunto de resultados experimentales de cada uno de los intervalos mencionados anteriormente de la cantidad de sustancia de octano. Los valores de estos parámetros se muestran en la tabla 3.30.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.30. Parámetros estadísticos de la curva de calibración de la señal del DCT para octano 1^{er} intervalo de (0.05 a 0.25) μmol y 2^{do} intervalo de (0.25 a 0.51) μmol

	1 ^{er} intervalo	2 ^o intervalo
Ecuación de la recta:	$A = 18740n - 3.25$	$A = 19784n - 271 - 3.26$
$\sigma_{A/n}$ / unidades de área	54	86
σ_{n_o} / μmol	0.001	0.002
σ_n / μmol	0.001	0.003
σ_b / unidades de área μmol^{-1}	343	520
σ_a / unidades de área	57	194

* n: cantidad de sustancia / μmol , A: señal cromatográfica / unidades de área, σ_{n_o} : desviación estándar de n, $\sigma_{A/n}$: desviación estándar del ajuste, σ_b : desviación estándar de la pendiente, σ_a : desviación estándar de la ordenada al origen σ_n : desviación estándar de n.

Los límites de confianza para la pendiente y la ordenada al origen se determinaron a partir de las relaciones 3.11 y 3.12, respectivamente. Estos límites se presentan en la tabla 3.31.

Tabla 3.31. Límites de confianza de la señal del DCT para octano 1^{er} intervalo de (0.05 a 0.25) μmol y 2^{do} intervalo de (0.25 a 0.51) μmol

	1 ^{er} intervalo	2 ^o intervalo
t para un límite de confianza de 95%	2.02	1.94
$b \pm t\sigma_b$ / unidades de área μmol^{-1}	18740 ± 693	19784 ± 1008
$a \pm t\sigma_a$ / unidades de área	0 ± 115	-271 ± 376

b: pendiente, a: ordenada al origen, t: t de student, σ_b : desviación estándar de la pendiente, σ_a : desviación de la ordenada al origen.

A partir del análisis de error mencionado anteriormente se obtuvo una incertidumbre para cada uno de los intervalos de cantidad de sustancia de octano (tabla 3.32), que se calculó por medio de la expresión $\pm t\sigma_{n_o}$ con la t de student reportada en la tabla 3.31.



Tabla 3.32. Incertidumbre de la señal del DCT para octano 1^{er} intervalo de (0.05 a 0.25) μmol y 2^{do} intervalo de (0.25 a 0.51) μmol

	1 ^{er} intervalo	2 ^o intervalo
$\pm t\sigma_{n_o} / \mu\text{mol}$	± 0.003	± 0.004
	* $t\sigma_{n_o}$ incertidumbre	

En la tabla 3.32 se puede observar que la incertidumbre para cada uno de los intervalos reducidos tienen el mismo orden de magnitud que la incertidumbre experimental para el intervalo general de cantidad de sustancia de (0.05 a 0.51) μmol , aunque es más pequeño el valor. Es decir, que para el primer intervalo de (0.05 a 0.25) μmol se obtuvo una incertidumbre experimental de $\pm 0.003 \mu\text{mol}$ y para el segundo intervalo de (0.25 a 0.51) μmol una incertidumbre de $\pm 0.004 \mu\text{mol}$ y para el intervalo general es de $\pm 0.005 \mu\text{mol}$. Por lo que para el cálculo de la cantidad de sustancia de octano en el sistema binario se tomó en cuenta las ecuaciones 3.25 y 3.26, y la incertidumbre de los intervalos reducidos anteriormente. El cálculo de la calibración de la señal del DCT para el octano se muestra en el Apartado A.5.2.2. del Apéndice A.

3.3.3. Resultados experimentales

Al igual que para el sistema de referencia metano – pentano , se utilizó el procedimiento y equipo experimental que se mencionan en el capítulo anterior, obteniendo los cromatogramas que se muestran en la figura 3.30 para la fase líquida y en la figura 3.31 para la fase vapor a 273.15 K y 4.195 MPa que son un ejemplo de la serie de inyecciones que se realizaron para llevar a cabo el estudio de equilibrio líquido/vapor. En estas figuras se observa que el nitrógeno se separa en el tiempo de retención de 1.3 minutos, el octano en el tiempo de 6.381 minutos aproximadamente, y la señal que se muestra en el tiempo 2 minutos es provocado por la válvula de conmutación. Estas señales son integradas por medio del software del cromatógrafo (CG-1), con ayuda de las curvas de calibración se obtiene la cantidad de sustancia de cada uno de los componentes involucrados en el sistema. Posteriormente se calcula la fracción molar de cada uno de los componentes por medio del cociente de la cantidad de sustancia del componente de interés entre la sumatoria de la cantidad de sustancia de los componentes del sistema que se encuentra en estudio (ecuación A-19). Además se debe resaltar que se tomaron cinco muestras de cada una de las fases involucradas en el equilibrio a una misma presión y temperatura para ser inyectadas al cromatógrafo y ser analizadas.

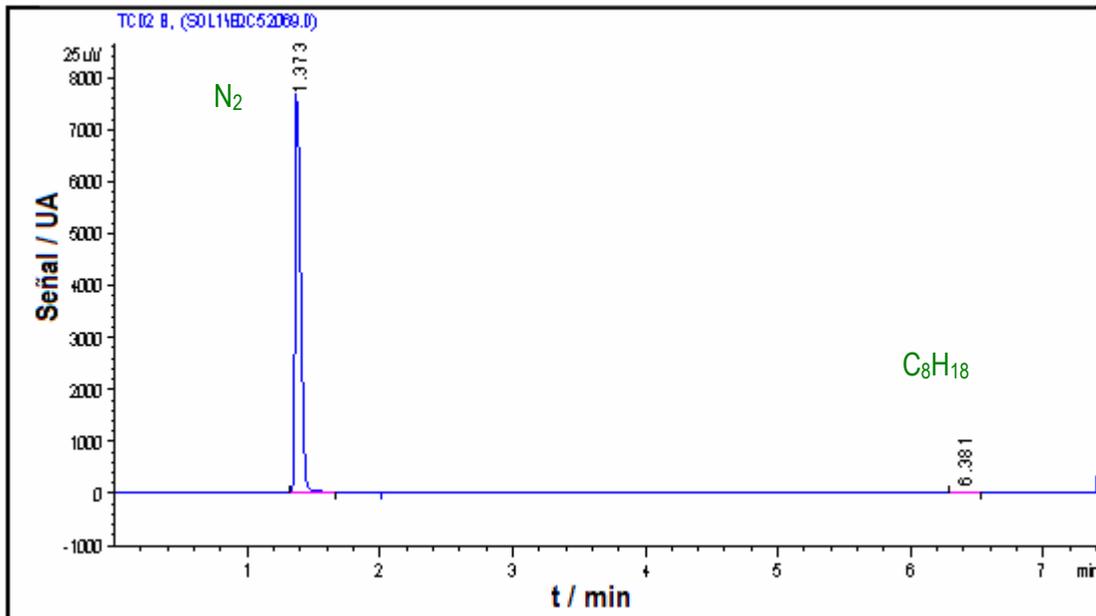


Figura 3.30. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante el análisis de la fase vapor del sistema nitrógeno – octano a 273.150 K y 4.205 MPa

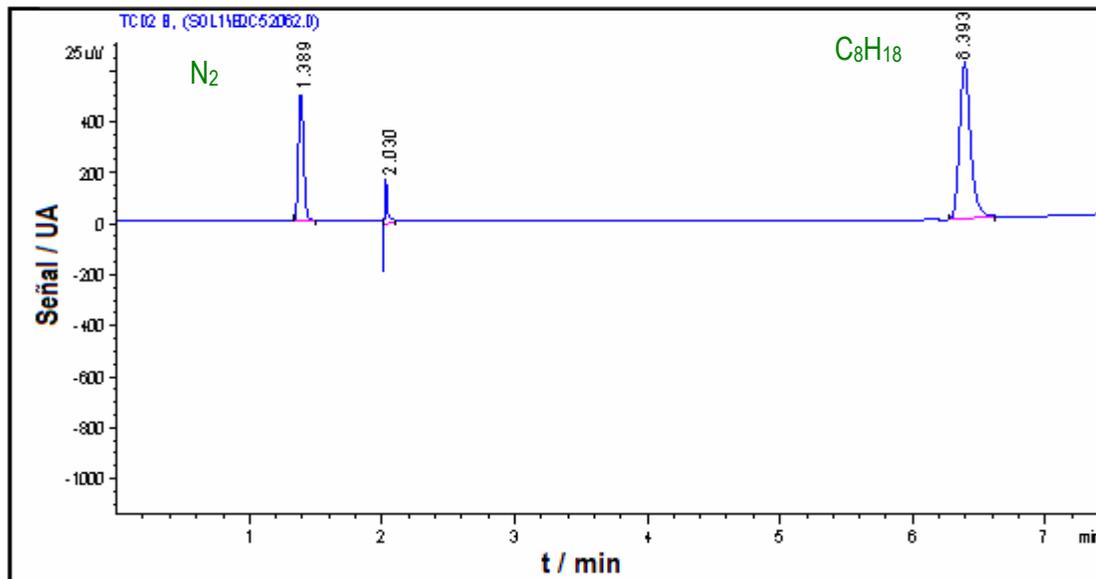


Figura 3.31. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante el análisis de la fase líquida del sistema nitrógeno – octano a 273.150 K y 4.205 MPa

En la tabla 3.33 se muestran los resultados experimentales P-T-x-y del equilibrio líquido/vapor del sistema nitrógeno–octano a las temperaturas de (258.15, 273.15 y 298.15) K. Cabe mencionar que estos resultados P-T-x-y son el promedio de cinco muestras que se tomaron de cada una de las fases involucradas en equilibrio líquido/vapor.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.33. Resultados experimentales P-T-x-y de ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a (258.15, 273.15 y 298.15) K

258.15 K			273.15 K			298.15 K		
P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁
0.686	0.008	0.9994	0.643	0.009	0.9993	0.778	0.012	0.9964
1.433	0.017	0.9997	2.525	0.032	0.9996	1.388	0.019	0.9975
3.717	0.045	0.9997	4.195	0.051	0.9996	3.702	0.046	0.9990
5.317	0.063	0.9997	5.609	0.066	0.9996	5.687	0.072	0.9991
7.424	0.082	0.9997	7.447	0.086	0.9996	6.887	0.083	0.9991
9.691	0.104	0.9997	8.442	0.095	0.9996	7.728	0.091	0.9991
11.069	0.114	0.9997	9.827	0.108	0.9996	10.439	0.120	0.9990
12.097	0.122	0.9997	12.054	0.130	0.9995	12.996	0.142	0.9990
13.325	0.132	0.9996	13.339	0.138	0.9995	14.117	0.152	0.9987
15.344	0.146	0.9996	15.972	0.158	0.9994	16.121	0.168	0.9987
17.725	0.165	0.9995	17.901	0.172	0.9993	17.051	0.176	0.9987
18.962	0.171	0.9995	19.012	0.183	0.9993	18.459	0.188	0.9986
20.149	0.179	0.9995	20.008	0.187	0.9992	20.056	0.197	0.9986
			20.701	0.191	0.9992	21.149	0.200	0.9985

P: presión, x₁: fracción molar de nitrógeno en el equilibrio líquido; y₁: fracción molar de nitrógeno en la fase vapor.

Se realizó una gráfica (figura 3.32) con los resultados experimentales de la tabla 3.33, para poder entender el comportamiento que existe en cada una de las isotermas, tanto para la fase vapor como para la fase líquida. La fase vapor se encuentra integrada en mayor cantidad de nitrógeno, de 0.9964 a 0.9997 en fracción molar. Se puso hincapié en la fase líquida, ya que se puede ver a detalle que presenta un comportamiento interesante, es decir, se puede observar que a una misma temperatura cuando la presión aumenta la solubilidad del nitrógeno aumenta en el octano, y al comparar las tres isotermas se puede observar que al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad del nitrógeno en el octano en todo el intervalo de presión, lo cual se puede corroborar en la figura 3.33. Observándose que el nitrógeno presenta un comportamiento diferente a los gases en su mayoría, ya que se sabe que la solubilidad de los gases en los líquidos decrece con el incremento de la temperatura, es decir, el líquido no puede mantener tanto gas a temperaturas más altas; por lo tanto el gas no permanece disuelto. El sistema nitrógeno–octano presenta el comportamiento del diagrama de fases del tipo III según Van Konynenburg y Scout (Prausnitz et al., 2000), debido a que presenta las características principales que caracterizan a este tipo de diagrama.

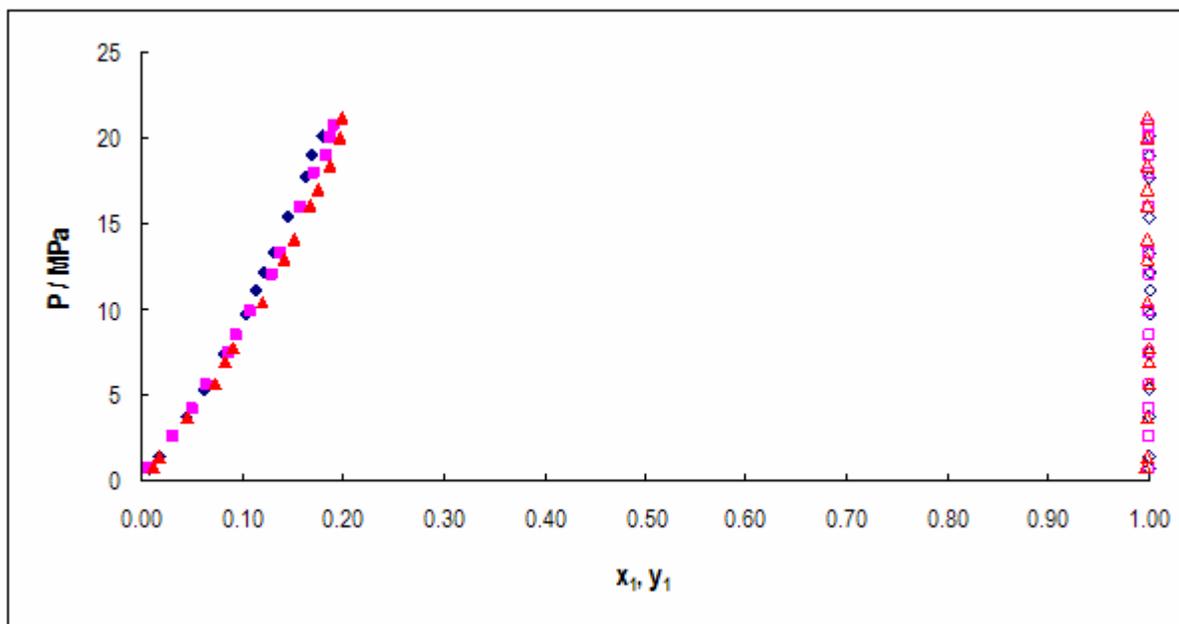


Figura 3.32. Fracción molar de nitrógeno en el ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2). Fase vapor (símbolos vacíos). Fase líquida (símbolos llenos)

◆ 258.15 K ◇ 258.15 K ■ 273.15 K □ 273.15 K ▲ 298.15 K △ 298.15 K

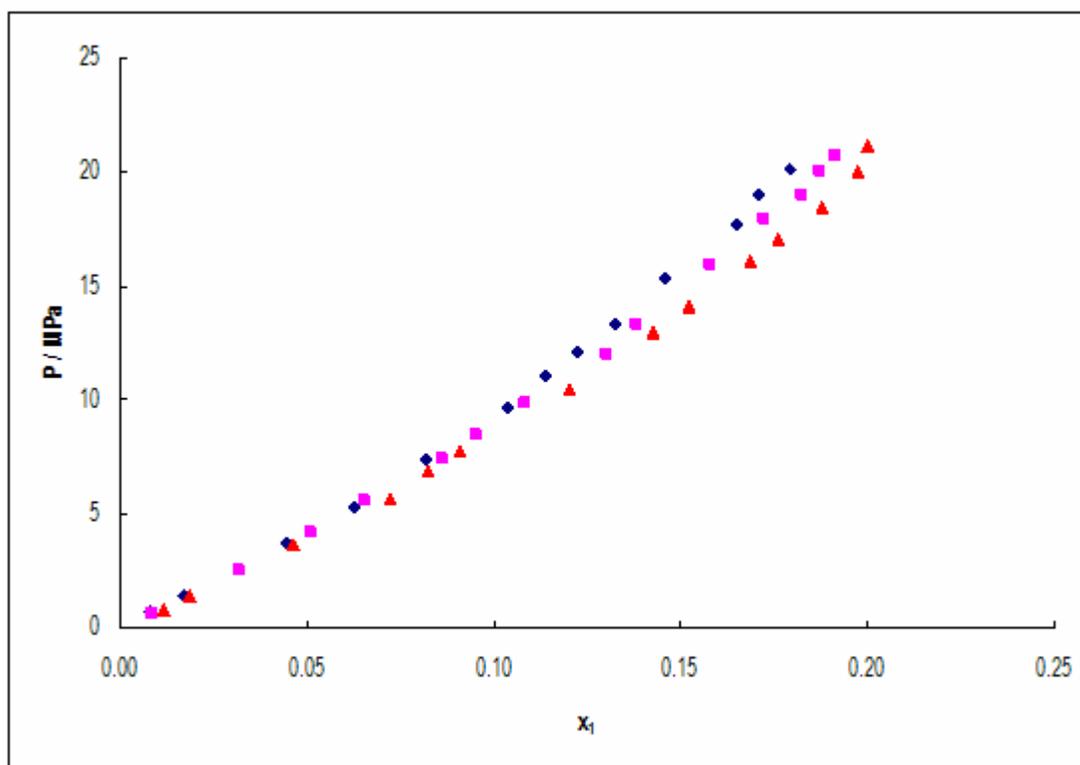


Figura 3.33. Fracción molar de nitrógeno en la fase líquida para el sistema nitrógeno (1) – octano (2)
 ◆ 258.15 K ■ 273.15 K ▲ 298.15 K

En la tabla 3.34 se muestra la incertidumbre para cada isoterma y a su vez para cada fase en el equilibrio líquido/vapor de cada uno de los componentes que conforman el sistema, siendo que para el nitrógeno y el octano se obtuvo el mismo valor de la incertidumbre, –el cálculo detallado se presenta en el Apéndice A, Apartado A.2.1–, donde se observa que la incertidumbre para la fase líquida es mayor a la de la fase vapor en un orden de magnitud, esto se debe a que se toman muestras muy pequeñas en cantidad de materia para cada una de las fases, y para la fase líquida se tiene que vaporizar la muestra lo que ocasiona que haya una mayor incertidumbre para ésta.

Tabla 3.34. Incertidumbre de los resultados experimentales P-T-x-y de ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2)*

Isoterma / K	Incertidumbre fracción molar promedio de la fase líquida	Incertidumbre fracción molar promedio de la fase vapor
258.15	± 0.02	± 0.0004
273.15	± 0.02	± 0.0005
298.15	± 0.02	± 0.0005

* Cálculo detallado en el Apéndice A, apartado A.2.1.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se observó anteriormente la fase vapor contiene mayor cantidad de nitrógeno –0.9964 a 0.9997 en fracción molar–, y por lo tanto no presenta variación en el comportamiento de esta fase entre cada una de las isotermas, por lo que en este trabajo se realizaron comparaciones de resultados experimentales de la fase líquida con datos experimentales de la misma fase encontrados en la literatura para sistemas formados por nitrógeno en diferentes hidrocarburos lineales.

3.3.3.1. Investigación bibliográfica

Uno de los propósitos de este trabajo es conocer el comportamiento de la solubilidad del nitrógeno en diferentes disolventes, por lo que se llevó a cabo el análisis del equilibrio líquido/vapor de los sistemas binarios que contienen nitrógeno más un hidrocarburo hallados en la literatura (ver tabla 3.2).

Primero se analizó el comportamiento del equilibrio líquido/vapor del sistema binario nitrógeno – octano a (322.00 y 344.30) K reportado por Llave et al. (1988), debido a que éste es el sistema de nuestro interés. Aunque las temperaturas a las que se estudió en la literatura no son las mismas a las de este trabajo se puede observar el comportamiento que tiene la solubilidad del nitrógeno en el hidrocarburo. A mayor temperatura, es mayor la solubilidad del nitrógeno. También a una misma temperatura, cuando aumenta la presión incrementa la concentración del nitrógeno en la fase líquida (ver figura 3.34).

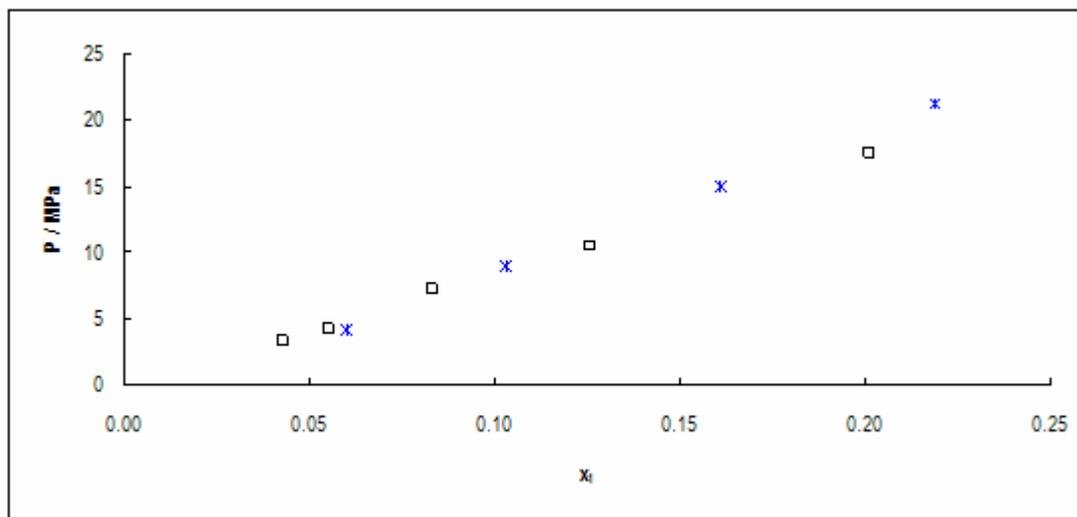


Figura 3.34. Fracción molar de N₂ en la fase líquida para el sistema nitrógeno (1) – octano (2). (Llave et al., 1988)

x 322 K □ 344.3 K

Se observó el comportamiento de la solubilidad del nitrógeno en diferentes hidrocarburos –pentano, hexano, heptano, nonano, decano y dodecano– con respecto a la temperatura. Las figuras 3.35 y 3.36 muestran datos del equilibrio líquido/vapor para nitrógeno en pentano y en dodecano, respectivamente. Se observa que al aumentar la temperatura, incrementa la concentración del nitrógeno en la fase



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

líquida, y que en una misma isoterma, cuando la presión aumenta la solubilidad aumenta, al igual que el sistema estudiado en este trabajo.

Cabe mencionar que el estudio del equilibrio líquido/vapor de los sistemas nitrógeno-hidrocarburo se reporta en la literatura a temperaturas superiores a la del ambiente, es decir, los resultados de este trabajo cubren regiones de temperatura no estudiadas previamente. Por lo que estos datos, contribuyen al estudio de la separación selectiva del nitrógeno del gas natural.

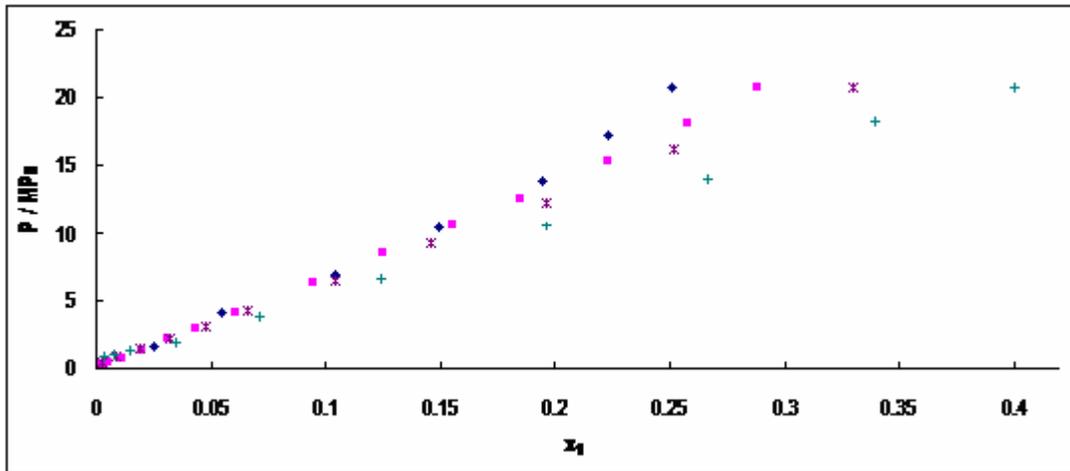


Figura 3.35. Fracción molar de N_2 en la fase líquida para el sistema nitrógeno (1) – pentano (2), (Kalra et al., 1977).

◆ 277.43 K ■ 310.71 K * 344.26 K + 377.59 K

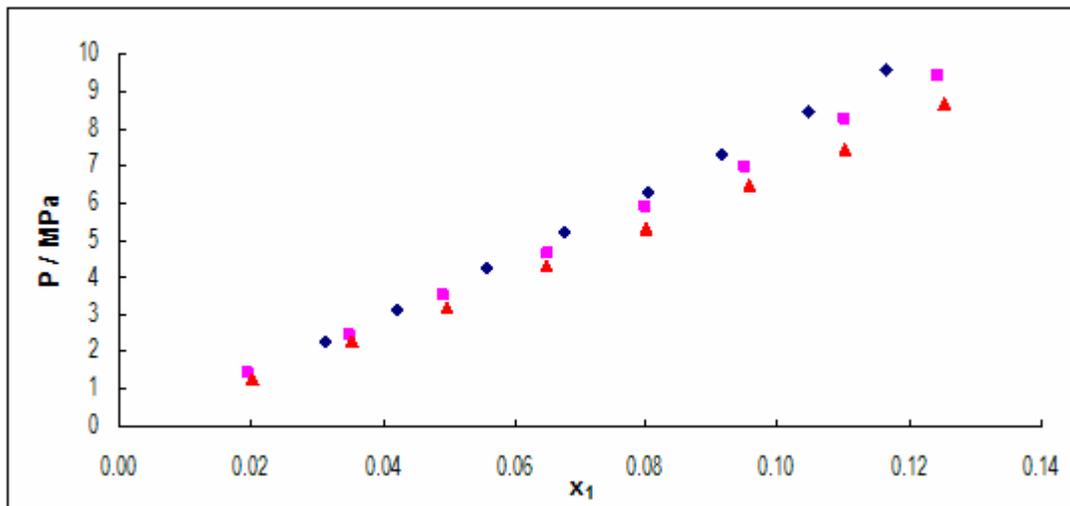


Figura 3.36. Fracción molar de N_2 en la fase líquida para el sistema nitrógeno (1) – dodecano (2), (Gao et al., 1999).

◆ 344.3 K ■ 377.6 K ▲ 410.9 K



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se llevó a cabo la comparación con los datos experimentales de los diferentes sistemas a una misma temperatura en un amplio intervalo de presión, y se observó el comportamiento de la solubilidad del nitrógeno de los diferentes hidrocarburos a la misma temperatura. Las figuras 3.37 y 3.38 muestran los datos de sistemas más representativos encontrados en la literatura.

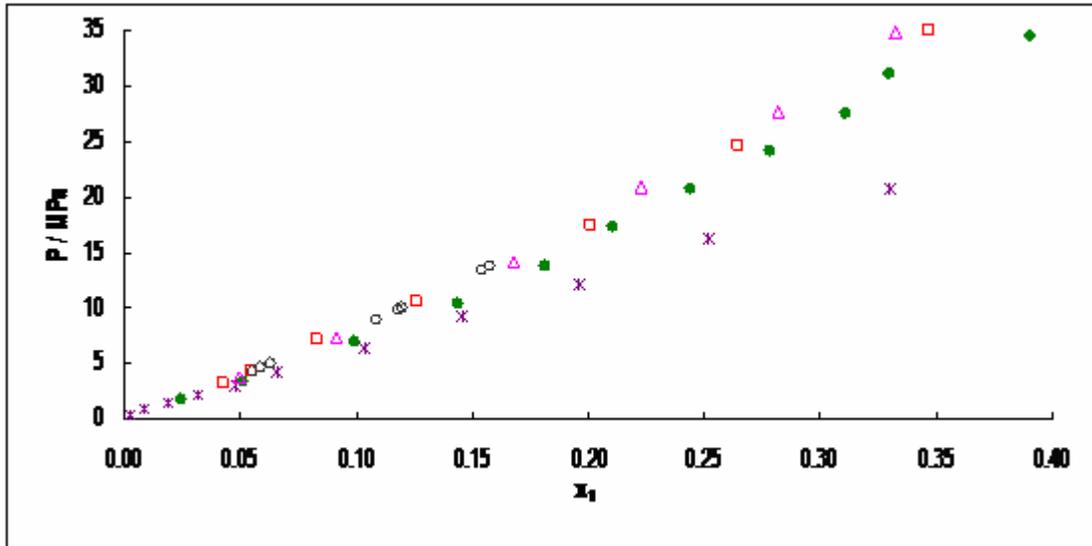


Figura 3.37. Fracción molar de N_2 en la fase líquida para los sistemas: nitrógeno (1) – hidrocarburo (2) a 344 K; (Kalra et al., 1977; Poston et al., 1966; Llave et al., 1988; Tong et al., 1999).

* Kalra et al. C5 ♦ Poston et al. C6 □ Llave et al. C8 ▲ Llave et al. C9 ◇ Tong et al. C10

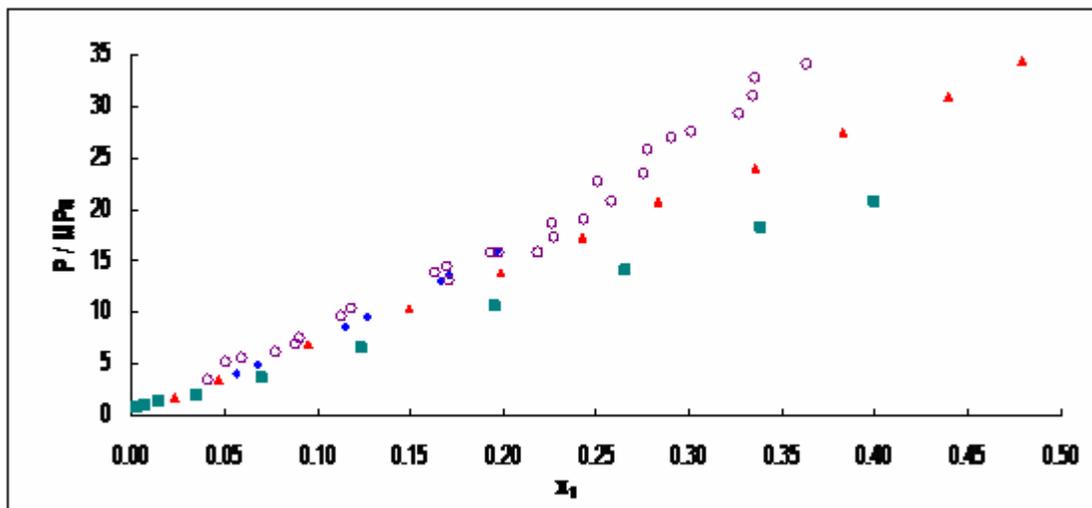


Figura 3.38. Fracción molar de N_2 en la fase líquida para los sistemas: nitrógeno (1) – hidrocarburo (2) a 377 K, (Kalra et al., 1977, Poston et al., 1966, Azarnoosh et al., 1963 y Tong et al., 1999).

■ Kalra et al. C5 ▲ Poston et al. C6 ♦ Tong et al. C10 ◇ Azarnoosh et al. C10



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En las figuras 3.37 y 3.38 se puede observar que el comportamiento que tiene la solubilidad del nitrógeno con respecto a una temperatura dada en un intervalo de presión de (0.002 a 35) MPa en los diferentes hidrocarburos es que entre más pequeña sea la cadena de éste, aumenta la concentración de nitrógeno en la fase líquida, es decir, que el nitrógeno es más soluble en pentano que en decano. También se percibe que existe un gradiente de solubilidad mas grande entre la solubilidad del nitrógeno en pentano y en hexano, y que en los otros disolventes tienen un comportamiento de solubilidad parecida, ya que el gradiente es muy pequeño, y esto se observa a más a detalle a presiones más altas.

También se encontraron estudios en la literatura de sistemas nitrógeno–eicosano, nitrógeno–octacosano y nitrógeno–hexatriacontano a 373.20 K. En la figura 3.39, se puede observar que el comportamiento de la solubilidad de nitrógeno es que a medida que aumenta el peso molecular del hidrocarburo presenta una mayor solubilidad en el hexatriacontano, a diferencia de los hidrocarburos con menor peso molecular como se vio en las figuras 3.37 y 3.38.

Un aspecto importante es que al revisar el comportamiento de la solubilidad del nitrógeno en los diferentes hidrocarburos, se observa una diferencia del comportamiento con los hidrocarburos de peso molecular ligeros a los hidrocarburos de mayor peso molecular, lo cual favorece al estudio de la separación del nitrógeno del gas natural.

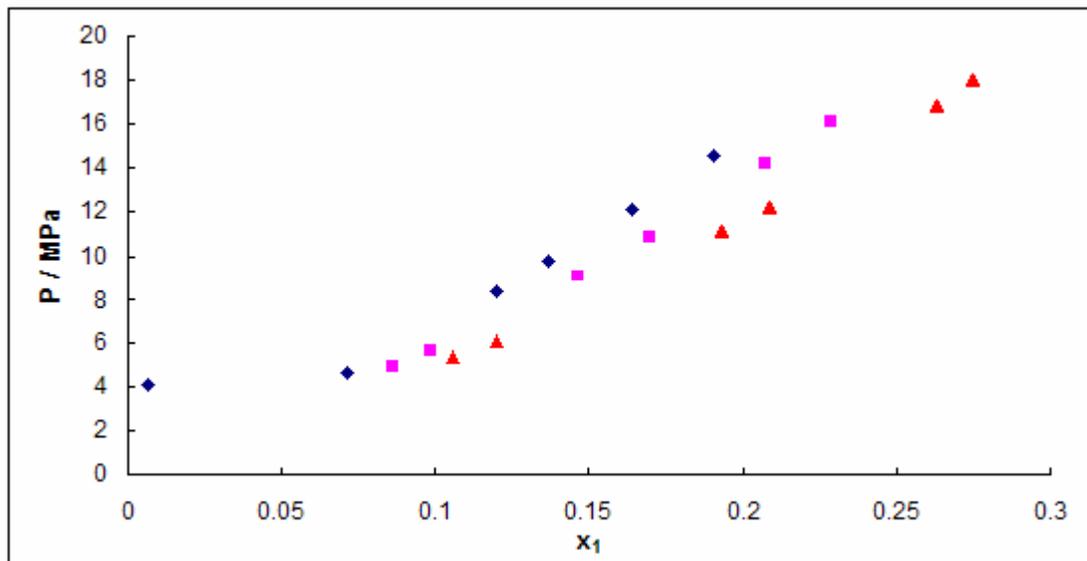


Figura 3.39. Fracción molar de N_2 en la fase líquida para los sistemas: nitrógeno (1) – hidrocarburo (2), a 373.20 K (Tong et al., 1999)

◆ Tong et al. C20 ■ Tong et al. C28 ▲ Tong et al. C36

Hasta aquí se puede concluir que la solubilidad del nitrógeno aumenta con respecto se incrementa el valor de la temperatura en un intervalo amplio de presión de (0.1 a 21) MPa, y que en parafinas ligeras (pentano a dodecano) la solubilidad aumenta cuando disminuye el peso molecular del hidrocarburo, y en parafinas pesadas la solubilidad del nitrógeno aumenta cuando el peso molecular aumenta.



3.4. Sistema metano – octano

En cuanto al sistema metano – octano no se estudió experimentalmente para fines de este trabajo. Se analizaron los datos que se encontraron en literatura, los cuales fueron los de Kohn y Bradish (1964), ellos estudiaron el sistema de (1.01 a 7.09) MPa con una incertidumbre de ± 0.01 MPa, a diferentes temperaturas de (223.15 a 423.15) K y una incertidumbre de ± 0.07 K, con una incertidumbre experimental de ± 0.0015 en fracción molar. Utilizaron metano con 99.5 % mol de grado puro y octano con 99 % mol de pureza, ambos de Phillips Petroleum Co. Para poder comparar la solubilidad del nitrógeno y metano en octano, solo se trató a detalle las temperaturas cercanas a las del sistema nitrógeno – octano estudiados en este trabajo, por lo que tomaremos en cuenta los datos experimentales a las temperaturas de (248.15, 273.15 y 298.15) K, aunque esta última es 10 K menor a la que se estudió para el sistema anterior, se tomó en cuenta. También a 298.15 K se tiene la fracción molar tanto para la fase líquida y la fase vapor, pero para las temperaturas de (248.15 y 273.15) K se tiene solo la fracción molar para la fase líquida, lo cual se muestra en la tabla 3.35, y en la figura 3.40 se observa el comportamiento de estos.

Tabla 3.35. Resultados P-T-x-y del ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas 298.15, 273.15 y 248.15 K (Kohn y Bradish, 1964).

248.15 K			273.15 K			298.15 K		
P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁
1.01	0.0650	---	1.01	0.0540	---	1.01	0.0470	0.9972
2.03	0.1280	---	2.03	0.1060	---	2.03	0.0940	0.9982
3.04	0.1870	---	3.04	0.1550	---	3.04	0.1360	0.9990
4.05	0.2380	---	4.05	0.2010	---	4.05	0.178	0.9990
5.07	0.2880	---	5.07	0.2440	---	5.07	0.2200	0.9990
6.08	0.3370	---	6.08	0.2850	---	6.08	0.2550	0.9990
7.09	0.3730	---	7.09	0.3190	---	7.09	0.2870	0.9988

P: presión, x₁: fracción molar de metano en el equilibrio líquido; y₁: fracción molar de metano en la fase vapor.

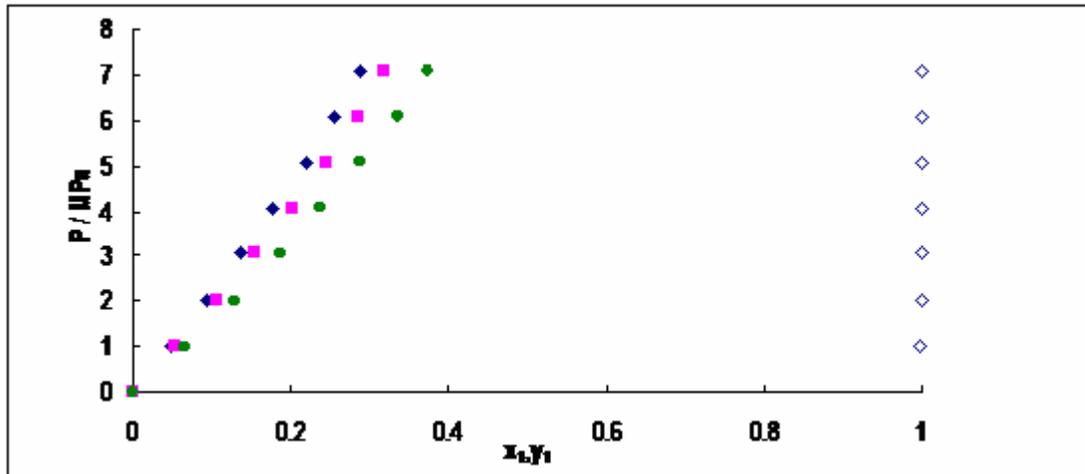


Figura 3.40. Fracción molar de metano en el ELV para el sistema metano (1) – octano (2) Fase vapor (símbolos vacíos). Fase líquida (símbolos llenos); (Kohn y Bradish, 1964).

◆ 298.15 K ■ 273.15 K ● 248.15 K

En la figura 3.40 se puede observar que a una misma isoterma cuando aumenta la presión aumenta la concentración del metano en la fase líquida. Con respecto a la variación de la temperatura, cuando ésta aumenta, la solubilidad del metano va disminuyendo en el octano. Esto se debe a que el metano se comporta como la mayoría de los gases que necesitan menor cantidad de temperatura para llevar a cabo el proceso de disolución en el disolvente. Se realizó una comparación del mismo sistema a un mayor número de isotermas de Kohn y Bradish (1964), para observar el comportamiento de éstas, donde se corrobora que a menor temperatura el metano es más soluble en el octano (figura 3.41).

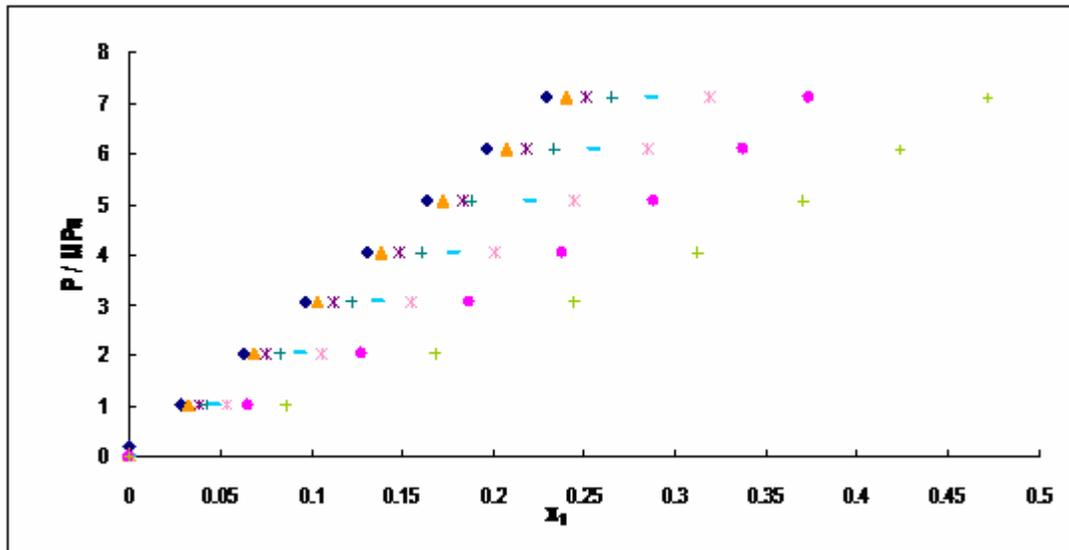


Figura 3.41. Fracción molar de metano en la fase líquida para el sistema metano (1) – octano (2) (Kohn y Bradish, 1964).

◆ 423.15 K ▲ 373.15 K * 348.15 K + 323.15 K – 298.15 K * 273.15 K ◆ 248.15 K + 223.15 K



3.4.1. Investigación bibliográfica

Uno de los objetivos de este trabajo es contribuir al estudio de la solubilidad del nitrógeno y metano en diferentes disolventes, en específico en octano como se ha mencionado anteriormente, por lo que es interesante observar el comportamiento de la solubilidad del metano en los diferentes hidrocarburos – pentano a decano– reportados por diferentes autores (ver tabla 3.1). Cabe mencionar que se tomaron en cuenta los sistemas más representativos (ver de la figura 3.41 a la figura 3.43).

En la figura 3.42 se puede observar que la concentración de metano en pentano aumenta conforme aumenta la presión a una temperatura dada, por ejemplo a 248.34 K en el intervalo de presión de (0.14 a 12.4) MPa la fracción molar de metano en la fase líquida va incrementando. Se observa que al aumentar la temperatura de (176.21 a 410.97) K la concentración de metano va disminuyendo en la fase líquida. Cabe mencionar que se encontraron estudios de equilibrio líquido/vapor tanto para temperaturas debajo de la temperatura ambiente como arriba de ella.

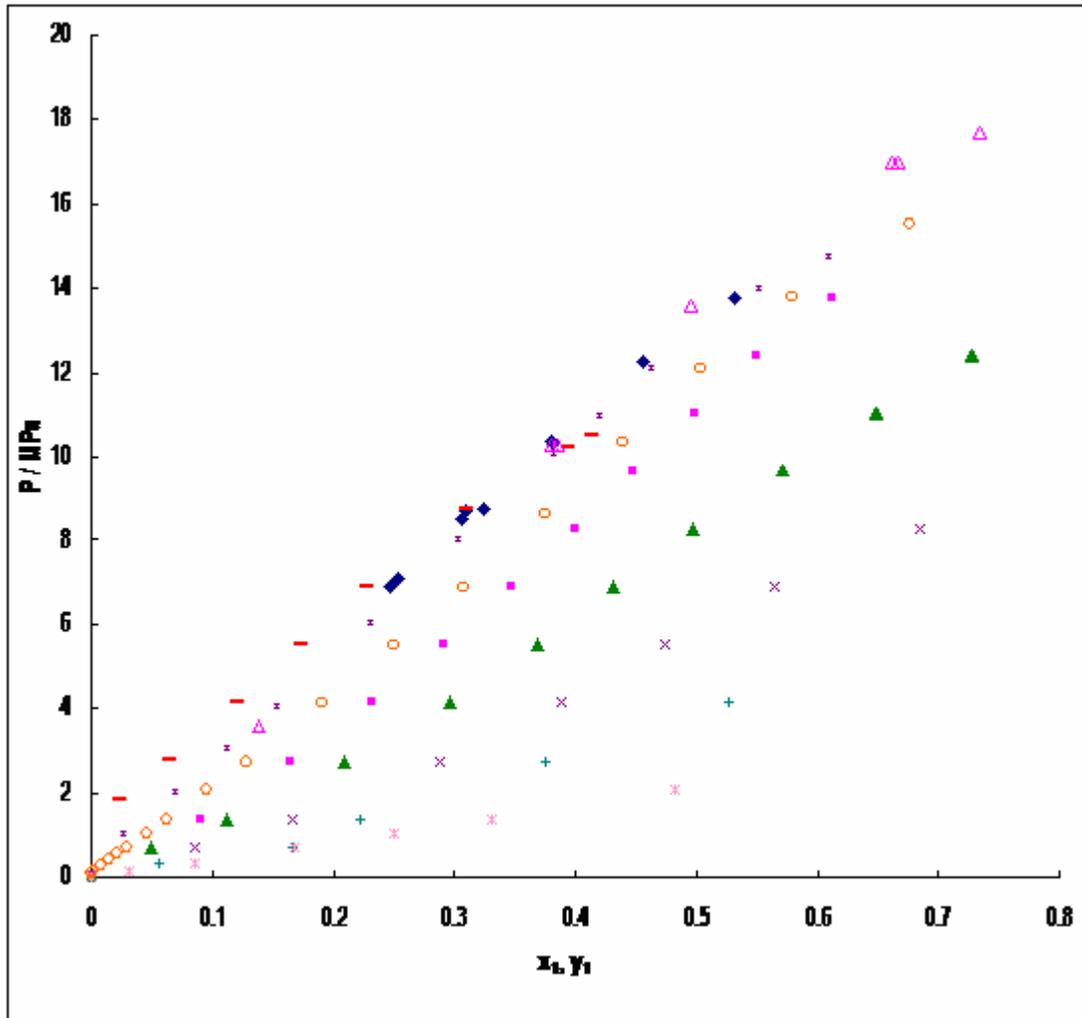


Figura 3.42. Fracción molar de CH₄ del ELV del sistema metano (1) – pentano (2). (Prodany et al., 1971, Cheng et al., 1976, Reiff et al., 1987, Sage et al., 1942 y Boomer et al., 1938).

- ◆ Prodany et al. 377.6 K ■ Cheng et al. 273.16 K ▲ Cheng et al. 248.34 K × Cheng et al. 223.92 K
- + Cheng et al. 199.86 K * Cheng et al. 176.21 K - Reiff et al. 360.07 K - Reiff et al. 410.97 K
- Sage et al. 310.93 K △ Boomer et al. 344 K

En la figura 3.43 se muestra la fracción molar del metano en decano, donde se puede observar que en el intervalo de presión de (0.1 a 14) MPa cuando aumenta la temperatura la concentración de metano en el disolvente disminuye, y que a una misma temperatura cuando aumenta la presión aumenta la solubilidad del metano en el disolvente.

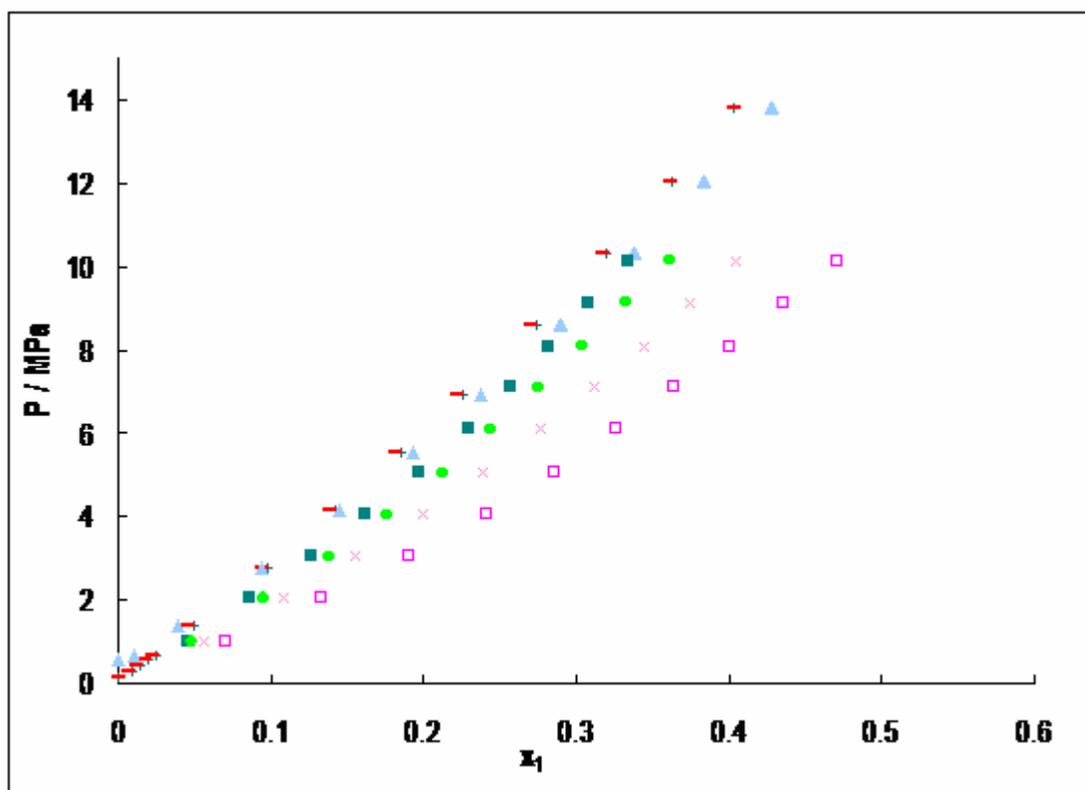


Figura 3.43. Fracción molar de CH_4 del ELV del sistema metano (1) – decano (2). (Reamer et al., 1942, y Kohn et al., 1967).

- + Reamer et al. 410.93 K - Reamer et al. 444.26 K ▲ Reamer et al. 510.93 K
- Kohn et al. 323.15 K ● Kohn et al. 298.15 K × Kohn et al. 273.15 K
- ◻ Kohn et al. 248.15 K

De la figura 3.41 a la figura 3.43 se observa que la solubilidad del metano en los diferentes hidrocarburos mostrados, aumenta conforme disminuye la temperatura, y a una temperatura constante la solubilidad aumenta conforme va incrementando la presión, lo que concuerda con todos los hidrocarburos parafínicos ligeros. En la figura 3.43 se puede observar que la temperatura de 510.93 K (Reamer et al., 1942) tiene un diferente comportamiento ya que los datos de la solubilidad del nitrógeno en decano es menor a los datos de la temperatura de 444.26 K y a los de la temperatura de 410.93 K, sin embargo observando la incertidumbre reportada por el autor de ± 0.03 K, lo cual contribuye a que los datos de solubilidad caen dentro del comportamiento antes mencionado.

Finalmente se comparó la fracción molar del metano en los diferentes disolventes a una misma temperatura (figuras 3.44 y 3.46). Se puede observar que cuando se mide el ELV a una temperatura constante de los sistemas binarios que contienen metano y un hidrocarburo, la solubilidad del metano aumenta conforme disminuye la masa molecular del disolvente, es decir, que el metano es más soluble en pentano que en nonano, en el intervalo de (223 a 377) K, es importante mencionar que se muestra el comportamiento de la solubilidad del metano en diferentes disolventes a temperaturas



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

representativas, es decir, a 223 K por que esta debajo de la temperatura ambiente y a 377 K por arriba de ella.

En la figura 3.44 se muestra el comportamiento de la solubilidad del metano a 223 K en hidrocarburos de propano a nonano. En el intervalo de presión de (2.8 a 12.4) MPa se ve que la concentración de metano en los diferentes disolventes aumenta conforme disminuye la masa molecular del hidrocarburo, es decir, que es más soluble en propano que en nonano. En la figura 3.45 se ve una ampliación del intervalo de presión de (0 a 4) MPa a 223 K, permitiendo observar que la solubilidad del metano aumenta cuando la masa molecular del hidrocarburo disminuye, es decir, que hay una mayor concentración de metano en la fase líquida del sistema metano-propano que en el sistema metano-nonano.

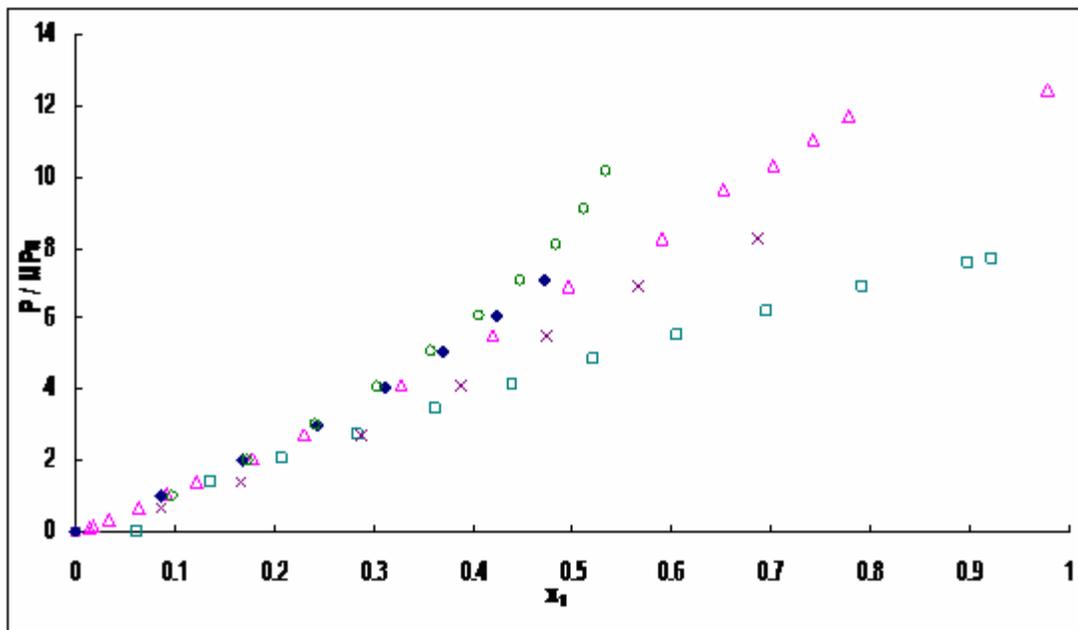


Figura 3.44. Fracción molar de CH₄ en el ELV para el sistema metano (1) – hidrocarburo (2) a 223 K, (Akers et al., 1954, Chen et al., 1974, Lin et al., 1977 y Kohn et al., 1964, 1966, 1967).

□ Akers et al. C3 × Cheng et al. C5 △ Lin et al. C6 ◆ Kohn et al. C8 ○ Kohn et al. C9

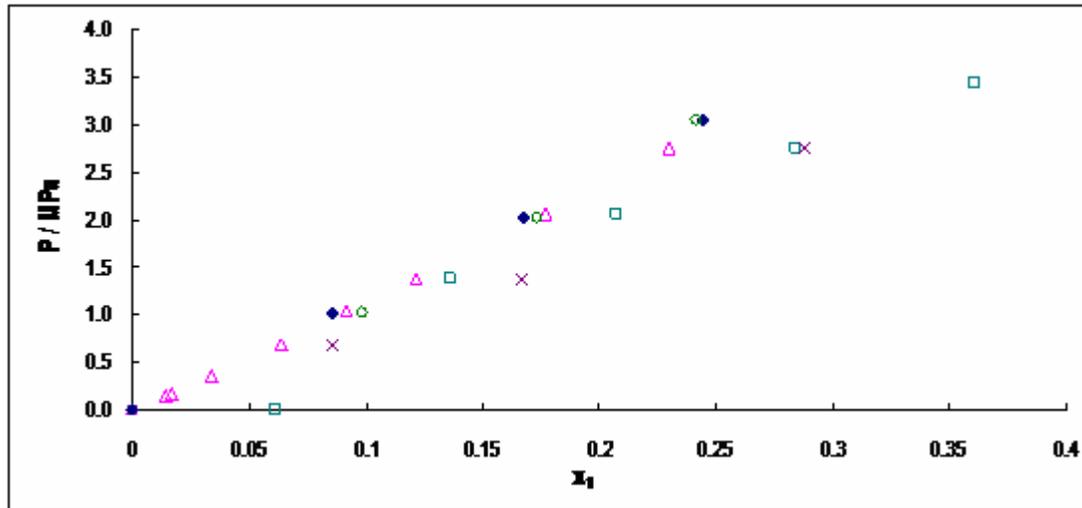


Figura 3.45. Fracción molar de CH₄ en el ELV para el sistema metano (1) – hidrocarburo (2) a 223 K, (Akers et al., 1954, Chen et al., 1974, Lin et al., 1977 y Kohn et al., 1977, 1966, 1967).

□ Akers et al. C3 × Cheng et al. C5 △ Lin et al. C6 ◆ Kohn et al. C8 ○ Kohn et al. C9

Se analizó el comportamiento de la solubilidad del metano a una temperatura arriba de la temperatura ambiente a 373 K. En el intervalo de presión de (5 a 10) MPa el metano es más soluble en hidrocarburos ligeros, es decir, es más soluble en hexano que en decano (ver figura 3.46), y en presiones menores a 5 MPa (ver figura 3.47), se observa que la solubilidad del metano aumenta conforme aumenta la masa molecular del hidrocarburo, es decir, que el metano es más soluble en decano que en hexano.

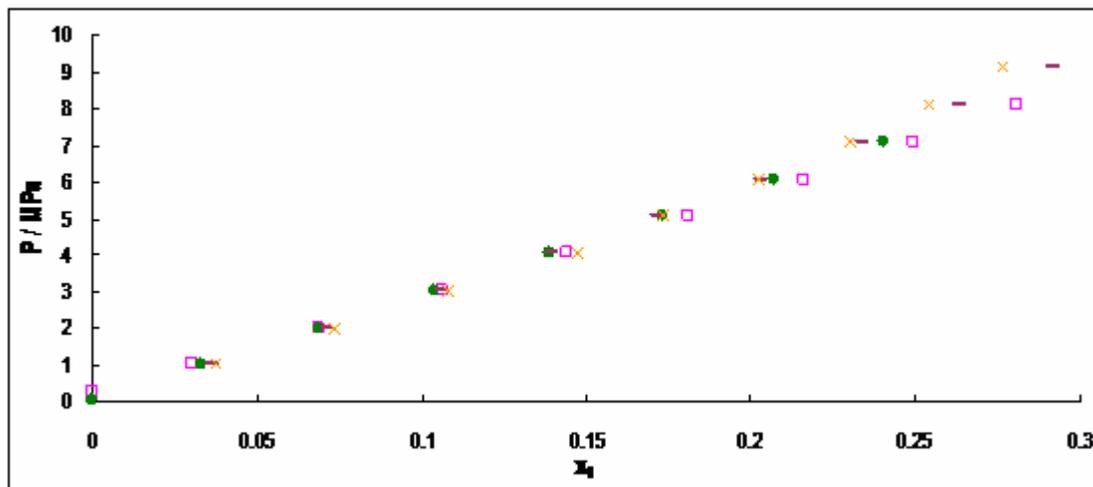


Figura 3.46. Fracción molar de CH₄ en el ELV para el sistema metano (1) – hidrocarburo (2) a 373 K; (Shim et al., 1962 y Kohn et al., 1977, 1966, 1967).

□ Shim et al. C6 ◆ Kohn et al. C8 - Kohn et al. C9 × Kohn et al. C10

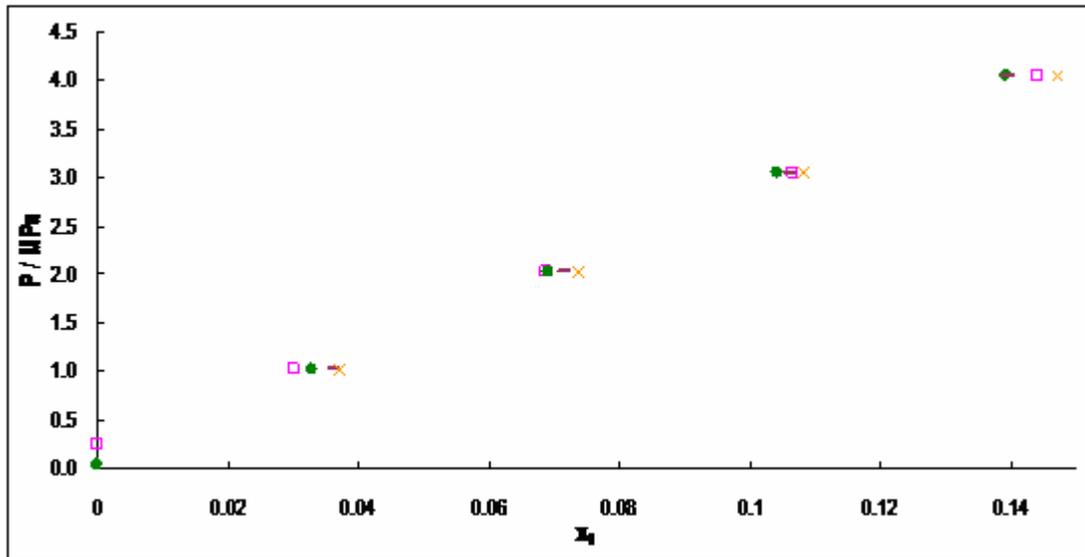


Figura 3.47. Fracción molar de CH₄ en el ELV para el sistema metano (1) – hidrocarburo (2) a 373 K; (Shim et al., 1962 y Kohn et al., 1977, 1966, 1967).

□ Shim et al. C6 ♦ Kohn et al. C8 – Kohn et al. C9 × Kohn et al. C10

En este capítulo, se puede observar que la solubilidad de nitrógeno en hidrocarburos tiene un comportamiento diferente al que presenta el metano. Por lo que en la tabla 3.36 se resume el comportamiento de cada uno de los gases mencionados anteriormente en hidrocarburos.

Tabla 3.36. Comparación del comportamiento de la solubilidad de nitrógeno y metano en hidrocarburos

disolvente	Variable independiente	Nitrógeno				Metano			
		T	P	x_1	PM	T	P	x_1	PM
Octano	T	----	Aumenta	Aumenta	----	----	Aumenta	Aumenta	----
Octano	P	Aumenta	----	Aumenta	----	Aumenta	----	Disminuye	----
Hidrocarburo	T	----	Aumenta	Aumenta	----	----	Aumenta	Aumenta	----
Hidrocarburo	P	Aumenta	----	Aumenta	----	Aumenta	----	Disminuye	----
Hidrocarburo (parafinas ligeras pentano a dodecano)	T	----	----	Aumenta	Disminuye	----	----	Aumenta	Disminuye
Hidrocarburo (parafinas pesadas eicosano a hexatriacontano)	T	----	----	Aumenta	Aumenta	----	----	Aumenta	Disminuye

T: temperatura P: presión, x_1 : fracción molar del soluto en la fase líquida, PM: peso molecular del hidrocarburo



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

De los resultados mostrados en este capítulo se observa que cuando aumenta la temperatura la solubilidad del nitrógeno en el octano aumenta, al igual que al aumentar la presión a una misma temperatura la concentración del soluto aumenta en la fase líquida. De manera general la solubilidad del nitrógeno en parafinas lineales aumenta al incrementar la temperatura, en un intervalo muy amplio de presión. Considerando una temperatura constante la solubilidad del nitrógeno en la fase líquida aumenta cuando la cadena molecular de la parafina disminuye. Sin embargo, en los hidrocarburos de eicosano a hexatriacontano el comportamiento de la solubilidad del nitrógeno es irregular. También se estudió la solubilidad del metano en el octano, la cual aumenta al disminuir la temperatura. Esto también se observa con los resultados de la solubilidad de metano en diferentes parafinas lineales.



CAPÍTULO 4

CORRELACIÓN DE RESULTADOS

EXPERIMENTALES CON

ECUACIONES DE ESTADO Y

CÁLCULO DE PROPIEDADES

TERMODINÁMICAS



CAPÍTULO 4

**CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES CON ECUACIONES DE ESTADO Y
CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS**

Uno de los objetivos de este trabajo, es reproducir e interpolar el comportamiento fenomenológico de los sistemas en estudio, por medio de una ecuación de estado. Así también se analizó el Principio de Congruencia de Brönsted (ver Apartado 1.6 del Capítulo 1) para los sistemas binarios nitrógeno – octano y metano – octano de este trabajo, el cual afirma que una mezcla de compuestos de una serie homóloga dada se puede caracterizar por un índice n y que, a una temperatura y presión dadas, las mezclas con el mismo índice tienen el mismo valor para ciertas de sus propiedades molares. Para entender el comportamiento de la solubilidad de los diferentes gases en los disolventes se emplean varias propiedades termodinámicas, entre las que destacan la constante de la Ley de Henry, la entropía y la entalpía de solución.

4.1. Ecuación de estado

4.1.1. Sistema nitrógeno – octano

Los resultados experimentales P, T, x, y reportados en la tabla 3.33 se correlacionaron con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson (PR) (ecuación 1.50) y de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (ecuación 1.57) para reproducir el comportamiento experimental debido a que éstas dan una buena representación del equilibrio de fases. La regla de mezclado dada por la ecuación de van der Waals para un fluido (ecuación 1.61) se empleó en este trabajo para obtener un parámetro de interacción binaria k_{ij} (ecuación 1.129), el cual es obtenido por medio del ajuste de cada conjunto isotérmico de resultados experimentales (tabla 4.1). Este parámetro de interacción binaria k_{ij} fue ajustado mediante el simulador de procesos PROII (ver algoritmo del cálculo de k_{ij} , figura 1.4), obteniendo así las constantes k_{ija} , k_{ijb} y k_{ijc} de la ecuación 1.129. Se utilizó el cálculo de un evaporación isotérmica para obtener la concentración de ambas fases del ELV (ver Apartado 1.2 del Capítulo 1).

Tabla 4.1. Parámetros de interacción binaria k_{12} para el sistema binario nitrógeno (1) – octano (2) a (258.15, 273.15 y 298.15) K.

	k_{12a}	k_{12b}	k_{12c}	k_{12} PR
258.15 K.	0.133	8.073	1680.590	0.190
273.15 K	0.133	8.073	1680.590	0.185
298.15 K	0.133	8.073	1680.590	0.179



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.1. Continuación

	k_{12a}	k_{12b}	k_{12c}	k_{12} SRK
258.15 K.	0.084	-4.871	7932.190	0.184
273.15 K	0.084	-4.871	7932.190	0.172
298.15 K	0.084	-4.871	7932.190	0.157

Las tablas 4.2 y 4.3 muestran los datos calculados de x,y a partir de los datos de presión experimentales a las tres isotermas (298.15, 273.15 y 258.15) K por la ecuación de Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong, respectivamente, así como la desviación estándar (σ) entre los datos calculados y los datos experimentales mostrados en la 3.33.

Tabla 4.2. Cálculo del ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson

258.15 K			273.15 K			298.15 K		
P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1
0.686	0.009	0.9997	0.643	0.008	0.9992	0.778	0.010	0.9971
1.433	0.018	0.9999	2.525	0.031	0.9997	1.388	0.018	0.9982
3.717	0.044	0.9999	4.195	0.050	0.9997	3.702	0.046	0.9990
5.317	0.061	0.9999	5.609	0.065	0.9997	5.687	0.069	0.9991
7.424	0.081	0.9999	7.447	0.084	0.9997	6.887	0.082	0.9991
9.691	0.101	0.9999	8.442	0.093	0.9997	7.728	0.091	0.9991
11.069	0.113	0.9998	9.827	0.106	0.9997	10.439	0.118	0.9990
12.097	0.121	0.9998	12.054	0.125	0.9996	12.996	0.141	0.9989
13.325	0.130	0.9998	13.339	0.136	0.9996	14.117	0.151	0.9989
15.344	0.145	0.9998	15.972	0.156	0.9995	16.121	0.168	0.9987
17.725	0.160	0.9997	17.901	0.169	0.9995	17.051	0.175	0.9987
18.962	0.168	0.9997	19.012	0.177	0.9994	18.459	0.186	0.9986
20.149	0.175	0.9996	20.008	0.183	0.9994	20.056	0.198	0.9985
			20.701	0.188	0.9993	21.149	0.206	0.9984
σ	0.002	0.0002	σ	0.003	0.0001	σ	0.002	0.0003

P: presión, x_1 : fracción molar de nitrógeno en el equilibrio líquido; y_1 : fracción molar de nitrógeno en la fase vapor.



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.3. Cálculo del ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a tres temperaturas (258.15, 273.15 y 298.15) K empleando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong

258.15 K			273.15 K			298.15 K		
P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁
0.686	0.009	0.9998	0.643	0.008	0.9993	0.778	0.011	0.9973
1.433	0.018	0.9999	2.525	0.032	0.9997	1.388	0.019	0.9983
3.717	0.044	0.9999	4.195	0.051	0.9998	3.702	0.048	0.9991
5.317	0.060	0.9999	5.609	0.066	0.9998	5.687	0.072	0.9992
7.424	0.081	0.9999	7.447	0.085	0.9998	6.887	0.085	0.9992
9.691	0.101	0.9999	8.442	0.095	0.9998	7.728	0.095	0.9992
11.069	0.113	0.9999	9.827	0.108	0.9997	10.439	0.123	0.9992
12.097	0.121	0.9999	12.054	0.128	0.9997	12.996	0.147	0.9991
13.325	0.130	0.9998	13.339	0.139	0.9997	14.117	0.158	0.9990
15.344	0.145	0.9998	15.972	0.159	0.9996	16.121	0.175	0.9989
17.725	0.161	0.9997	17.901	0.173	0.9996	17.051	0.183	0.9989
18.962	0.168	0.9997	19.012	0.181	0.9995	18.459	0.194	0.9988
20.149	0.176	0.9997	20.008	0.188	0.9995	20.056	0.207	0.9987
			20.701	0.192	0.9995	21.149	0.215	0.9986
σ	0.002	0.0002	σ	0.001	0.0002	σ	0.006	0.0004

P: presión, x₁: fracción molar de nitrógeno en el equilibrio líquido; y₁: fracción molar de nitrógeno en la fase vapor.

En las tablas 4.2 y 4.3 se observa la desviación estándar que presentan los resultados calculados del ELV del sistema nitrógeno – octano, con respecto a los datos experimentales de este trabajo. Las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y de Soave-Redlich-Kwong presentan una desviación estándar para la fracción molar de la fase vapor en la cuarta cifra decimal, y para la fase líquida en la tercera cifra decimal, para las tres isothermas consideradas. Al comparar la desviación estándar de datos calculados por la ecuación de estado de Peng-Robinson y la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, presentan para cada una de las fases el mismo orden de magnitud en las tres temperaturas, y para los datos calculados por la ecuación de Peng-Robinson presenta una menor desviación estándar.

Es importante mencionar que las desviaciones entre los datos calculados por ambas ecuaciones de estado caen dentro de la incertidumbre experimental (ver 3.34), es decir, ésta es para la fracción molar de la fase líquida en las tres isothermas de ± 0.006 a ± 0.007 , y para la fase vapor de ± 0.0004 a ± 0.0005 , ya que la desviación estándar mostrada en las tablas 4.2 y 4.3 se encuentra en el intervalo de ± 0.001 a ± 0.006 para la fase líquida y de ± 0.0001 a ± 0.0004 para la fase vapor.

Se compararon por medio de una gráfica las diferencias que existen entre los resultados experimentales de la fracción molar de ambas fases en equilibrio y los resultados obtenidos por medio de las ecuaciones de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50) y de Soave-Redlich-Kwong (ecuación 1.57), obteniendo así las figura 4.1 a la figura 4.6.

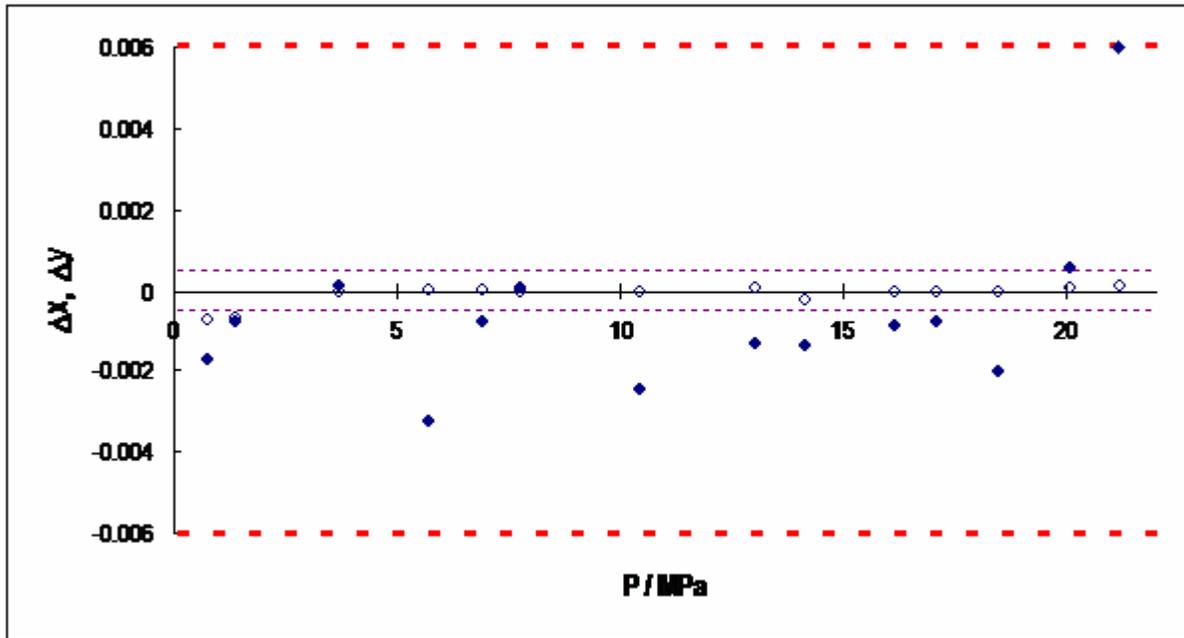


Figura 4.1. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 298.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).

- - - Incertidumbre experimental fase líquida - - - - - Incertidumbre experimental fase vapor

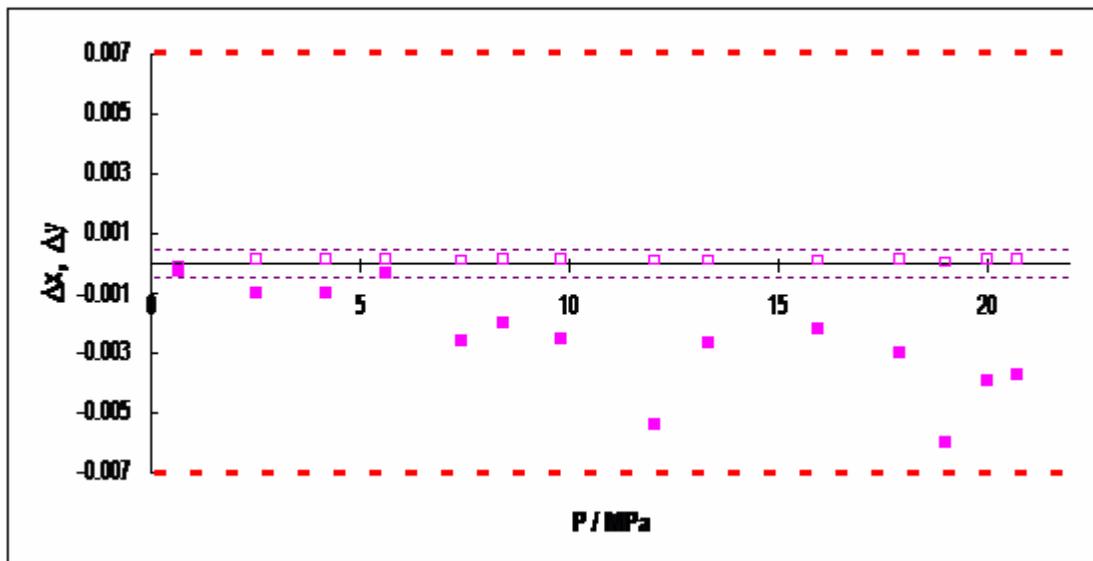


Figura 4.2. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 273.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).

- - - Incertidumbre experimental fase líquida - - - - - Incertidumbre experimental fase vapor

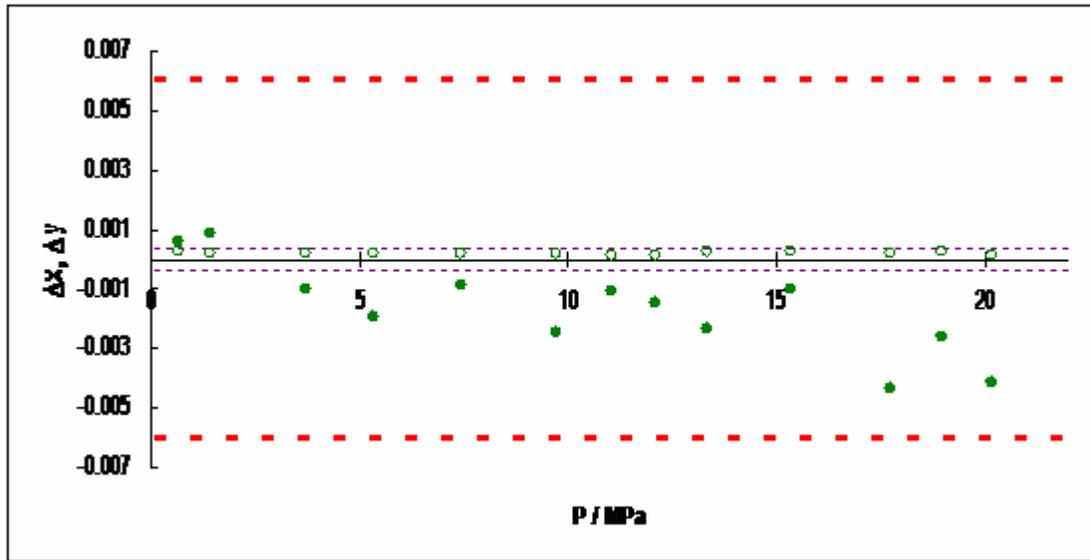


Figura 4.3. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 258.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson (fase líquida: símbolos llenos, fase vapor: símbolos vacíos).

- - - Incertidumbre experimental fase líquida - - - - - Incertidumbre experimental fase vapor

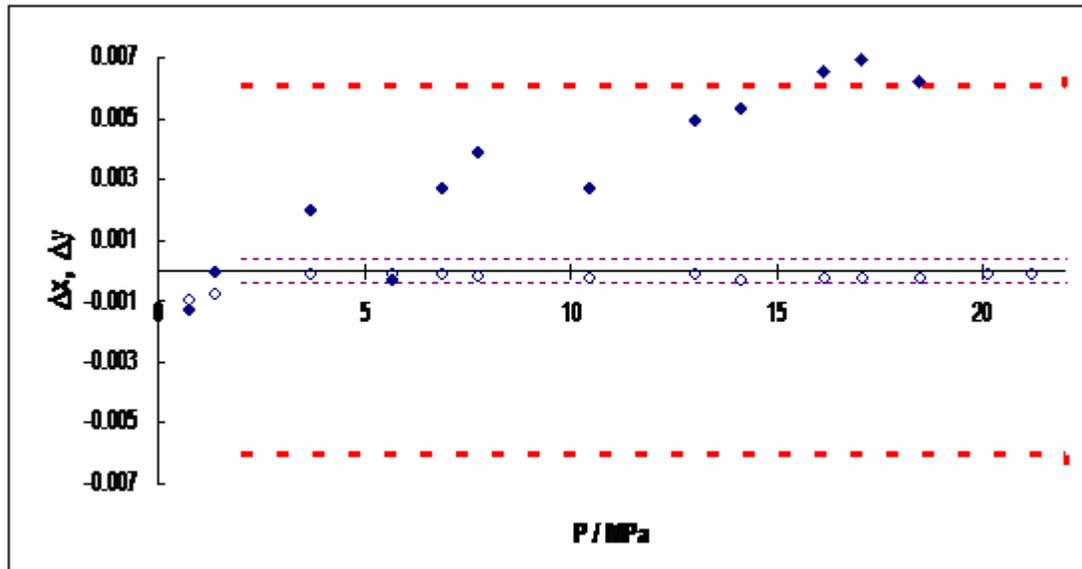


Figura 4.4. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 298.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).

- - - Incertidumbre experimental fase líquida - - - - - Incertidumbre experimental fase vapor

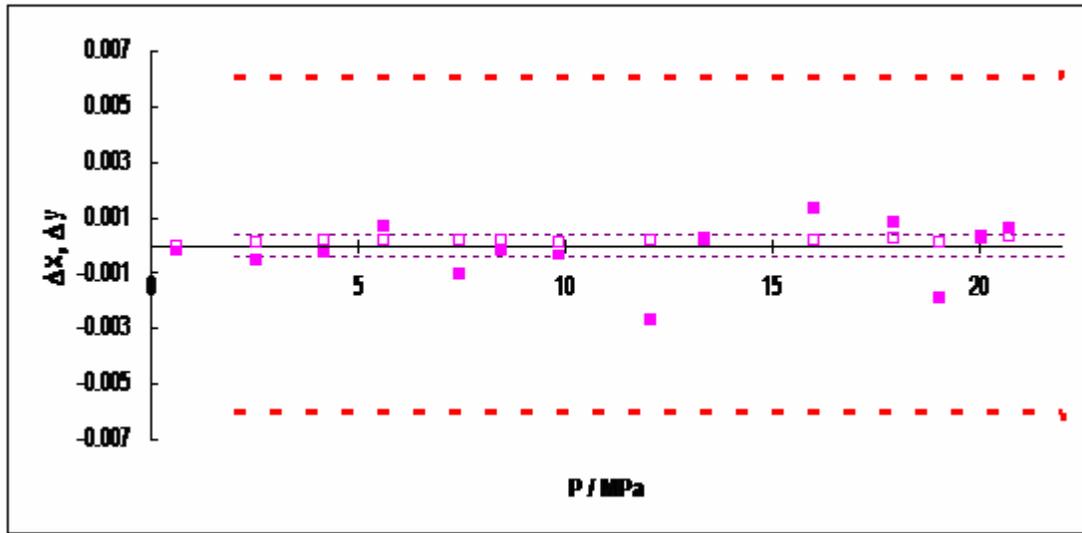


Figura 4.5. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 273.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).

- - - Incertidumbre experimental fase líquida - - - - - Incertidumbre experimental fase vapor

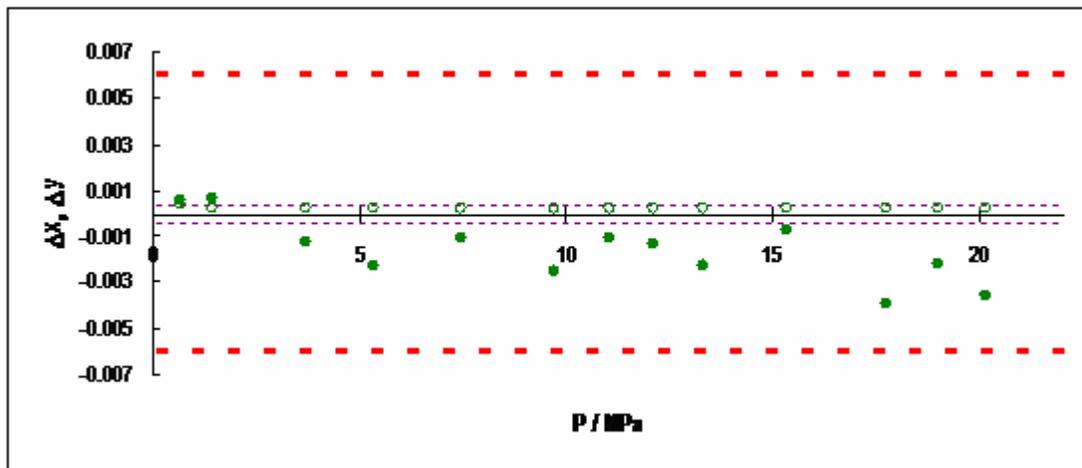


Figura 4.6. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno del sistema nitrógeno (1) – octano (2) a 258.15 K de este trabajo con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).

- - - Incertidumbre experimental fase líquida - - - - - Incertidumbre experimental fase vapor

Las figuras 4.7 y 4.8 muestran el comportamiento de los datos obtenidos por medio de las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y de Soave-Redlich-Kwong, respectivamente, con respecto al comportamiento obtenido experimentalmente en este trabajo. Se puede observar que los datos calculados del ELV presentan el mismo comportamiento que el observado experimentalmente, en todo el intervalo de temperatura y presión estudiados.

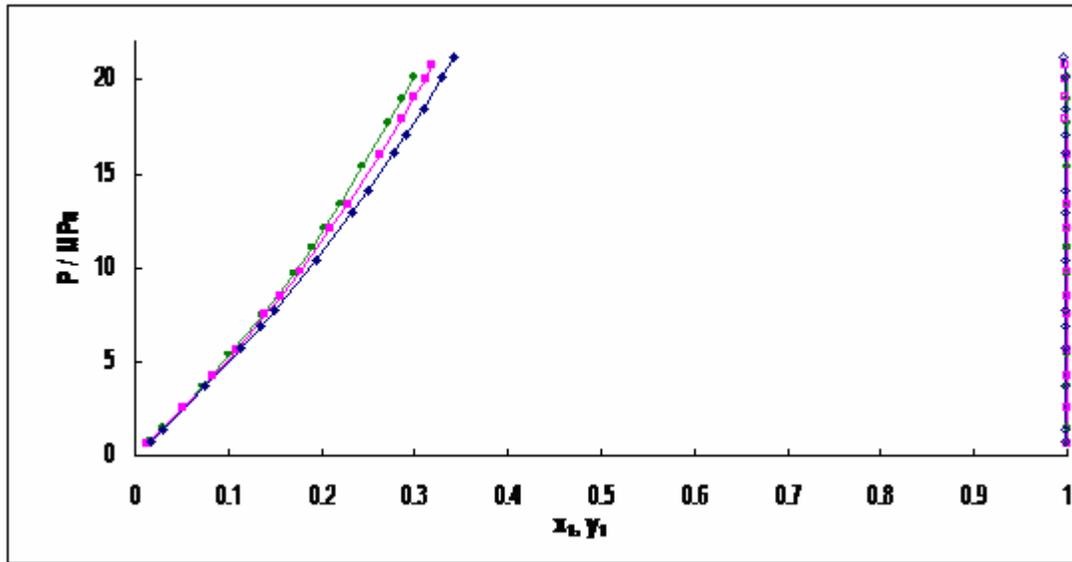


Figura 4.7. Comparación para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) entre resultados experimentales (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos) y los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson (líneas continuas).

—●— 258.15 —●— 273.15 —●— 298.15

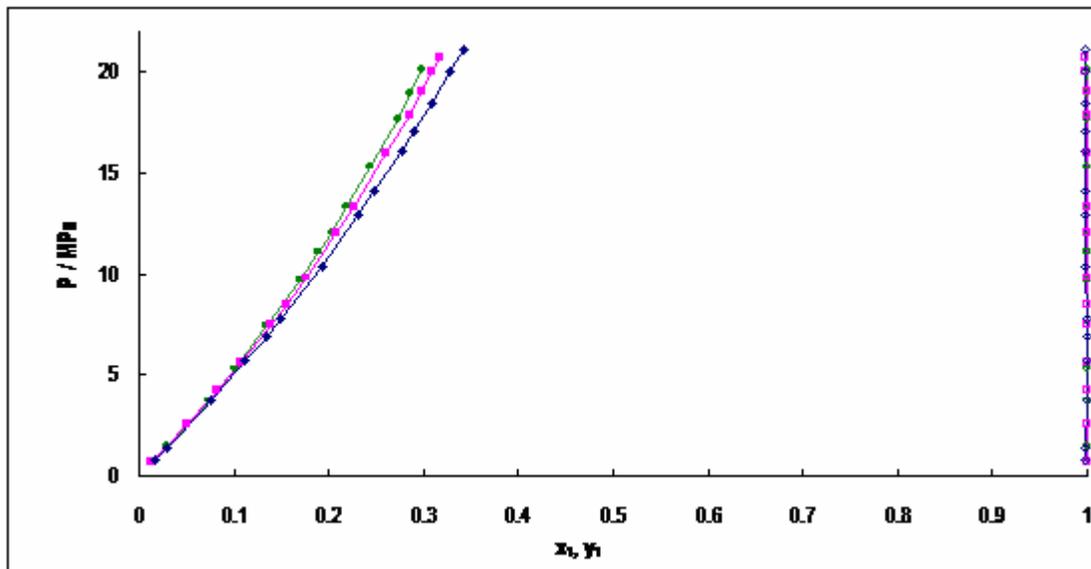


Figura 4.8. Comparación para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) entre resultados experimentales (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos) y los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (líneas continuas).

—●— 258.15 —●— 273.15 —●— 298.15



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se puede observar que la ecuación de estado que mejor reproduce los datos experimentales de equilibrio líquido/vapor del sistema binario nitrógeno – octano es la ecuación de estado de Peng-Robinson.

4.1.2. Sistema metano – octano

Como se mencionó al principio del capítulo también se correlacionaron los resultados experimentales reportados en la literatura del sistema metano – octano, los cuales se presentaron en la 3.35 del capítulo anterior. Las ecuaciones de estado que se utilizaron fueron la de Peng-Robinson (ecuación 1.50) y la de Soave-Redlich-Kwong (ecuación 1.57), las cuales contienen la regla de mezclado de van der Waals para un fluido (ecuación 1.61), que proporciona un parámetro de interacción binaria k_{ij} (ecuación 1.129). Este parámetro fue ajustado con ayuda del Simulador de Procesos PROII (ver algoritmo del cálculo de k_{ij} , figura 1.4), obteniendo así las constantes k_{ija} , k_{ijb} y k_{ijc} de la ecuación 1.129 (tabla 4.4). Para obtener la fracción molar de los componentes del sistema en el equilibrio líquido/vapor se realizó el cálculo de un evaporación isotérmica (ver Apartado 1.2 del Capítulo 1), obteniendo así los datos que se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.4. Parámetros de interacción binarios k_{12} para el sistema binario metano (1) – octano (2)

	k_{12a}	k_{12b}	k_{12c}	k_{12} PR
248.15 K.	-1.008	294.260	-7597.980	0.054
273.15 K	-1.435	411.430	-1504.430	0.051
298.15 K	0.080	-5.301	-1565.640	0.045
	k_{12a}	k_{12b}	k_{12c}	k_{12} SRK
248.15 K.	-0.954	231.144	4415.720	0.049
273.15 K	-3.007	839.412	-1361.390	0.047
298.15 K	0.098	-0.400	-4921.140	0.041

Se observó que los parámetros de interacción binaria k_{ij} aumentan conforme disminuye la temperatura, tanto para el sistema nitrógeno – octano (tabla 4.1) como para el sistema metano – octano (tabla 4.4). Al comparar los valores de estos parámetros, se observa que el segundo sistema tiene valores menores, esto se debe a que los compuestos tienen propiedades similares, debido a que ambos son hidrocarburos.

Las tablas 4.5 y 4.6 muestran los datos calculados x , y a partir de los datos de presión experimentales a las tres temperaturas (298.15, 273.15 y 248.15) K por las ecuaciones de Peng-Robinson y Soave-



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Redlich-Kwong, respectivamente, así como la desviación estándar (σ) entre los datos calculados y los datos experimentales mostrados en la 3.35.

Tabla 4.5. ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 248.15) K, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson

248.15 K			273.15 K			298.15 K		
P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1
1.01	0.0677	0.9999	1.01	0.0554	0.9994	1.01	0.0483	0.9974
2.03	0.1305	0.9999	2.03	0.1077	0.9996	2.03	0.0945	0.9983
3.04	0.1877	0.9999	3.04	0.1560	0.9996	3.04	0.1377	0.9984
4.05	0.2401	0.9999	4.05	0.2011	0.9995	4.05	0.1785	0.9984
5.07	0.2886	0.9999	5.07	0.2436	0.9995	5.07	0.2175	0.9983
6.08	0.3323	0.9998	6.08	0.2830	0.9993	6.08	0.2541	0.9982
7.09	0.3721	0.9997	7.09	0.3197	0.9992	7.09	0.2887	0.9979
σ	0.003	----	σ	0.001	----	σ	0.002	0.0008

P: presión, x_1 : fracción molar de metano en el equilibrio líquido; y_1 : fracción molar de metano en la fase vapor.

Tabla 4.6. ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 248.15) K, empleando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong

248.15 K			273.15 K			298.15 K		
P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1
1.01	0.0670	0.9999	1.01	0.0548	0.9995	1.01	0.0480	0.9976
2.03	0.1296	0.9999	2.03	0.1066	0.9996	2.03	0.0940	0.9984
3.04	0.1869	0.9999	3.04	0.1548	0.9996	3.04	0.1372	0.9986
4.05	0.2396	0.9999	4.05	0.1999	0.9996	4.05	0.1781	0.9986
5.07	0.2885	0.9999	5.07	0.2426	0.9996	5.07	0.2173	0.9986
6.08	0.3328	0.9998	6.08	0.2821	0.9995	6.08	0.2541	0.9984
7.09	0.3734	0.9998	7.09	0.3192	0.9993	7.09	0.2890	0.9982
σ	0.002	----	σ	0.001	----	σ	0.002	0.0006

P: presión, x_1 : fracción molar de metano en el equilibrio líquido; y_1 : fracción molar de metano en la fase vapor; σ : desviación estándar.

En las tablas 4.5 y 4.6 se observa que los datos calculados por ambas ecuaciones generan para la fase líquida una desviación estándar del mismo orden de magnitud, i.e. en la tercera cifra decimal. También se puede observar que las diferencias entre los resultados experimentales y los datos calculados por ambas ecuaciones caen dentro de la incertidumbre experimental reportada por los autores (Kohn y Bradish, 1964) de ± 0.0015 en fracción molar. Es conveniente hacer notar que la literatura no reportó resultados experimentales para la fracción molar de la fase gaseosa (ver la tabla 3.35) a las temperaturas de (273.15 y 248.15) K por lo que la desviación estándar correspondiente no se incluye en las tablas 4.5 y 4.6.

Para poder ver claramente las diferencias que existen entre los datos experimentales obtenidos en la literatura de fracción molar y los datos calculados con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y de Soave-Redlich-Kwong, se realizaron varias gráficas (de la figura 4.9 a la figura 4.14). Ya se mencionó



que para las isotermas de (273.15 y 248.15) K no se cuenta con resultados experimentales de la fase vapor, por lo que sólo se muestran las diferencias que existen entre la fase líquida a esas isotermas y las diferencias tanto para la fase líquida como para la fase vapor de la isoterma de 298.15 K.

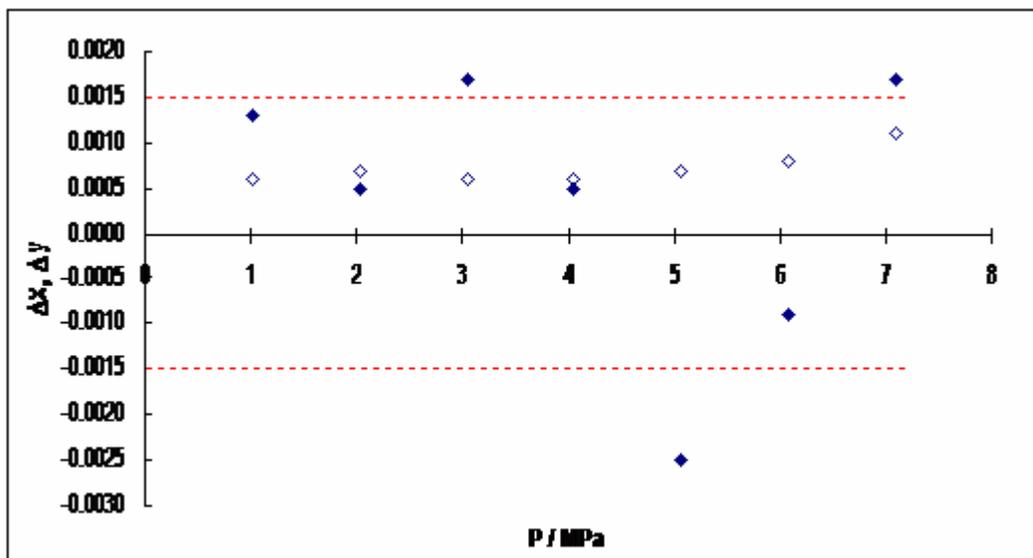


Figura 4.9. Diferencia de la fracción molar del metano del sistema metano (1) – octano (2) a 298.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson ajustada en este trabajo, (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).

----- Incertidumbre experimental para la fase líquida y para la fase vapor

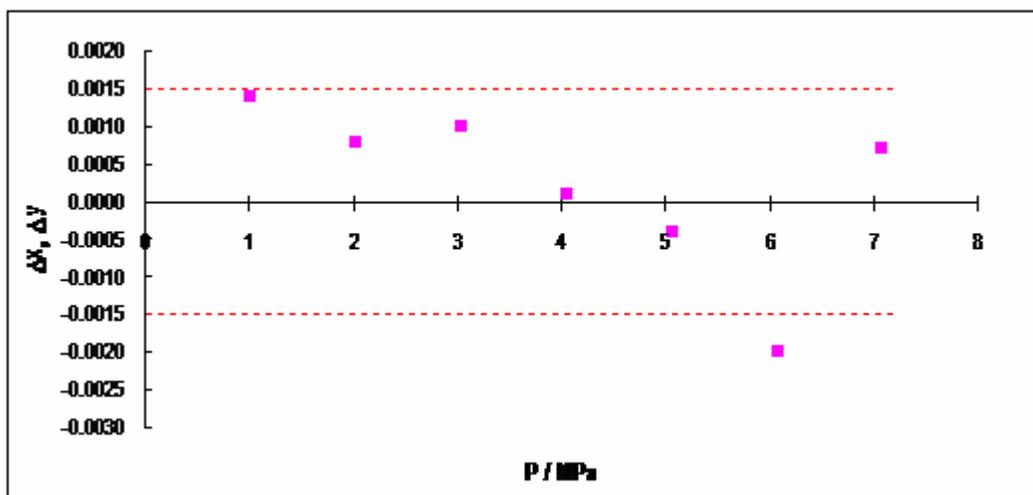


Figura 4.10. Diferencia de la fracción molar del metano en la fase líquida del sistema metano (1) – octano (2) a 273.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson ajustada en este trabajo.

----- Incertidumbre experimental

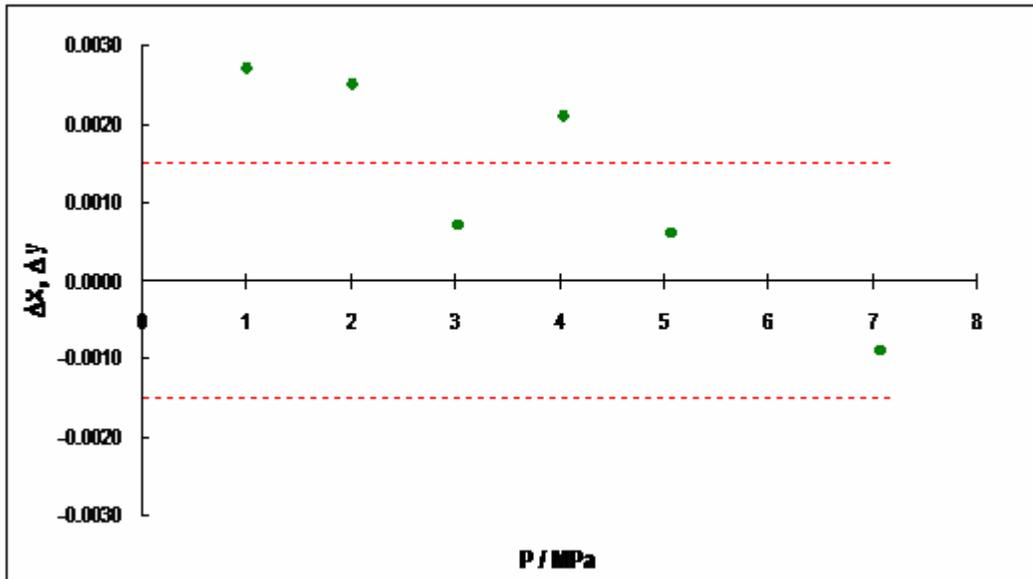


Figura 4.11. Diferencia de la fracción molar del metano en la fase líquida del sistema metano (1) – octano (2) a 248.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson ajustada en este trabajo.

----- Incertidumbre experimental

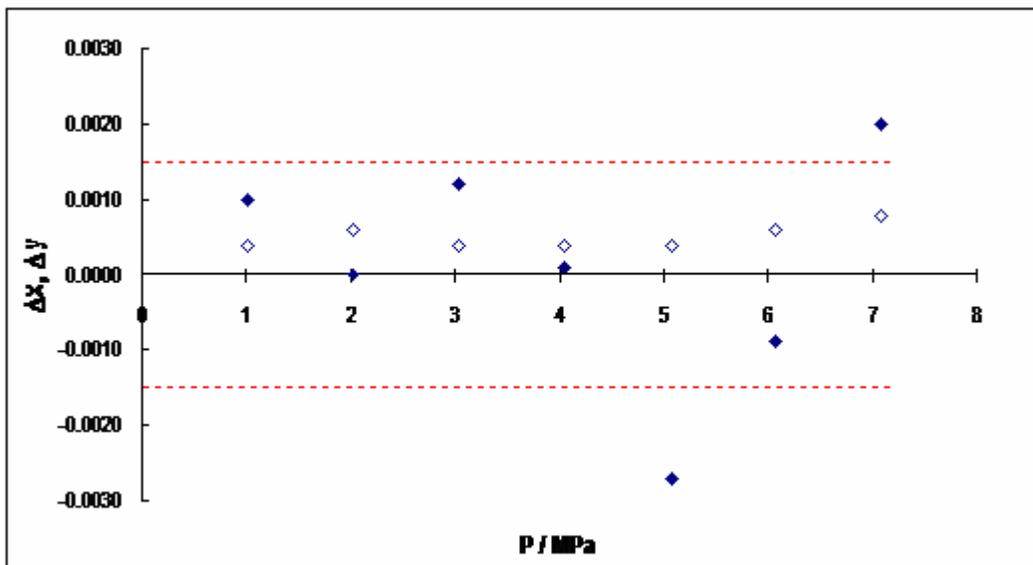


Figura 4.12. Diferencia de la fracción molar del metano del sistema metano (1) – octano (2) a 298.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong ajustada en este trabajo (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).

----- Incertidumbre experimental para la fase líquida y para la fase vapor

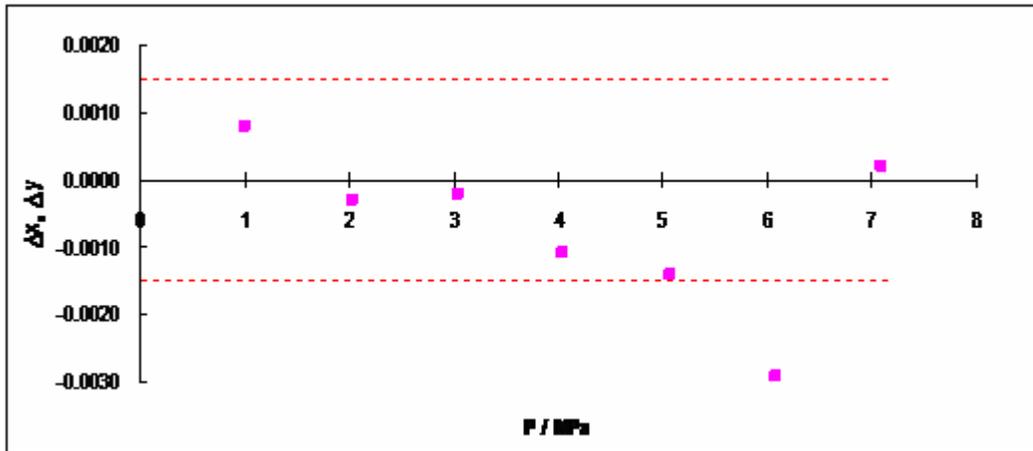


Figura 4.13. Diferencia de la fracción molar del metano en la fase líquida del sistema metano (1) – octano (2) a 273.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong ajustada en este trabajo.

----- Incertidumbre experimental

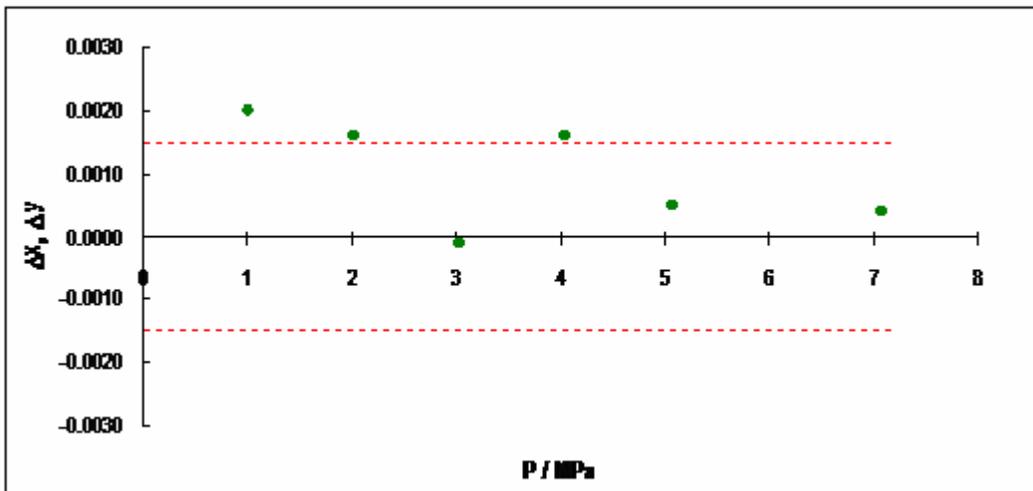


Figura 4.14. Diferencia de la fracción molar del metano en la fase líquida del sistema metano (1) – octano (2) a 248.15 K de Kohn y Bradish (1964) con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong ajustada en este trabajo.

----- Incertidumbre experimental

Las figuras 4.15 y 4.16 muestran el comportamiento de los datos calculados del ELV por las ecuaciones de estado Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong, respectivamente. Se observa que los datos calculados tienen un comportamiento muy similar a los resultados experimentales, y por lo tanto reproducen las características principales del comportamiento experimental del sistema metano – octano: cuando aumenta la presión aumenta la concentración de metano en la fase líquida a una misma



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

temperatura, y el comportamiento de la solubilidad del metano en el octano se ve afectado por la temperatura, ya que cuando disminuye la temperatura la solubilidad aumenta.

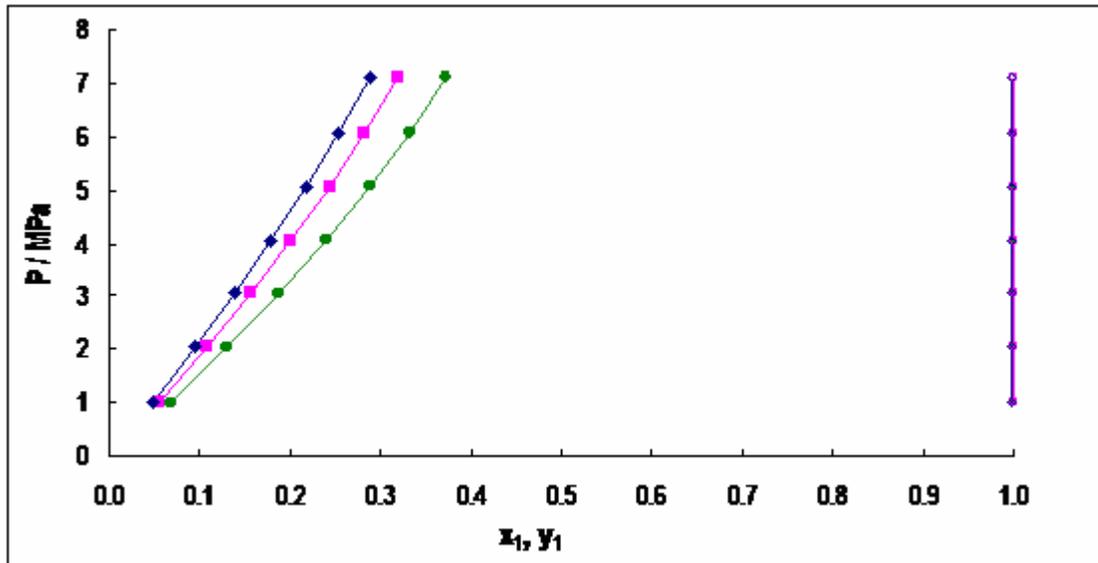


Figura 4.15. Comparación para el sistema metano (1) – octano (2) entre resultados experimentales (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos) y los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng-Robinson (líneas continuas).

—●— 248.15 K —■— 273.15 K —◆— 298.15 K

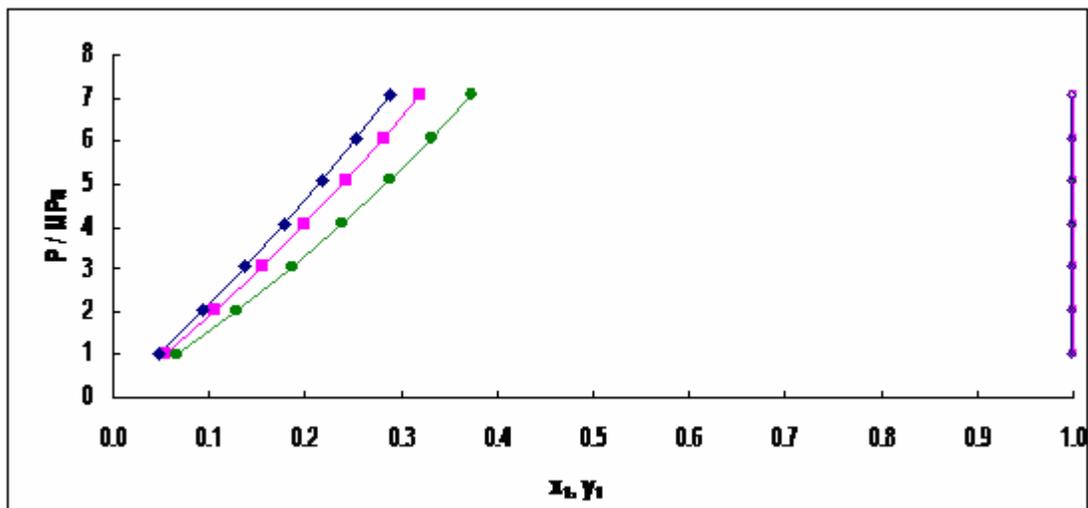


Figura 4.16. Comparación para el sistema metano (1) – octano (2) entre resultados experimentales (fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos) y los datos obtenidos por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (líneas continuas).

—●— 248.15 K —■— 273.15 K —◆— 298.15 K



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el apartado 4.1 de este capítulo se pudo observar que el comportamiento de los datos obtenidos por medio de las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y de Soave-Redlich-Kwong, respectivamente, con respecto al comportamiento obtenido experimentalmente en este trabajo presentan el mismo comportamiento que el observado experimentalmente, en todo el intervalo de temperatura y presión estudiados. Y que la ecuación que representa mejor los datos experimentales es la ecuación de estado de Peng-Robinson. Es decir, que para el sistema nitrógeno – octano se obtuvo una desviación estándar de 0.002 a 0.003 en fracción molar de la fase líquida y 0.0001 a 0.0003 en fracción molar para la fase vapor para la ecuación de estado de Peng-Robinson menor a la que se obtuvo en la ecuación de Soave-Redlich-Kwong que tiene un valor de 0.001 a 0.006 en fracción molar de la fase líquida y de 0.0002 a 0.0004 en fracción molar de la fase vapor. También para el sistema metano – octano se obtuvo una desviación estándar de 0.001 a 0.003 en fracción molar para la fase líquida y de 0.0008 en fracción molar para la fase vapor para la ecuación de Peng-Robinson que en este caso es mayor a la que se obtiene para la ecuación de Soave-Redlich-Kwong que se obtuvo de 0.001 a 0.002 en fracción molar para la fase líquida y de 0.0006 en fracción molar para la fase vapor.

4.2. Selectividad del octano hacia mezclas metano – nitrógeno

Como se ha visto uno de los objetivos de este trabajo es contribuir al estudio con respecto a la solubilidad del componente principal del gas natural en diversos disolventes, para así encontrar el adecuado y llevar a cabo la separación selectiva del nitrógeno del gas natural.

En el Apartado 1.1.6 del Capítulo 1, se mostró que para conocer el grado de separación de los diferentes componentes en una mezcla, se determina la volatilidad relativa α_{ij} (ecuación 1.46), la cual es un factor de separación en función de las concentraciones. Para obtener la volatilidad relativa de los sistemas octano-metano y octano-nitrógeno se necesita relacionar las concentraciones tanto de la fase líquida y la fase vapor para cada uno de los sistemas mencionados. Para este trabajo, se consideró que la volatilidad relativa puede representarse como el cociente de la fracción molar del soluto a la del disolvente, ambas en la fase líquida, debido a que la fase vapor en los dos sistemas estudiados se encuentra en su mayoría constituida por los solutos, i.e., las concentraciones de nitrógeno y metano son casi la unidad en fracción molar, respectivamente (ver tablas 3.33 y 3.35).

Se estableció la comparación entre la solubilidad de nitrógeno y metano en el octano, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50) para determinar los valores P, T, x, y y a su vez poder realizar dicha comparación (figura 4.17) que como se observó en el apartado anterior de este capítulo, esta ecuación de estado reproduce mejor los resultados experimentales. En la tabla 4.7 se presentan los datos del sistema metano – octano a las mismas condiciones de presión y temperatura del sistema nitrógeno – octano (tabla 4.2).



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.7. Cálculo del ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson

258.15 K			273.15 K			298.15 K		
P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁
0.686	0.050	0.9997	0.643	0.036	0.9992	0.778	0.037	0.9968
1.433	0.101	0.9998	2.525	0.132	0.9996	1.388	0.066	0.9979
3.717	0.217	0.9998	4.195	0.207	0.9995	3.702	0.165	0.9985
5.317	0.284	0.9997	5.609	0.265	0.9994	5.687	0.240	0.9982
7.424	0.362	0.9994	7.447	0.332	0.9991	6.887	0.282	0.9980
9.691	0.446	0.9988	8.442	0.365	0.9989	7.728	0.310	0.9977
11.069	0.474	0.9981	9.827	0.408	0.9984	10.439	0.391	0.9965
12.996	0.459	0.9946	12.054	0.468	0.9973	12.996	0.459	0.9946
14.117	0.487	0.9936	13.339	0.500	0.9963	14.117	0.487	0.9936
16.121	0.533	0.9912	15.972	0.558	0.9936	16.121	0.533	0.9912
17.051	0.553	0.9898	17.901	0.596	0.9908	17.051	0.553	0.9898
18.459	0.582	0.9850	19.012	0.617	0.9888	18.459	0.582	0.9850
20.056	0.614	0.9843	20.008	0.635	0.9869	20.056	0.614	0.9843
21.149	0.635	0.9818	20.701	0.647	0.9854	21.149	0.635	0.9818

P: presión, x₁: fracción molar de nitrógeno en el equilibrio líquido; y₁: fracción molar de nitrógeno en la fase vapor.

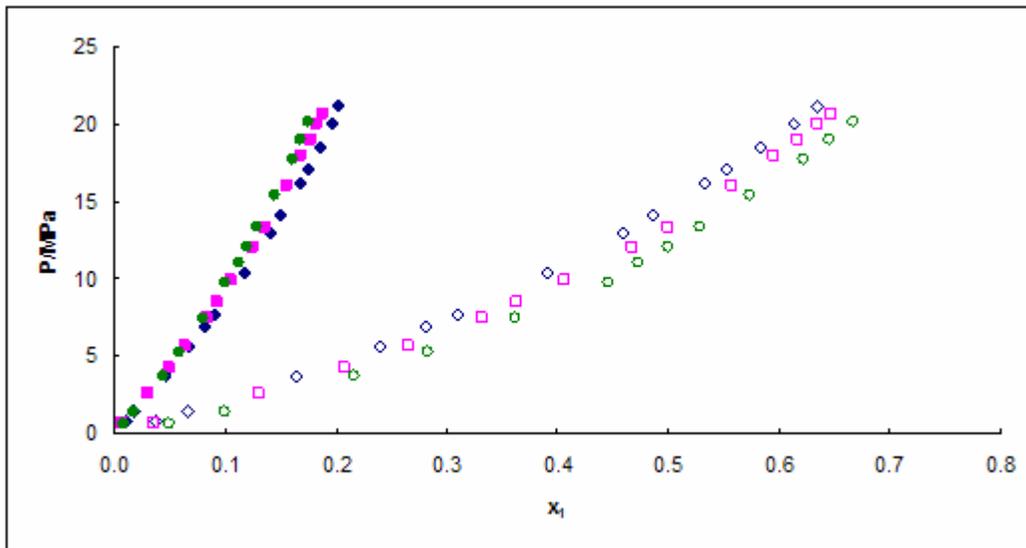


Figura 4.17. Fracción molar de la fase líquida de nitrógeno y metano en los sistemas binarios nitrógeno (1) – octano (2) y metano (1) – octano (2), respectivamente.

- ◆ Nitrógeno, 298.15 K ◇ Metano, 298.15 K ■ Nitrógeno, 273.15 K
- Metano, 273.15 K ◆ Nitrógeno, 258.15 K ◇ Metano, 258.15 K

En la figura 4.17 se observa que es más soluble el metano que el nitrógeno en octano, un ejemplo de ello es que a una temperatura constante de 298.15 K a una presión de 1.388 MPa, la concentración de



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

metano es de 0.066 y la de nitrógeno es 0.018; y a una presión de 21.149 MPa, la concentración de metano es de 0.635 y la de nitrógeno es 0.203.

Se ha visto hasta aquí que al comparar la concentración de los diferentes solutos –nitrógeno y metano– en el disolvente octano, es más soluble el metano que el nitrógeno. Para resaltar la selectividad de absorción del octano, es conveniente trabajar con la volatilidad relativa, la cual se muestra en la tabla 4.8 y en la figura 4.18.

Tabla 4.8. Volatilidad relativa o selectividad de octano hacia metano con respecto a nitrógeno, a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K

258.15 K		273.15 K		298.15 K	
P / MPa	CH ₄ N ₂	P / MPa	CH ₄ N ₂	P / MPa	CH ₄ N ₂
0.686	5.533	0.643	4.463	0.778	3.740
1.433	5.617	2.525	4.252	1.388	3.650
3.717	4.932	4.195	4.146	3.702	3.580
5.317	4.733	5.609	4.077	5.687	3.480
7.424	4.469	7.447	3.952	6.887	3.438
9.691	4.416	8.442	3.925	7.728	3.402
11.069	4.194	9.827	3.844	10.439	3.317
12.097	4.130	12.054	3.746	12.996	3.258
13.325	4.067	13.339	3.676	14.117	3.224
15.344	3.954	15.972	3.578	16.121	3.171
17.725	3.861	17.901	3.528	17.051	3.160
18.962	3.841	19.012	3.486	18.459	3.131
20.149	3.791	20.008	3.469	20.056	3.102
		20.701	3.441	21.149	3.129

$\alpha_{CH_4N_2}$ volatilidad relativa

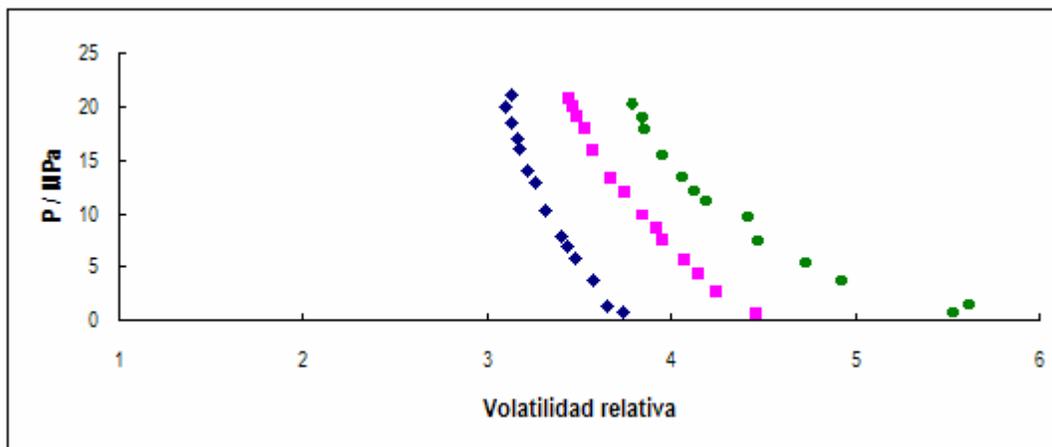


Figura 4.18. Volatilidad relativa de metano y nitrógeno en octano.

◆ 298.15 K ■ 273.15 K ● 258.15 K



En la figura 4.18 se observa que la volatilidad relativa del metano respecto del nitrógeno tiene valores mayores que uno en todo el intervalo de presión, a cada una de las temperaturas consideradas; lo que indica que el octano tiene mucha mayor selectividad hacia el metano. También se sabe que a mayor alejamiento del valor de la volatilidad relativa de la unidad se necesita un menor número de etapas de equilibrio para una mejor separación del nitrógeno del metano. Por los resultados obtenidos aquí muestran claramente que es factible la separación de metano y nitrógeno con el empleo de un hidrocarburo como disolvente, por medio del fenómeno de absorción. También se puede observar que la temperatura tiene un efecto notable sobre los valores de la selectividad, ya que a menor temperatura se obtiene valores mayores y por lo tanto se puede concluir que la separación será más eficiente.

4.3. Principio de Congruencia de Brönsted

Otro de los objetivos de este trabajo es aplicar el bien conocido Principio de Congruencia de Brönsted (ver Apartado 1.6 del Capítulo 1), que afirma que una mezcla de compuestos de una serie homóloga dada se puede caracterizar por un índice n y que, a una temperatura y presión dadas, las mezclas de cualquier número de homólogos con el mismo índice tienen el mismo valor para sus propiedades termodinámicas molares y así mismo esas propiedades son iguales a las del homólogo puro con el mismo índice n . Este Principio se aplicó en este trabajo a los resultados experimentales del ELV antes presentados de los sistemas binarios nitrógeno – octano y metano – octano para compararlos con los resultados experimentales del ELV de los sistemas ternarios nitrógeno/hexano+decano (Uribe-Vargas y Trejo, 2004) y metano/hexano+decano (Uribe-Vargas y Trejo, 2005), de acuerdo con lo que se detallará en las siguientes secciones.

4.3.1. Sistema nitrógeno – octano

Se aplicó el Principio de Congruencia de Brönsted a los datos del ELV para el sistema nitrógeno – octano para así comparar los datos del sistema ternario nitrógeno (1) en una mezcla equimolar hexano (2) + decano (3) (Uribe-Vargas y Trejo, 2004). Esto se realiza ya que el índice n de la mezcla equimolar hexano + decano es:

$$n = 0.5 (6) + 0.5 (10) = 8,$$

es decir, la mezcla de homólogos hexano + decano es equivalente a octano puro.

Con la finalidad de efectuar la comparación de resultados del ELV bajo las mismas condiciones de presión se decidió emplear la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50) para determinar valores P, T, x, y de ambos sistemas. Para el sistema binario nitrógeno (1) – octano (2) se emplean los parámetros incluidos en la tabla 4.1. Para el sistema ternario Uribe-Vargas y Trejo (2004) obtuvieron de la correlación de sus resultados los siguientes parámetros de interacción para cada par de componentes: $k_{12} = 0.2599$, $k_{13} = 0.4060$ y $k_{23} = -0.1190$ en el intervalo de (258.15 a 298.15) K.

En las tablas 4.9 y 4.10 se muestran los datos calculados en este trabajo del ELV con la ecuación de estado de Peng-Robinson para los sistemas mencionados, respectivamente, a los mismos valores de



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

presión. En la 0 se presenta la desviación estándar (σ) de los datos experimentales contra los datos calculados del sistema ternario nitrógeno (1) / hexano (2) + decano (3) que fueron reportados en el trabajo de Uribe-Vargas y Trejo (2004).

Tabla 4.9. ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50)

258.15 K			273.15 K			298.15 K		
P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	Y ₁
1.481	0.0184	0.9999	2.117	0.0263	0.9997	3.626	0.045	0.9990
3.72	0.0444	0.9999	5.577	0.0649	0.9997	5.727	0.069	0.9991
5.324	0.0608	0.9999	7.434	0.0836	0.9997	7.822	0.092	0.9991
7.419	0.0812	0.9999	9.825	0.1059	0.9997	12.061	0.133	0.9990
9.049	0.0958	0.9998	13.373	0.1358	0.9996	14.163	0.151	0.9989
11.04	0.1125	0.9998	15.909	0.1551	0.9995	16.047	0.167	0.9987
13.345	0.1303	0.9998	17.892	0.1691	0.9995	18.390	0.186	0.9986
15.367	0.1447	0.9998	19.980	0.1831	0.9994	20.142	0.199	0.9985
16.683	0.1536	0.9997						

P: presión, x₁: fracción molar de nitrógeno en el fase líquida; y₁: fracción molar de nitrógeno en la fase vapor.

Tabla 4.10. ELV para el sistema nitrógeno (1) / hexano (2) + decano (3) a (298, 273 y 258) K empleando la ecuación de Peng-Robinson (Uribe-Vargas, 2004 y Uribe-Vargas y Trejo, 2005)

T / K	P / MPa	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂
258.15	1.481	0.037	0.484	0.998	0.001
	3.72	0.087	0.458	0.999	0.001
	5.324	0.116	0.443	0.999	0.001
	7.419	0.149	0.427	0.998	0.001
	9.049	0.170	0.416	0.998	0.001
	11.04	0.190	0.406	0.998	0.001
	13.345	0.208	0.396	0.998	0.001
	15.367	0.221	0.389	0.997	0.001
	16.683	0.228	0.385	0.997	0.001
273.15	2.117	0.050	0.465	0.996	0.003
	5.577	0.119	0.434	0.997	0.002
	7.434	0.149	0.419	0.997	0.002
	9.825	0.181	0.402	0.996	0.003
	13.373	0.218	0.382	0.996	0.003
	15.909	0.238	0.371	0.995	0.004
	17.892	0.251	0.363	0.995	0.004
	19.980	0.262	0.357	0.995	0.004
	298.15	3.626	0.086	0.439	0.992
5.727		0.129	0.421	0.993	0.005



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.10. Continuación

T / K	P / MPa	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂
	7.822	0.166	0.404	0.993	0.005
	12.061	0.226	0.373	0.992	0.006
	14.163	0.249	0.360	0.992	0.006
	16.047	0.266	0.351	0.991	0.007
	18.390	0.285	0.340	0.991	0.007

P: presión, x₁: fracción molar de nitrógeno en el fase líquida; y₁: fracción molar de nitrógeno en la fase vapor.

Tabla 4.11. Desviación estándar de la fracción molar de nitrógeno y de hexano para el sistema nitrógeno (1) / hexano (2) + decano(3) de resultados experimentales y datos calculados por la ecuación de Peng-Robinson (Uribe-Vargas y Trejo, 2004)

Isoterma	Fase Líquida		Fase Vapor	
	σ_{xN_2}	$\sigma_{xC_6H_{14}}$	σ_{yN_2}	$\sigma_{yC_6H_{14}}$
258.15 K	0.006	0.022	0.001	0.000
273.15 K	0.015	0.028	0.012	0.008
298.15 K	0.009	0.008	0.004	0.002

σ_{xN_2} : desviación estándar de la concentración de nitrógeno en la fase líquida;
 $\sigma_{xC_6H_{14}}$: desviación estándar de la concentración de hexano en la fase líquida; σ_{yN_2} :
desviación estándar de la concentración de nitrógeno en la fase vapor; $\sigma_{yC_6H_{14}}$:
desviación estándar de la concentración de hexano en la fase vapor.

En la figura 4.19 se muestran los resultados calculados en este trabajo para los puntos de rocío y de burbuja de los sistemas binario nitrógeno – octano y ternario nitrógeno/hexano+decano. Se observa que la concentración del nitrógeno en la fase vapor es esencialmente la misma para el sistema binario y para el sistema ternario, en los intervalos de presión y temperatura considerados. Esto indica que el Principio de Brönsted es obedecido por la mezcla de hexano-decano. Para mostrar esto de forma cuantitativa en la 0 se incluye la desviación estándar de la concentración de nitrógeno para la fase vapor entre el sistema binario y el sistema ternario en los intervalos ya mencionados. La intercomparación genera valores de la desviación estándar en la tercera cifra decimal, lo cual es congruente en el orden de magnitud con la desviación del ajuste de los resultados experimentales del sistema ternario que a su vez se dan en la 0.

También se observa en la figura 4.19 que los valores de concentración del nitrógeno en la fase líquida para el sistema binario son menores que los correspondientes al sistema ternario. La desviación estándar entre ambos conjuntos de valores se incluye en la 0 y se puede establecer que es mayor a la desviación de cada ajuste con la ecuación de estado (ver tabla 4.2 y 4.3). Este resultado conduce a enunciar que el Principio de Congruencia no es obedecido por el sistema ternario en lo que se refiere a la solubilidad de nitrógeno en la fase líquida.

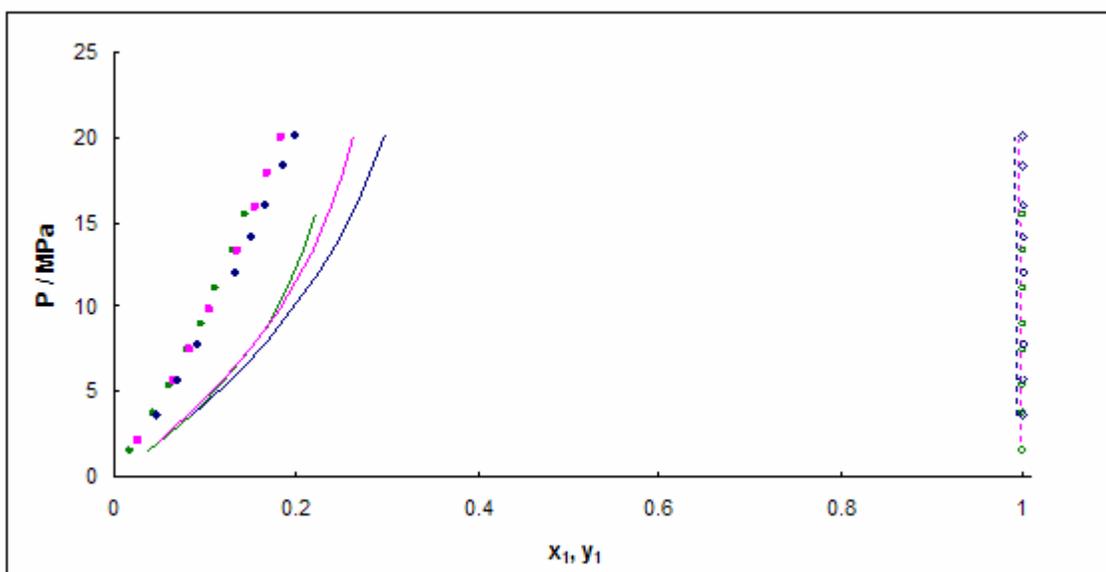


Figura 4.19. Fracción molar de nitrógeno en el ELV en el sistema binario nitrógeno (1) – octano (2) y en el sistema ternario nitrógeno (1) / hexano (2) + decano (3) (Uribe- Vargas, 2004; Uribe- Vargas y Trejo, 2004), empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson (fase líquida: símbolos llenos y línea continua, fase vapor: símbolos vacíos y línea discontinua)

• Este trabajo, 258.15 K ■ Este trabajo, 273.15 K ◆ Este trabajo, 298.15 K
— Uribe 258.15 K — Uribe 273.15 K — Uribe 298.15 K

Tabla 4.12. Desviación estándar entre los datos calculados por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson para la concentración de nitrógeno para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) (este trabajo) y el sistema nitrógeno (1) / hexano (2) + decano (3) (Uribe-Vargas, 2004; Uribe-Vargas y Trejo, 2004)

Isoterma	σ_x	σ_y
258.15 K	0.070	0.002
273.15 K	0.076	0.004
298.15 K	0.091	0.008

σ_x : desviación estándar de la fase líquida; σ_y : desviación estándar de la fase vapor.

Con lo anterior, se puede decir que no es recomendable emplear el Principio de Congruencia de Brønsted para obtener resultados del ELV para sistemas multicomponentes de alcanos lineales a partir de información experimental del ELV de sistemas binarios en donde uno de los componentes es el nitrógeno.



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.3.2. Sistema metano – octano

Como se vio en el apartado anterior, también se aplicó el Principio de Congruencia de Brönsted a los datos del ELV para el sistema metano – octano para así compararlos con los datos del sistema ternario metano (1) y una mezcla equimolar hexano (2) +decano (3) (Uribe-Vargas y Trejo, 2005). Donde el índice n de la mezcla equimolar hexano + decano es:

$$= 0.5(6) + 0.5(10) = 8$$

es decir, la mezcla de homólogos hexano + decano es equivalente a octano puro.

Para comparar los resultados de ELV bajo las mismas condiciones de presión se empleó la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50), para determinar los valores P, T, x, y de ambos sistemas. Para el sistema binario se utilizaron los parámetros de interacción binaria $k_{12} = 0.045$ para 298.15 K; $k_{12} = 0.051$ para 273.15 K; y para la temperatura de 258.15 K se extrapolaron con $k_{12} = 0.054$. Para el sistema ternario Uribe-Vargas y Trejo (2005) obtuvieron la correlación de sus resultados los siguientes parámetros de interacción para cada par de componentes: $k_{12} = 0.0616$; $k_{13} = 0.0976$ y $k_{23} = -0.1190$, en el intervalo de (258.15 a 298.15 K).

En las tablas 4.13 y 4.14 se muestran los datos calculados por la ecuación de estado Peng-Robinson para los sistemas mencionados, respectivamente. En la tabla 4.15 se presenta la desviación estándar (σ) de los datos experimentales contra los datos calculados del sistema ternario metano (1) / hexano (2) +decano (3) (Uribe-Vargas y Trejo, 2005).

Tabla 4.13. ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K, empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50)

258.15 K			273.15 K			298.15 K		
P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1
2.982	0.1716	0.9998	2.418	0.1266	0.9996	0.900	0.0432	0.9972
5.458	0.2868	0.9997	3.947	0.1967	0.9995	3.251	0.1464	0.9985
7.449	0.3642	0.9995	4.985	0.2402	0.9995	7.340	0.2970	0.9978
9.380	0.4282	0.999	7.240	0.3249	0.9992	11.560	0.4222	0.9958
11.249	0.4814	0.9982	9.050	0.3841	0.9987	13.860	0.48065	0.9938
12.997	0.5248	0.997	11.232	0.4469	0.9978	15.850	0.5268	0.9915
14.319	0.5544	0.9958	13.306	0.4991	0.9963	18.230	0.5777	0.9879
17.920	0.6243	0.9907	16.870	0.5763	0.9924			
18.847	0.6405	0.9889						

P: presión, x_1 : fracción molar de metano en la fase líquida; y_1 : fracción molar de metano en la fase vapor.



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.14. ELV para el sistema metano (1) / hexano (2) + decano (3) a (298, 273 y 258) K empleando la ecuación de Peng-Robinson (Uribe-Vargas, 2004 y Uribe-Vargas y Trejo, 2005)

T / K	P / MPa	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂
258.15	2.982	0.172	0.412	0.999	0.001
	5.458	0.291	0.353	0.998	0.001
	7.449	0.374	0.311	0.998	0.001
	9.380	0.446	0.275	0.997	0.002
	11.249	0.508	0.244	0.995	0.003
	12.997	0.561	0.217	0.994	0.004
	14.319	0.598	0.199	0.992	0.005
	17.920	0.690	0.152	0.986	0.008
	18.847	0.712	0.141	0.983	0.009
273.15	2.418	0.131	0.420	0.994	0.005
	3.947	0.206	0.385	0.994	0.004
	4.985	0.253	0.362	0.994	0.005
	7.240	0.346	0.316	0.993	0.005
	9.050	0.412	0.282	0.992	0.007
	11.232	0.484	0.245	0.989	0.008
	13.306	0.545	0.216	0.986	0.011
	16.870	0.637	0.165	0.978	0.016
298.15	0.900	0.044	0.460	0.989	0.009
	3.251	0.153	0.410	0.995	0.004
	7.340	0.313	0.332	0.994	0.005
	11.560	0.447	0.263	0.990	0.008
	13.860	0.509	0.230	0.987	0.010
	15.850	0.557	0.204	0.984	0.012
	18.230	0.609	0.175	0.979	0.016

P: presión, x₁: fracción molar de metano en la fase líquida; y₁: fracción molar de metano en la fase vapor.

Tabla 4.15. Desviación estándar de la fracción molar para el sistema metano (1) / hexano (2) + decano(3) de resultados experimentales y datos calculados por la ecuación de Peng-Robinson (Uribe-Vargas, 2004 y Uribe-Vargas y Trejo, 2005)

Isoterma	Fase Líquida		Fase Vapor	
	σ _{xCH4}	σ _{xC6H14}	σ _{yCH4}	σ _{yC6H14}
258.15 K	0.029	0.050	0.015	0.006
273.15 K	0.023	0.0042	0.005	0.003
298.15 K	0.017	0.051	0.011	0.004

σ_{xN2}: desviación estándar de la concentración de nitrógeno en la fase líquida; σ_{xC6H14}: desviación estándar de la concentración de hexano en la fase líquida; σ_{yN2}: desviación estándar de la concentración de nitrógeno en la fase vapor; σ_{yC6H14}: desviación estándar de la concentración de hexano en la fase vapor.



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la figura 4.20 se muestran los puntos de rocío y los puntos de burbuja del sistema binario metano – octano y del sistema ternario metano/hexano+decano. Se observa que el comportamiento de la solubilidad del metano en el octano es el esperado, es decir, que a una misma temperatura cuando aumenta la presión aumenta la solubilidad, sin embargo a diferencia del sistema nitrógeno – octano, cuando varía la temperatura, se observa que la solubilidad aumenta cuando disminuye la temperatura.

También se observa en la figura 4.20 que los datos P,T,x,y generados del ELV son similares para ambos sistemas en los intervalos de presión y temperatura considerados en este trabajo. Esto indica que el Principio de Brönsted es obedecido por la mezcla equimolar hexano + decano. Esto se corrobora en la tabla 4.16, donde se presenta la desviación estándar que existe entre los datos del ELV del sistema binario y del sistema ternario.

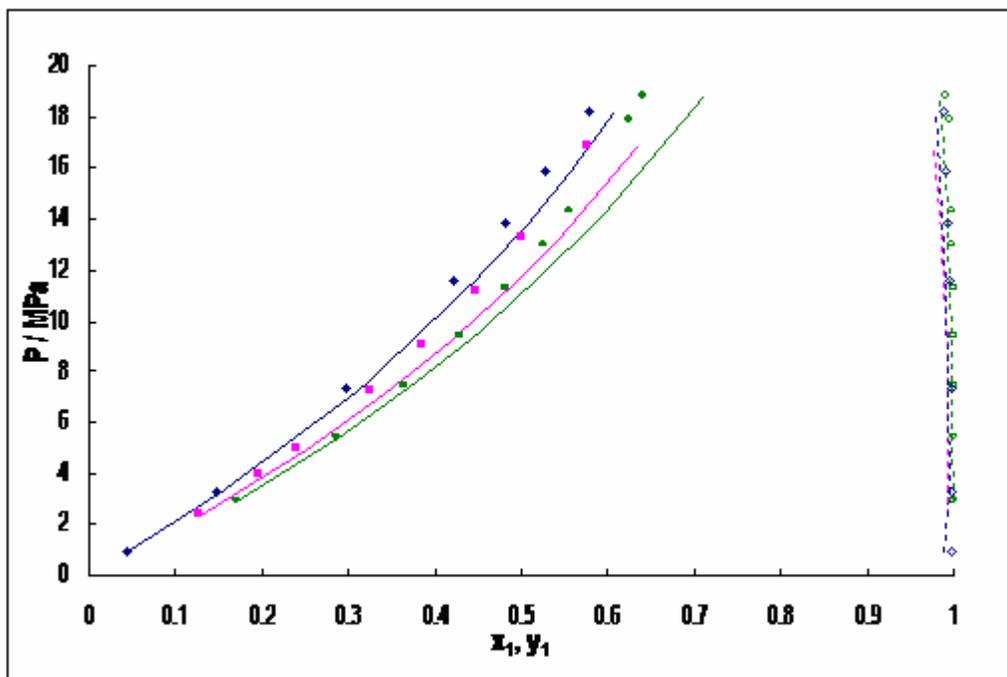


Figura 4.20. Fracción molar de metano en el ELV en el sistema binario metano (1) – octano (2) y en el sistema ternario metano (1) / hexano (2) + decano (3) (Uribe-Vargas, 2004, Uribe-Vargas y Trejo, 2005), empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson (fase líquida: símbolos llenos y línea continua, fase vapor: símbolos vacíos y línea discontinua)

• Este trabajo, 258.15 K ■ Este trabajo, 273.15 K ◆ Este trabajo, 298.15 K
— Uribe 258.15 K — Uribe 273.15 K — Uribe 298.15 K



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.16. Desviación estándar entre los datos calculados por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson para sistema metano (1) – octano (2) y el sistema metano (1) / hexano (2) + decano (3) (Uribe-Vargas, 2004; Uribe-Vargas y Trejo, 2005)

Isoterma	σ_x	σ_y
258.15 K	0.042	0.005
273.15 K	0.035	0.009
298.15 K	0.023	0.007

La figura 4.21 muestra las diferencias que existen entre cada uno de los puntos de rocío y burbuja de cada uno de los sistemas, por lo que si están dentro de la incertidumbre experimental reportada para el sistema ternario metano/hexano+decano, ya que tiene un valor de ± 0.032 en la fase líquida y ± 0.064 en la fase vapor. Esto se puede corroborar con los valores de la desviación estándar que se presenta en la tabla 4.16, siendo que la intercomparación genera valores de la desviación estándar en la tercera cifra decimal para la fase vapor y en la segunda cifra decimal para la fase líquida, lo cual es congruente en el orden de magnitud con la desviación del ajuste del sistema ternario que se muestra en la tabla 4.15.

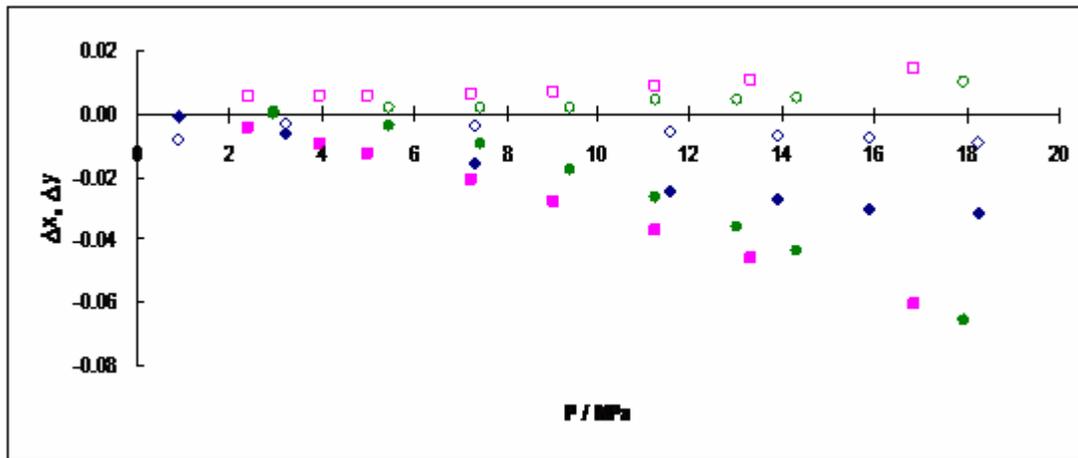


Figura 4.21. Diferencia de la fracción molar del nitrógeno calculada por la ecuación de estado de Peng-Robinson para el sistema binario metano (1) – octano (2) y para el sistema ternario metano (1) / hexano (2) + decano (3) (Uribe-Vargas, 2004, Uribe-Vargas y Trejo, 2005), (Fase líquida: símbolos llenos; fase vapor: símbolos vacíos).

◆ 298.15 K ■ 273.15 K ● 258.15 K

Con lo que se menciona anteriormente, se enuncia que el Principio de Congruencia de Brönsted se puede aplicar para obtener resultados de ELV para sistemas multicomponentes de alcanos lineales a partir de información experimental del ELV de sistemas binarios incluyendo componentes que pertenezcan a la misma familia de homólogos.



4.4. Determinación de Propiedades Termodinámicas

4.4.1. Constante de la Ley de Henry y Volumen molar parcial a dilución infinita

Es importante conocer la constante de la Ley de Henry (ecuación 1.28), ya que como se mencionó en el capítulo 1 esta ley describe que la solubilidad de un gas en un líquido, es proporcional a su presión parcial en la fase gaseosa. La ecuación que se utilizó para calcular tanto la constante de Henry como el volumen molar parcial a dilución infinita es la ecuación de Krichevsky-Kasarnovsky, (1935) (ecuación 1.36) que ayuda a representar la solubilidad de los gases pocos solubles hasta presiones muy altas. A su vez, el coeficiente de fugacidad ϕ_i (ecuación 1.47) fue calculado por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson (ecuación 1.50).

4.4.1.1. Sistema de referencia metano – pentano

Se estudió un sistema de referencia para corroborar el método de cálculo por medio de la comparación de los resultados de este trabajo con los publicados por otros autores. El sistema de referencia seleccionado es metano – pentano (Bader y Gasem, 1998), el cual es el mismo sistema que se utilizó para probar el funcionamiento del equipo.

El método de cálculo consistió primero en calcular el equilibrio líquido/vapor del sistema metano – pentano a la temperatura de 310.927 K (tabla 4.17) , con ayuda del parámetro de interacción binaria $k_{ij} = 0.003$ que fue calculado por medio del simulador de procesos PROII (ver figura 1.4).

Tabla 4.17. ELV para el sistema metano (1) – pentano (2) a 310.927 K, calculado con la ecuación de estado de Peng-Robinson

P / MPa	x ₁	y ₁
0.418	0.018	0.726
0.436	0.019	0.736
0.443	0.019	0.740
0.762	0.037	0.841
1.074	0.054	0.882
1.446	0.074	0.907
2.768	0.143	0.940
4.217	0.214	0.950
5.568	0.277	0.953
6.896	0.336	0.953
8.627	0.410	0.950
10.501	0.486	0.943
12.176	0.553	0.933
13.793	0.618	0.920
15.536	0.694	0.895



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para obtener la constante de la ley de Henry y el volumen molar parcial a dilución infinita \bar{v}_1^∞ , se realizó una gráfica de $\ln(f_1/x_1)$ contra $(P - P_{s2})$, donde P es la presión del equilibrio y P_s es la presión de saturación del disolvente, ya que la ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky, (1935) representa una regresión lineal, en donde el valor de la pendiente es igual a $\frac{\bar{v}_1^\infty}{RT}$, y el valor de la ordenada al origen es igual al $H_{1,2}^{(P)}$. Por lo que primero se calculó la fugacidad f_i (ecuación 1.37) a partir del coeficiente de fugacidad ϕ_i (ecuación 1.47), para cada uno de los puntos de presión estudiados aquí, por medio de la ecuación de Peng-Robinson (ecuación 1.50), y la regla de mezclado de Van der Waals para un fluido (ecuación 1.61) con el parámetro de interacción binaria $k_{ij} = 0.003$. A continuación se muestran resultados del cálculo para un punto que conforma el equilibrio líquido/vapor, el cual es el método para todos los puntos de los sistemas en estudio. La tabla 4.16 contiene los resultados de diferentes parámetros para metano y pentano.

Tabla 4.18. Resultados del cálculo del coeficiente de fugacidad ϕ_i para metano a 0.418 MPa, a 310.927 K

i	x_i	y_i	b_i	B_i	B	$a_i(T_c)$	$\alpha_i(T)$
metano	0.018	0.726	0.429	0.004	0.003	9267.934	0.793
pentano	0.982	0.274	1.444	0.015	0.004	76987.122	1.300
0.007							
i	a_i	A_i	A_{ij}	A	Z	\bar{A}_i	L
metano	7347.450	0.012	0.012			0.021	
pentano	100091.558	0.168	0.168				
			A_{12}	0.045	0.037	0.970	0.010
i	i	$f_1 /$ psia	$f_1 /$ MPa	$\ln(f_1/x_1)$			
metano	1.009	44.430	0.3064	2.830			

i : componente; x_i : fracción molar del componente i en la fase líquida; y_i : fracción molar del componente i en la fase vapor; B_i , A_i , A_{ij} , A , \bar{A}_i , L : constantes adimensionales; Z : factor de compresibilidad; ϕ_i : coeficiente de fugacidad; f_i : fugacidad

En la tabla 4.19 se muestran los valores de las cantidades $\ln(f_1/x_1)$ y $(P - P_{s2})$, para así poder realizar el ajuste a la ecuación de Krichevsky-Kasarnovsky: Esto se muestra de manera gráfica en la figura 4.22. Cabe mencionar que la presión de saturación del pentano tiene un valor de 0.107 MPa.



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.19. Valores de los parámetros de la ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky, (1935), del sistema metano – pentano a 310.927 K

$(P-P_{s2}) / \text{MPa}$	$\ln(f_1/x_1)$
0.967	2.902
1.339	2.928
2.661	2.951
4.110	2.971
5.461	2.994
6.789	3.013
8.520	3.022
10.394	3.022

P: presión; P_{s2} : presión de saturación del pentano; f_1 : fugacidad del metano; x_1 : fracción molar del metano en la fase líquida

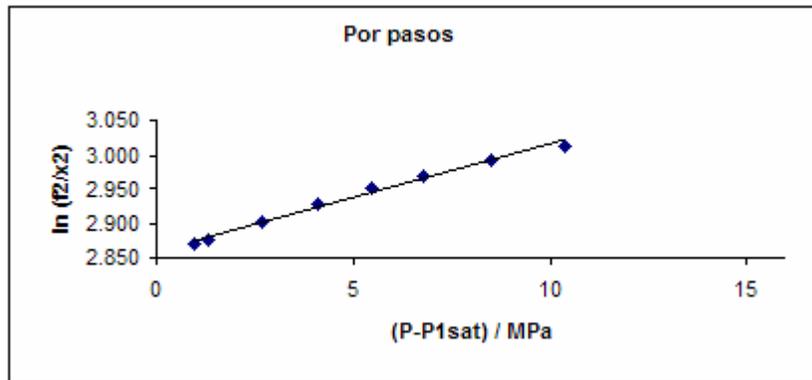


Figura 4.22. Ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky, (1935), para el sistema metano – pentano, a 310.927 K

$$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.0155(P - P_2^{\text{sat}}) + 2.86$$

Los parámetros obtenidos para la ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky, (1935) se dan a continuación y la desviación estándar del ajuste para el $\ln(f_1/x_1)$ vs $(P-P_{s2})$ tiene un valor de 2.

La constante de la ley de Henry se deriva a partir del valor obtenido para la ordenada al origen. Valores de esa Constante se muestran en la tabla 4.20, en donde se puede observar que la constante de la ley Henry obtenida en este trabajo compara bien con los valores reportados en la literatura, empleando también la ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky (1935). El valor del volumen molar parcial del metano en pentano se deriva del valor de la pendiente de la función lineal ajustada. Valores de esta propiedad están también incluidos en la tabla 4.20. Se observa que el valor obtenido en este trabajo para el volumen molar parcial a dilución infinita del metano en el sistema metano – pentano no compara del todo bien con el valor reportado en la literatura.



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.20. Constante de la Ley de Henry y Volumen molar parcial a dilución infinita para el metano en pentano, a 310.927 K

Ecuación	Este trabajo		Literatura	
	$\bar{v}_1^\infty / \text{mol}^{-1}$	$H_{1,2}^{(pr)} / \text{MPa}$	$\bar{v}_1^\infty / \text{mol}^{-1}$	$H_{1,2}^{(pr)} / \text{MPa}$
$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.012(P - P_2^{\text{sat}}) + 2.87$	40.068 ± 0.005	17.465 ± 0.01	62	18.8

\bar{v}_1^∞ : volumen molar parcial a dilución infinita; $H_{1,2}^{(pr)}$: Constante de la Ley de Henry; f_1 : fugacidad de metano, P_2^{sat} : presión de saturación del pentano, x_1 : fracción molar del metano en la fase líquida.

4.4.1.2. Sistema nitrógeno – hidrocarburo

Se realizó una búsqueda bibliográfica en la literatura abierta sobre datos de la constante de Henry y del volumen molar parcial a dilución infinita para el nitrógeno en diferentes hidrocarburos. Se encontró que el intervalo de temperatura en el que se ha estudiado la constante de la Ley de Henry es de (255.4 a 423.2) K, y para el volumen molar parcial a dilución infinita en el intervalo de (298.2 a 313.2) K. Los resultados de esta investigación bibliográfica se muestran en la tabla 4.21.

Se puede observar que para el sistema nitrógeno – octano solo existe un valor de la constante de la ley de Henry reportado a 298.2 K.

Tabla 4.21. Constante de la Ley de Henry y Volumen molar parcial a dilución infinita reportados en la literatura de sistemas nitrógeno con hidrocarburo (disolvente)

Disolvente	T / K	$H_{1,2}^{(pr)} / \text{MPa}$	Referencia	$\bar{v}_1^\infty / \text{mol}^{-1}$	Referencia
i-butano	255.4	48.3	Kalra et al., 1964		
	283.2	56.7	Kalra et al., 1964		
	310.9	51.8	Kalra et al., 1964		
	338.7	40.8	Kalra et al., 1964		
	366.5	27.6	Kalra et al., 1964		
	394.3	13.7	Kalra et al., 1964		
hexano	298.2	72.8	Hesse et al., 1996	59.2	Cibulka y Heintz, 1995
heptano	298.2	74.1	Hesse et al., 1996	57	Cibulka y Heintz, 1995
octano	298.2	77.5	Hesse et al., 1996	56.3	Cibulka y Heintz, 1995
nonano	298.2	75.8	Hesse et al., 1996		
decano	298.2	79.1	Hesse et al., 1996	54.6	Cibulka y Heintz, 1995
	313.2			58.1	Izák et al., 1995



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.21. Continuación

Disolvente	T / K	$\frac{V_1}{V_1^0}$ MPa	Referencia	$\frac{V_1}{V_1^0}$ / cm ³ mol ⁻¹	Referencia
decano	344.3	71.8	Tong et al., 1999		
	377.6	65.9	Tong et al., 1999		
	410.9	59.8	Tong et al., 1999		
undecano	298.2	76.3	Hesse et al., 1996		
dodecano	298.2	77.4	Hesse et al., 1996		
	344.3	70.8	Gao et al., 1999		
	377.6	66.5	Gao et al., 1999		
	410.8	61.2	Gao et al., 1999		
tridecano	298.2	77.9	Hesse et al., 1996		
tetradecano	298.2	76.9	Hesse et al., 1996		
pentadecano	298.2	76	Hesse et al., 1996		
hexadecano	298.2	75.3	Hesse et al., 1996	51.4	Cibulka y Heintz, 1995
	313.2			55.2	Izák et al., 1995
eicosano	323.2	66.8	Tong et al., 1999		
	423.2	51.8	Tong et al., 1999		
	373.2	59.7	Tong et al., 1999		
octacosano	348.2	52.9	Tong et al., 1999		
	373.2	49.8	Tong et al., 1999		
	423.2	43.6	Tong et al., 1999		
hexatriacontano	373.2	41.1	Tong et al., 1999		
	423.2	36.2	Tong et al., 1999		

En la figura 4.23 se muestra el comportamiento de la constante de Henry con respecto al número de átomos de carbono de cada uno de los disolventes, a 298.2 K. Se puede observar que no hay un comportamiento totalmente regular debido a que se grafican resultados de diferentes autores y la calidad de ellos es también variable. No obstante, se puede observar que el valor de la constante de Henry aumenta conforme aumenta el número de carbonos, de hexano a tridecano, sin embargo, tiene un máximo y a partir de tetradecano disminuye la constante de Henry. Esto es, cuando aumenta el valor de la constante de la ley de Henry, la solubilidad del nitrógeno disminuye, siempre y cuando el disolvente sea hexano a tridecano. Al disminuir el valor de la constante de Henry de nitrógeno en los alcanos de tetradecano a octadecano la solubilidad del nitrógeno aumenta conforme aumenta el número de carbonos en el disolvente.

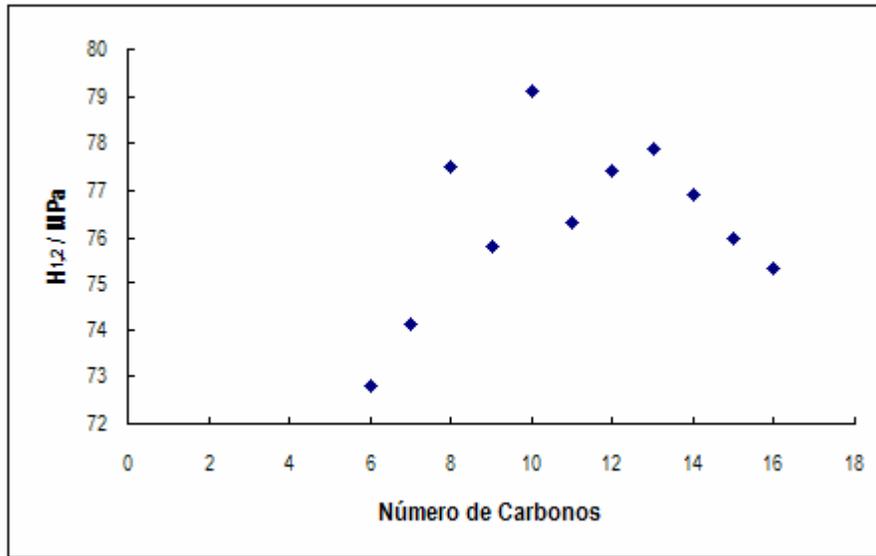


Figura 4.23. Constante de la Ley de Henry para el nitrógeno en alcanos, a 298.2 K

La figura 4.24 muestra el comportamiento de la constante de Henry para el nitrógeno en diferentes alcanos (decano, dodecano, eicosano y octacosano) en un intervalo de temperatura. Se observa que tienen el mismo comportamiento la constante para cada uno de los sistemas, es decir, conforme aumenta la temperatura, disminuye la constante de Henry, es decir que cuando aumenta la temperatura, la solubilidad del nitrógeno en los alcanos mencionados aumenta.

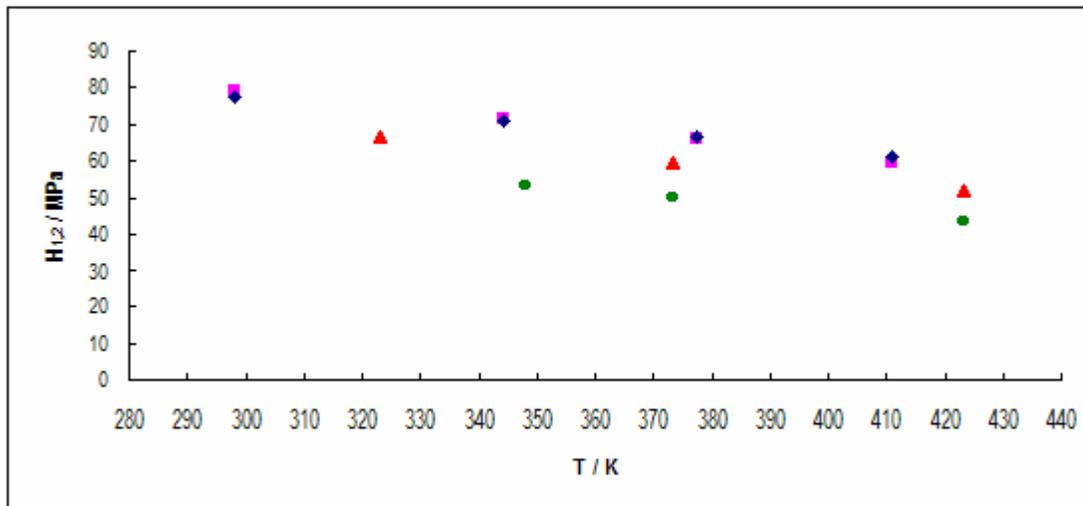


Figura 4.24. Constante de la Ley de Henry del nitrógeno en alcanos a diferentes temperaturas

■ n-decano ◆ n-dodecano ▲ n-eicosano ◆ n-octacosano

La figura 4.25 muestra el comportamiento que tiene el volumen molar parcial a dilución infinita del nitrógeno en diferentes alcanos, a 298.2 K. Se puede observar que conforme aumenta el número de carbonos del alcano, va disminuyendo el valor del volumen.

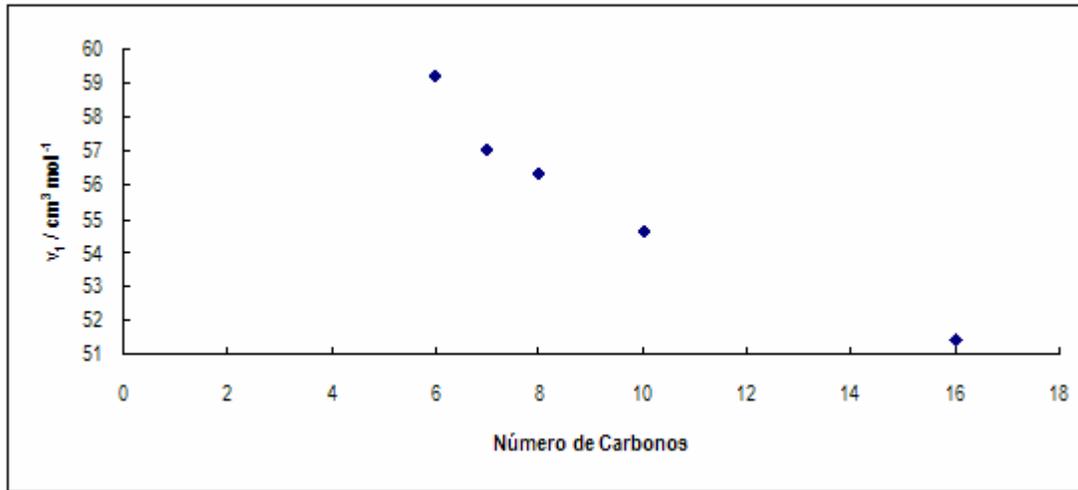


Figura 4.25. Volumen molar parcial a dilución infinita para el nitrógeno en alcanos, a 298.2 K

4.4.1.3. Sistema nitrógeno – octano

Como se mencionó en el apartado 4.4.1.1, los datos que se utilizan para el cálculo de la constante de la ley de Henry y el volumen molar parcial a dilución infinita, son obtenidos a partir del ajuste de los resultados experimentales de este trabajo con la ecuación de estado de Peng-Robinson, lo cual se muestra en la sección 4.1.1, con ayuda de los parámetros de interacción binaria (tabla 4.1). Cabe mencionar que para el estudio del comportamiento de cada una de las variables se interpoló el cálculo del equilibrio líquido/vapor a 288.15 K con un valor de $k_{ij} = 0.181$ y se extrapoló a (248.15 y 308.15) K con $k_{ij} = 0.193$ y $k_{ij} = 0.177$, respectivamente (tabla 4.22).

Tabla 4.22. Cálculo del ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a tres temperaturas (248.15, 288.15 y 308.15) K empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson

248.15 K			288.15 K			308.15 K		
P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1
0.778	0.009	0.9999	0.778	0.011	0.9983	0.778	0.012	0.9951
1.388	0.016	0.9999	1.388	0.018	0.9989	1.388	0.020	0.9970
3.702	0.043	0.9999	3.702	0.047	0.9994	3.702	0.049	0.9984
5.687	0.064	0.9999	5.687	0.069	0.9994	5.687	0.074	0.9986
6.887	0.075	0.9999	6.887	0.083	0.9994	6.887	0.088	0.9986
7.728	0.082	0.9999	7.728	0.090	0.9994	7.728	0.097	0.9986
10.439	0.105	0.9999	10.439	0.117	0.9994	10.439	0.126	0.9985



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.22. Continuación

248.15 K			288.15 K			308.15 K		
P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁
12.996	0.124	0.9999	12.996	0.141	0.9993	12.996	0.151	0.9984
14.117	0.132	0.9999	14.117	0.152	0.9992	14.117	0.161	0.9984
16.121	0.145	0.9998	16.121	0.168	0.9991	16.121	0.178	0.9982
17.051	0.151	0.9998	17.051	0.176	0.9991	17.051	0.187	0.9982
18.459	0.159	0.9998	18.459	0.186	0.999	18.459	0.198	0.9980
20.056	0.168	0.9998	20.056	0.199	0.9989	20.056	0.211	0.9979
21.149	0.174	0.9997	21.149	0.206	0.9989	21.149	0.218	0.9978

P: presión, x₁: fracción molar de nitrógeno en el equilibrio líquido; y₁: fracción molar de nitrógeno en la fase vapor.

La tabla 4.23 muestra los parámetros $-\ln(f_1/x_1)$ y $(P-Ps_2)$ de la ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky, (1935), así como en la figura 4.26 se muestra el ajuste que se llevó a cabo para cada una de las isotermas en estudio del sistema nitrógeno – octano (248.15 a 308.15) K en un intervalo de presión de (0.643 a 21.149) MPa.

Tabla 4.23. Valores de los parámetros de la ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky, (1935), del sistema nitrógeno – octano, de (248.15 a 308.15) K

248.15 K		258.15 K		273.15 K	
(P-Ps ₂) / MPa	ln(f ₁ /x ₁)	(P-Ps ₂) / MPa	ln(f ₁ /x ₁)	(P-Ps ₂) / MPa	ln(f ₁ /x ₁)
0.778	4.430	0.686	4.368	0.643	4.362
1.388	4.438	1.433	4.389	2.525	4.398
3.702	4.451	3.717	4.439	4.195	4.428
5.687	4.495	5.317	4.473	5.609	4.455
6.887	4.522	7.424	4.516	7.447	4.489
7.728	4.541	9.691	4.561	8.442	4.507
10.439	4.599	11.069	4.587	9.827	4.531
12.996	4.650	12.097	4.607	12.054	4.569
14.117	4.673	13.325	4.629	13.339	4.590
16.121	4.711	15.344	4.665	15.972	4.632
17.051	4.728	17.725	4.706	17.901	4.662
18.459	4.753	18.962	4.726	19.012	4.679
20.056	4.781	20.149	4.746	20.008	4.694
21.149	4.799			20.701	4.703



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.23. Continuación

288.15 K		298.15 K		308.15 K	
(P-Ps ₂) / MPa	ln(f ₁ /x ₁)	(P-Ps ₂) / MPa	ln(f ₁ /x ₁)	(P-Ps ₂) / MPa	ln(f ₁ /x ₁)
0.777	4.302	0.776	4.334	0.775	4.167
1.387	4.325	1.386	4.346	1.385	4.238
3.701	4.378	3.700	4.383	3.699	4.330
5.686	4.410	5.685	4.415	5.684	4.343
6.886	4.424	6.885	4.433	6.884	4.364
7.727	4.453	7.726	4.445	7.725	4.383
10.438	4.490	10.437	4.486	10.436	4.419
12.995	4.527	12.994	4.523	12.993	4.457
14.116	4.532	14.115	4.540	14.114	4.475
16.120	4.565	16.119	4.567	16.118	4.505
17.050	4.574	17.049	4.579	17.048	4.513
18.458	4.597	18.457	4.598	18.456	4.535
20.055	4.615	20.054	4.619	20.053	4.556
21.148	4.633	21.147	4.633	21.146	4.576

P: presión; P_{s2}: presión de saturación del pentano; f₁: fugacidad del metano; x₁: fracción molar del metano en la fase líquida

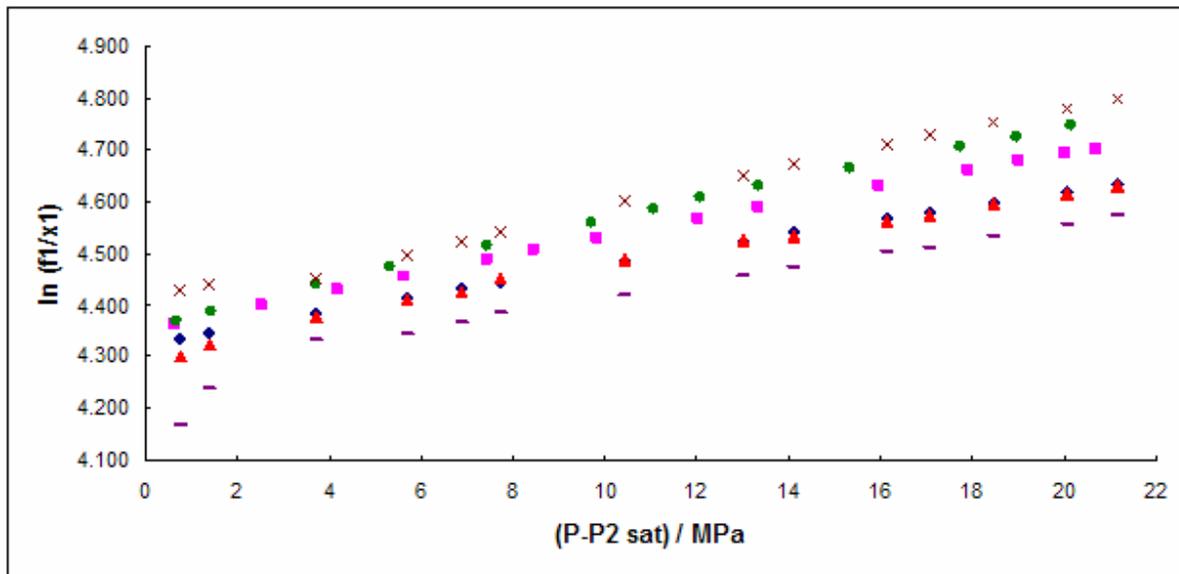


Figura 4.26. Ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky del sistema nitrógeno – octano

– 308.15 K ♦ 298.15 K ▲ 288.15 K ■ 273.15 K ● 258.15 K × 248.15 K

En la tabla 4.24 se incluyen las funciones lineales ajustadas a los valores de la tabla 4.23. Se puede observar el comportamiento de la constante de la ley de Henry con respecto a la temperatura, que al



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

aumentar la temperatura, el valor de la constante disminuye. Se sabe que la constante de Henry dice cual es el comportamiento de la solubilidad del gas en el disolvente, y que si el valor de la constante de Henry disminuye, la solubilidad aumenta, lo cual corrobora a lo estudiado en las secciones anteriores, ya que dice que la solubilidad del nitrógeno en el octano aumenta conforme a la temperatura. También se puede observar que el volumen molar parcial a dilución infinita del nitrógeno en el sistema disminuye conforme la temperatura aumenta.

Tabla 4.24. Constante de la Ley de Henry y Volumen molar parcial a dilución infinita para el nitrógeno en octano

T / K	Ecuación	$H_{1,2}^{(p^r)} / \text{MPa}$	$\bar{v}_1^\infty / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
248.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.0191(P - P_2^{\text{sat}}) + 4.40$	81.35 ± 0.01	39.406 ± 0.005
258.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.0193(P - P_2^{\text{sat}}) + 4.367$	77.672 ± 0.007	41.208 ± 0.005
273.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.0169(P - P_2^{\text{sat}}) + 4.359$	77.100 ± 0.005	38.379 ± 0.005
288.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.015(P - P_2^{\text{sat}}) + 4.31$	74.79 ± 0.01	36.893 ± 0.005
298.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.0146(P - P_2^{\text{sat}}) + 4.329$	75.937 ± 0.004	36.439 ± 0.005
308.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.017(P - P_2^{\text{sat}}) + 4.23$	68.50 ± 0.02	43.810 ± 0.005

En la tabla 4.24 se puede observar que el valor de la constante de Henry a la temperatura de 298.15 K tiene un valor de (75.937 ± 0.003) MPa a diferencia del que reportan Hesse et al. (1996), el cual tiene un valor de 77.5 MPa. Se puede observar que los datos que reporta Hesse tienen una tendencia pero que los sistemas que contienen octano y decano no está dentro de ésta, y la constante de Henry para este trabajo cae más cerca de la tendencia, esto se puede observar en la figura 4.27.



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

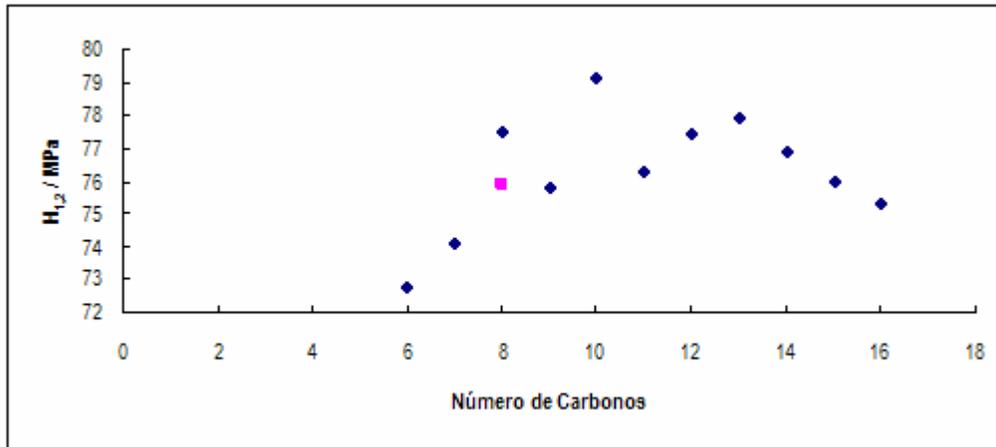


Figura 4.27. Constante de la Ley de Henry para el nitrógeno en alcanos, a 298.2 K

◆ Datos literatura ■ Este trabajo

4.4.1.4. Sistema metano – hidrocarburo

Al igual que para el sistema nitrógeno – octano se calculó la constante de la Ley de Henry y el volumen molar parcial a dilución infinita del metano. Se investigó en la literatura datos de la constante de Henry y del volumen molar parcial a dilución infinita.

Tabla 4.25. Constante de la Ley de Henry ($H_{1,2}^{(pr)}$) y Volumen molar parcial a dilución infinita (\bar{v}_1^∞) reportados en la literatura de sistemas metano con Hidrocarburos (C₃-C₄₄)

Disolvente	T / K	$H_{1,2}^{(pr)}$ / MPa	Referencia	\bar{v}_1^∞ / cm ³ mol ⁻¹	Referencia
propano	311	15.2	Bader y Gasem, 1998	108	Bader y Gasem, 1998
	328	15.6	Bader y Gasem, 1998	158	Bader y Gasem, 1998
	344	15.1	Bader y Gasem, 1998	290	Bader y Gasem, 1998
	361	11.4	Bader y Gasem, 1998	380	Bader y Gasem, 1998
butano	278	15.7	Bader y Gasem, 1998	57	Bader y Gasem, 1998
	344	19.7	Bader y Gasem, 1998	108	Bader y Gasem, 1998
	378	19.7	Bader y Gasem, 1998	209	Bader y Gasem, 1998
pentano	311	18.8	Bader y Gasem, 1998	62	Bader y Gasem, 1998
	344	21.9	Bader y Gasem, 1998	83	Bader y Gasem, 1998
	378	22.8	Bader y Gasem, 1998	121	Bader y Gasem, 1998
hexano	298	19.4	Bader y Gasem, 1998	58	Bader y Gasem, 1998
	298	19.8	Preston y Prausnitz, 1971	57	Handa et al., 1982
	311	22.2	Bader y Gasem, 1998	65	Bader y Gasem, 1998
	323	21.8	Bader y Gasem, 1998	66	Bader y Gasem, 1998
	344	23.8	Bader y Gasem, 1998	78	Bader y Gasem, 1998
	348	23.6	Bader y Gasem, 1998	79	Bader y Gasem, 1998
	373	24.4	Bader y Gasem, 1998	95	Bader y Gasem, 1998



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.25. Continuación

Disolvente	T / K	$H_{1,2}^{(p^r)}$ / MPa	Referencia	\bar{v}_1^∞ / cm ³ mol ⁻¹	Referencia
heptano	378	25.8	Bader y Gasem, 1998	104	Bader y Gasem, 1998
	411	26.7	Hesse et al., 1996	153	Bader y Gasem, 1998
	298	19.9	Bader y Gasem, 1998	54	Handa et al., 1982
	311	20.5	Bader y Gasem, 1998	59	Bader y Gasem, 1998
	344	22.7	Bader y Gasem, 1998	68	Bader y Gasem, 1998
octano	378	24.6	Bader y Gasem, 1998	86	Bader y Gasem, 1998
	298	20.3	Bader y Gasem, 1998	55	Bader y Gasem, 1998
	298	19.7	Hesse et al., 1996	54	Handa et al., 1982
	348	26.0	Bader y Gasem, 1998	74	Bader y Gasem, 1998
	373	28.2	Bader y Gasem, 1998	89	Bader y Gasem, 1998
nonano	423	28.1	Bader y Gasem, 1998	124	Bader y Gasem, 1998
	298	19.4	Bader y Gasem, 1998		
	323	22.1	Hesse et al., 1996	58	Bader y Gasem, 1998
	348	23.1	Bader y Gasem, 1998	62	Bader y Gasem, 1998
	373	27.1	Bader y Gasem, 1998	79	Bader y Gasem, 1998
decano	423	25.7	Bader y Gasem, 1998	97	Bader y Gasem, 1998
	298	19.0	Hesse et al., 1996	52	Handa et al., 1982
	311	20.1	Bader y Gasem, 1998	54	Bader y Gasem, 1998
	344	23.1	Bader y Gasem, 1998	63	Bader y Gasem, 1998
	378	24.9	Bader y Gasem, 1998	74	Bader y Gasem, 1998
	411	25.7	Bader y Gasem, 1998	88	Bader y Gasem, 1998
	478	25.6	Bader y Gasem, 1998	150	Bader y Gasem, 1998
	543	22.8	Bader y Gasem, 1998	367	Bader y Gasem, 1998
	563	20.9	Bader y Gasem, 1998	575	Bader y Gasem, 1998
	583	18.8	Bader y Gasem, 1998	1150	Bader y Gasem, 1998
undecano	298	18.2	Hesse et al., 1996		
dodecano	298	18.5	Hesse et al., 1996		
	323	20.3	Bader y Gasem, 1998	55	Bader y Gasem, 1998
tridecano	373	23.4	Bader y Gasem, 1998	68	Bader y Gasem, 1998
	298	17.9	Hesse et al., 1996		
tetradecano	298	17.4	Hesse et al., 1996		
pentadecano	298	16.9	Hesse et al., 1996		
hexadecano	298	16.3	Hesse et al., 1996	50	Handa et al., 1982
	298	17.3	Richon y Renon, 1980	99	Bader y Gasem, 1998
octadecano	463	23.7	Bader y Gasem, 1998	173	Bader y Gasem, 1998
	543	22.9	Bader y Gasem, 1998	444	Bader y Gasem, 1998
	623	20.3	Bader y Gasem, 1998		
	298	19.7	Sai et al., 1969		
	308	21.2	Sai et al., 1969		
	323	24.2	Sai et al., 1969		
	343	27.6	Sai et al., 1969		
eicosano	363	25.8	Sai et al., 1969		
	373	31.0	Sai et al., 1969		
	423	40.0	Sai et al., 1969		
	323	17.4	Bader y Gasem, 1998	56	Bader y Gasem, 1998
	323	22.9	Sai et al., 1969		
eicosano	373	19.6	Bader y Gasem, 1998		
	373	29.0	Bader y Gasem, 1998	65	Bader y Gasem, 1998
	373	20.8	Bader y Gasem, 1998	72	Bader y Gasem, 1998
	373	20.8	Bader y Gasem, 1998		



Tabla 4.25. Continuación

Disolvente	T / K	$H_{1,2}^{(pr)}$ / MPa	Referencia	\bar{v}_1^∞ / cm ³ mol ⁻¹	Referencia
	393	30.5	Bader y Gasem, 1998		
	393	30.5	Sai et al., 1969		
	413	36.1	Sai et al., 1969		
	423	21.0	Bader y Gasem, 1998	79	Bader y Gasem, 1998
	474	22.1	Bader y Gasem, 1998	105	Bader y Gasem, 1998
	573	21.6	Bader y Gasem, 1998	215	Bader y Gasem, 1998
docosano	333	23.2	Sai et al., 1969		
	383	27.3	Sai et al., 1969		
	408	31.8	Sai et al., 1969		
	433	34.2	Sai et al., 1969		
	453	36.0	Sai et al., 1969		
	473	41.6	Sai et al., 1969		
octacosano	348	14.9	Bader y Gasem, 1998	59	Bader y Gasem, 1998
	373	15.7	Bader y Gasem, 1998	61	Bader y Gasem, 1998
	373	16.6	Bader y Gasem, 1998	70	Bader y Gasem, 1998
	423	17.8	Bader y Gasem, 1998	81	Bader y Gasem, 1998
	473	18.7	Bader y Gasem, 1998	104	Bader y Gasem, 1998
	573	17.7	Bader y Gasem, 1998	165	Bader y Gasem, 1998
hexatriacontano	373	14.1	Bader y Gasem, 1998	66	Bader y Gasem, 1998
	423	15.33	Bader y Gasem, 1998	77	Bader y Gasem, 1998
	473	15.3	Bader y Gasem, 1998	93	Bader y Gasem, 1998
	573	15.9	Bader y Gasem, 1998	152	Bader y Gasem, 1998
tetratetracontano	373	12.2	Bader y Gasem, 1998	63	Bader y Gasem, 1998
	423	13.0	Bader y Gasem, 1998	74	Bader y Gasem, 1998

En la figura 4.28 se muestra el comportamiento de la constante de la ley de Henry con respecto al número de carbonos de los diferentes alcanos encontrados en la literatura a una temperatura de 298.2 K. En esta gráfica se puede observar que a medida que la masa molecular de los alcanos aumenta, la constante de la ley de Henry disminuye, sin embargo hay un mínimo en hexadecano.

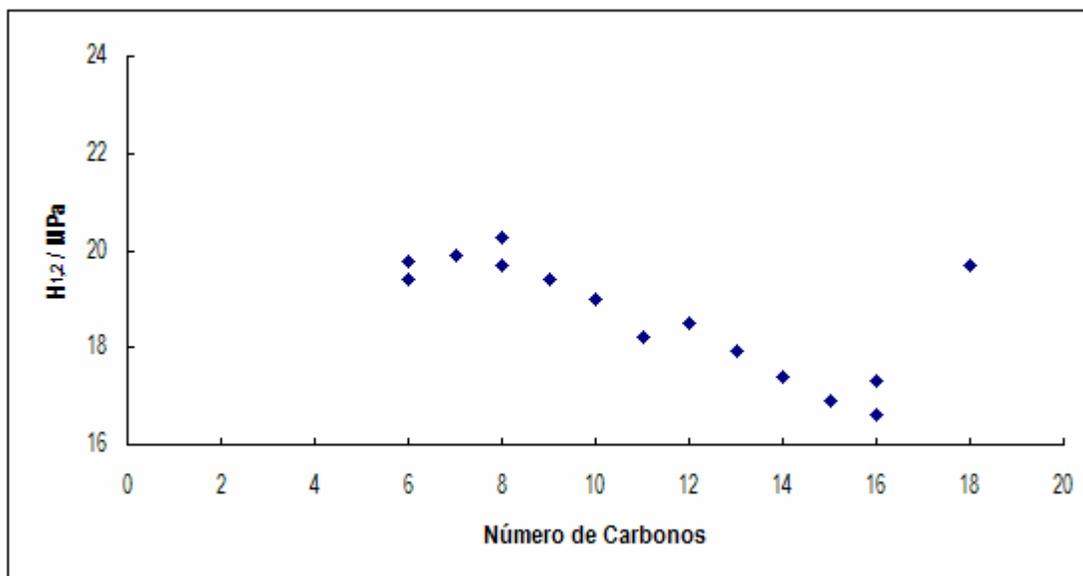


Figura 4.28. Constante de la Ley de Henry para el metano en alcanos, a 298.2 K

Se observa en la figura 4.29 el comportamiento que tiene la constante de Henry de un mismo alcano a diferentes temperaturas. Se observa que a medida que aumenta la temperatura, el valor de la constante de Henry aumenta, es decir, que disminuye la solubilidad del metano, corroborando así el análisis de los capítulos anteriores.

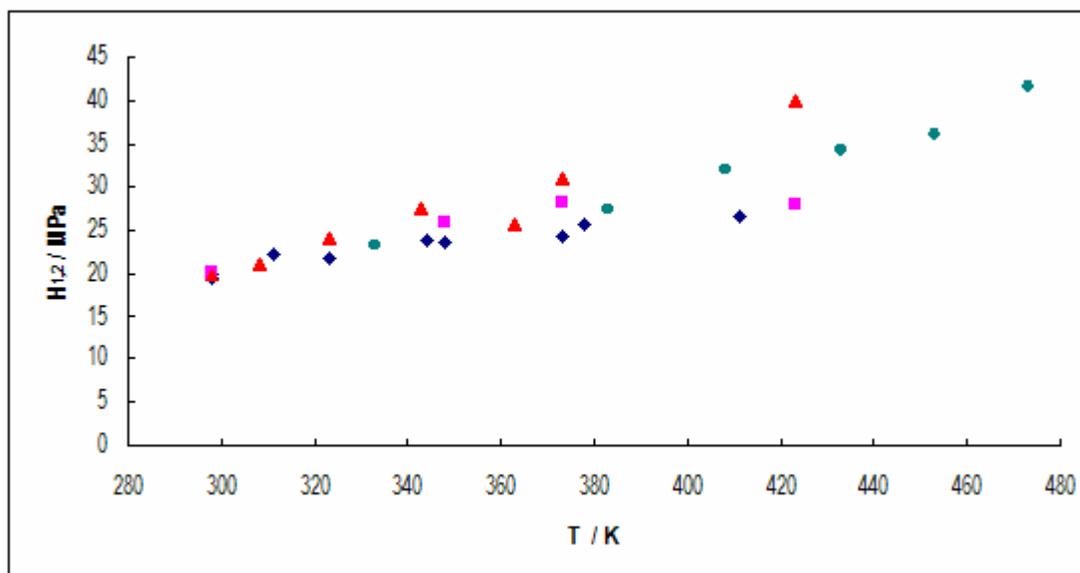


Figura 4.29. Constante de la Ley de Henry del metano en alcanos a diferentes temperaturas

◆ n-hexano ■ n-octano ▲ n-octadecano ◆ n-doicosano



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se muestra en la figura 4.30 el comportamiento del volumen molar parcial a dilución infinita del metano en diferentes alcanos, a 298 K. Se puede observar que a medida que aumenta la masa molecular del alcano, el volumen molar parcial disminuye.

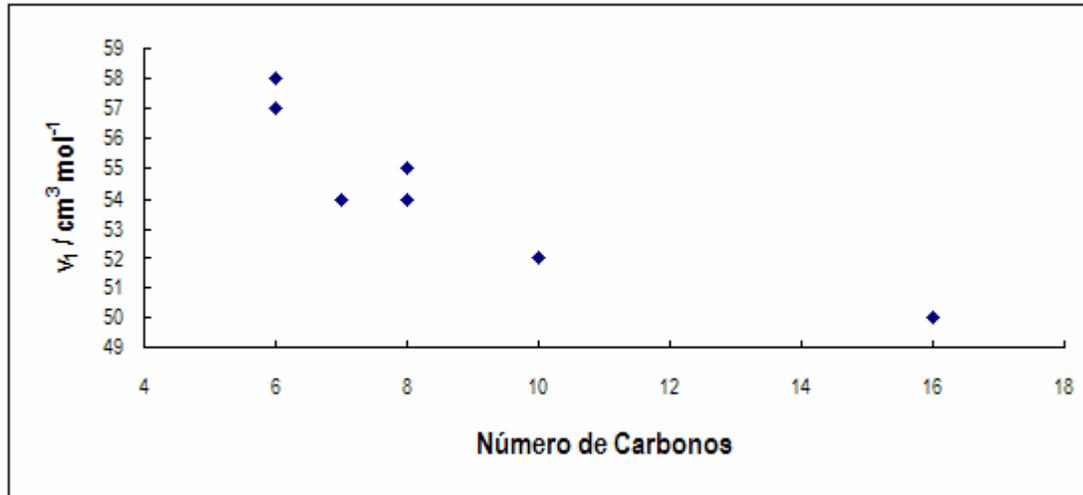


Figura 4.30. Volumen molar parcial a dilución infinita para el metano en alcanos, a 298 K

En la figura 4.31 se observa que conforme aumenta la temperatura, el volumen molar parcial a dilución infinita del metano en los diferentes alcanos aumenta.

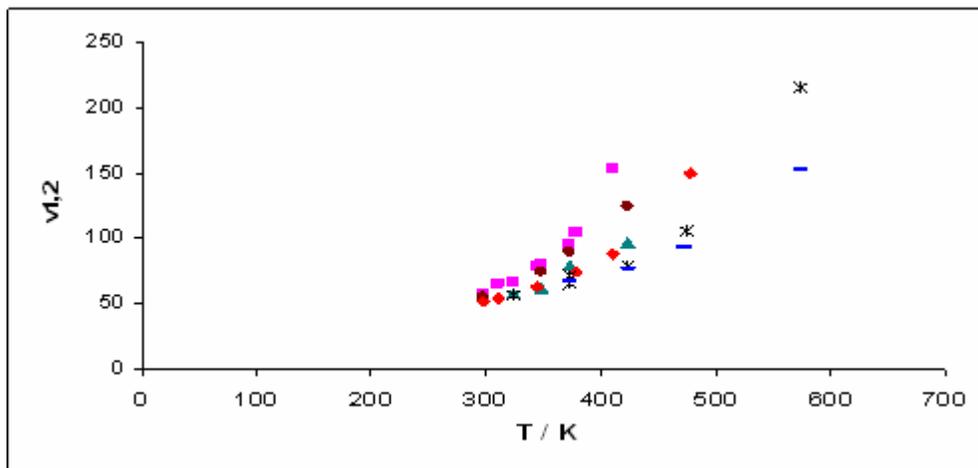


Figura 4.31. Volumen molar parcial a dilución infinita para el metano en alcanos a diferentes temperaturas.

■ hexano ◆ octano ▲ nonano ◆ decano * eicosano - hexatriacontano



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.4.1.5. Sistema metano – octano

Para este trabajo los datos de la tabla 4.14 se utilizaron para el cálculo de la Constante de la Ley de Henry, los cuales fueron obtenidos del ajuste por medio de la ecuación de Peng-Robinson, con ayuda de los parámetros de interacción binaria (tabla 4.5), a partir de los resultados experimentales, encontrados en la literatura. Cabe mencionar que se interpoló el cálculo del equilibrio líquido/vapor a 288.15 K con $k_{ij} = 0.045$ y se extrapoló a (248.15 y 308.15) K con $k_{ij} = 0.054$ y $k_{ij} = 0.045$, respectivamente para el estudio del comportamiento de cada una de las variables, (tabla 4.26).

Tabla 4.26. Cálculo del ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (248.15, 288.15 y 308.15) K empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson

248.15 K			288.15 K			308.15 K		
P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1	P / MPa	x_1	y_1
2.982	0.185	0.9999	2.982	0.144	0.999	2.982	0.128	0.9975
5.458	0.306	0.9998	5.458	0.245	0.9989	5.458	0.221	0.9974
7.449	0.385	0.9996	7.449	0.316	0.9984	7.449	0.288	0.9969
9.380	0.449	0.9992	9.380	0.378	0.9978	9.380	0.346	0.9961
11.249	0.501	0.9984	11.249	0.432	0.9968	11.249	0.399	0.9949
12.997	0.542	0.9971	12.997	0.478	0.9955	12.997	0.444	0.9935
14.319	0.570	0.9957	14.319	0.510	0.9943	14.319	0.476	0.9921
17.920	0.634	0.9903	17.920	0.589	0.9894	17.920	0.556	0.9871
18.847	0.735	0.9846	18.847	0.608	0.9877	18.847	0.575	0.9854

P: presión, x_1 : fracción molar de metano en el equilibrio líquido; y_1 : fracción molar de metano en la fase vapor.

La tabla 4.27 muestra los parámetros $-\ln(f_1/x_1)$ y $(P-Ps_2)$ – de la ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky, (1935), así como en la figura 4.32 se muestra los ajustes que se llevaron a cabo para cada una de las isotermas en estudio del sistema metano – octano (248.15 a 308.15) K en un intervalo de presión de (0.898 a 18.847) MPa.

Tabla 4.27. Valores de los parámetros de la ecuación de Krichevsky y Krichevsky y Kasarnovsky, (1935), del sistema metano – octano, de (248.15 a 308.15) K.

248.15 K		258.15 K		273.15 K	
$(P-Ps_2)$ / MPa	$-\ln(f_1/x_1)$	$(P-Ps_2)$ / MPa	$-\ln(f_1/x_1)$	$(P-Ps_2)$ / MPa	$-\ln(f_1/x_1)$
2.981	3.015	0.898	3.029	2.979	3.134
5.457	3.086	3.249	3.094	5.455	3.195
7.448	3.141	7.338	3.201	7.446	3.242
9.379	3.193	11.558	3.301	9.377	3.285
11.248	3.240	13.858	3.351	11.246	3.326
12.996	3.283	15.848	3.391	12.994	3.362
14.318	3.313	18.228	3.436	14.316	3.388
2.982	2.746	2.982	2.829	2.418	2.932
5.458	2.845	5.458	2.919	3.947	2.981



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.27. Continuación

288.15 K		298.15 K		308.15 K	
(P- P_{s2}) / MPa	$\ln(f_1/x_1)$	(P- P_{s2}) / MPa	$\ln(f_1/x_1)$	(P- P_{s2}) / MPa	$\ln(f_1/x_1)$
7.449	2.925	7.449	2.991	4.985	3.015
9.380	3.002	9.380	3.060	7.240	3.085
11.249	3.074	11.249	3.124	9.050	3.141
12.997	3.138	12.997	3.181	11.232	3.205
14.319	3.185	14.319	3.223	13.306	3.263
		17.920	3.326	16.870	3.354
		18.847	3.350		

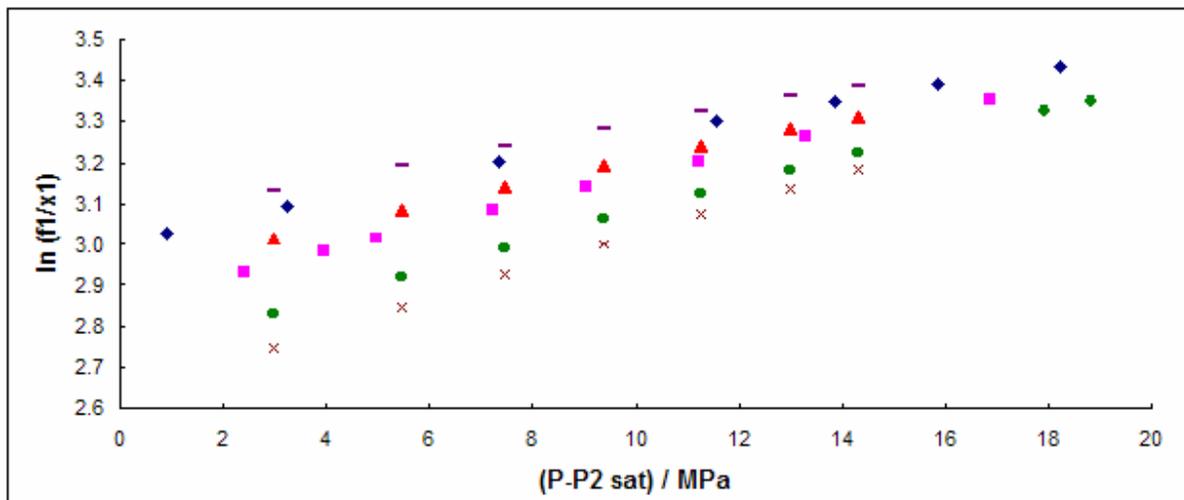


Figura 4.32. Parámetros de la ecuación de Krichevsky y Kasarnovsky del sistema metano – octano
 - 308.15 K ◆ 298.15 K ▲ 288.15 K ■ 273.15 K ◆ 258.15 K × 248.15 K

En la tabla 4.28 se observa que el comportamiento de la constante de Henry aumenta con respecto a la temperatura, es decir que si aumenta el valor de la constante de Henry, la solubilidad del metano en el octano disminuye conforme aumenta la temperatura, lo cual corrobora lo que se mencionó en las secciones anteriores. También podemos observar que el volumen molar parcial a dilución infinita del metano en el sistema disminuye, conforme aumenta la temperatura.



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.28. Constante de la Ley de Henry y volumen molar parcial a dilución infinita para el sistema metano – octano

T / K	Ecuación	$H_{1,2}^{(P^r)} / \text{MPa}$	$\bar{v}_1^\infty / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
248.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.0389(P - P_2^{\text{sat}}) + 2.656$	14.245 ± 0.009	80.255 ± 0.005
258.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.033(P - P_2^{\text{sat}}) + 2.74$	15.55 ± 0.01	70.612 ± 0.005
273.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.0294(P - P_2^{\text{sat}}) + 2.868$	17.60 ± 0.01	66.766 ± 0.005
288.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.0263(P - P_2^{\text{sat}}) + 2.945$	19.01 ± 0.01	63.006 ± 0.005
298.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.0236(P - P_2^{\text{sat}}) + 3.018$	20.45 ± 0.02	58.500 ± 0.005
308.15	$\ln\left(\frac{f_1}{x_1}\right) = 0.0224(P - P_2^{\text{sat}}) + 3.072$	21.585 ± 0.008	57.388 ± 0.005

En la figura 4.33 se observa que el valor de la constante de la Ley de Henry tiene un valor muy cercano al reportado por Hesse et al. (1996) a 298.2 K. También hay datos del volumen molar parcial a dilución infinita para el sistema metano – octano a 298.15 K, al comparar con el valor calculado del volumen de este trabajo, se observa que no coinciden (ver figura 4.34).

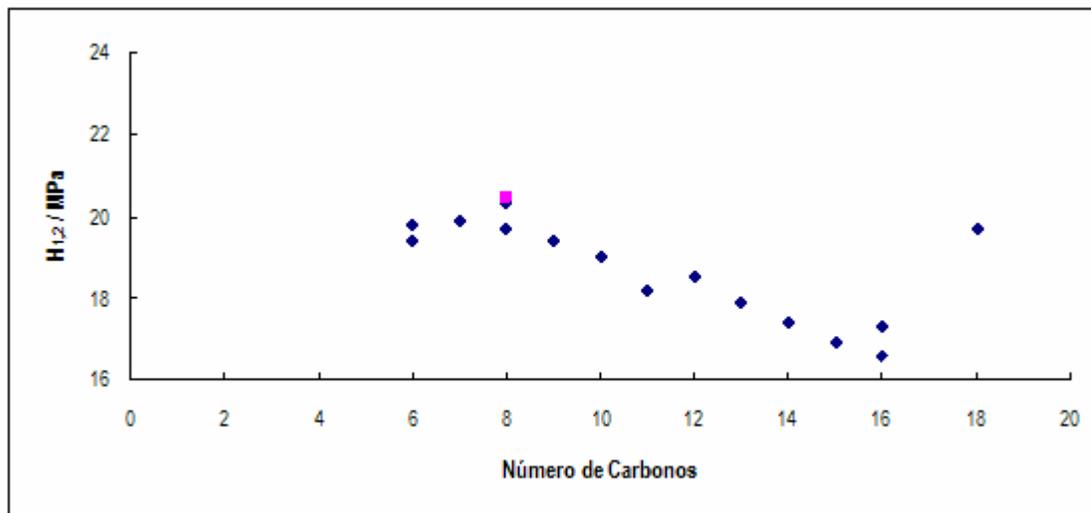


Figura 4.33. Constante de la Ley de Henry para el metano en alcanos, a 298.2 K

◆ Datos literatura ■ Este trabajo

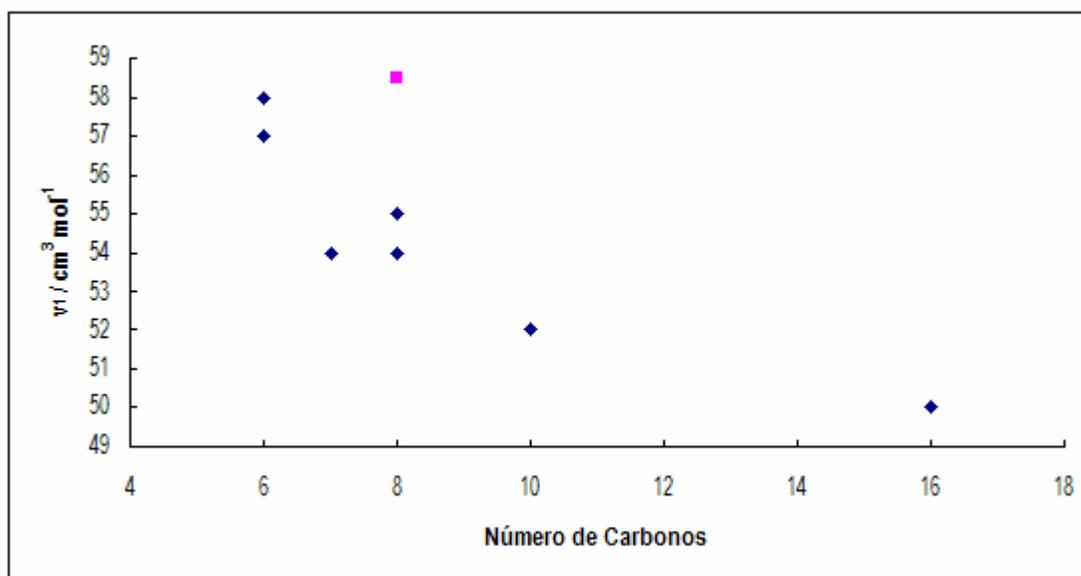


Figura 4.34. Volumen molar parcial a dilución infinita para el metano en alcanos, a 298 K

◆ Datos literatura ■ Este trabajo

Hasta aquí se ha visto que con el cálculo de la Constante de la Ley de Henry para los sistemas en estudio, se corrobora que la solubilidad de gases en el octano se ve afectada por la temperatura y presión. Para el nitrógeno al aumentar la temperatura, disminuye el valor de la Constante de Henry y aumenta la solubilidad. Para el sistema metano – octano al aumentar la temperatura, el valor de la constante de Henry y la solubilidad del metano en octano disminuye. Con esto se corrobora los resultados mostrados en los capítulos anteriores.

4.4.2. Entalpía y Entropía de solución

Como se mencionó en el capítulo anterior, se sabe que la solubilidad puede ser afectada, ya sea por la presión, temperatura o por el tipo de disolvente, por lo que al calcular la entalpía y entropía de solución se puede observar el comportamiento que los sistemas en estudio tienen.

4.4.2.1. Sistema nitrógeno – octano

A partir del ajuste de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con la ecuación de Peng-Robinson (1.58), y los parámetros de interacción binaria (tabla 4.1) y con ayuda del simulador de procesos PRO II se extrapolaron catorce puntos iguales de equilibrio líquido/vapor a las temperaturas de (248.15 a 308.15) K, ya que para calcular la entalpía y entropía de solución se deben ver involucrados los mismos datos en un intervalo de temperatura, (tablas 4.23 y 4.29).



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.29. ELV para el sistema nitrógeno (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson

258.15 K			273.15 K			298.15 K		
P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁
0.778	0.010	0.9998	0.778	0.010	0.9993	0.778	0.011	0.9973
1.388	0.017	0.9998	1.388	0.018	0.9997	1.388	0.019	0.9983
3.702	0.044	0.9999	3.702	0.045	0.9998	3.702	0.048	0.9991
5.687	0.065	0.9999	5.687	0.066	0.9998	5.687	0.072	0.9992
6.887	0.076	0.9999	6.887	0.078	0.9998	6.887	0.085	0.9992
7.728	0.084	0.9999	7.728	0.086	0.9998	7.728	0.095	0.9992
10.439	0.108	0.9998	10.439	0.111	0.9997	10.439	0.123	0.9992
12.996	0.128	0.9998	12.996	0.133	0.9997	12.996	0.147	0.9991
14.117	0.136	0.9998	14.117	0.142	0.9997	14.117	0.158	0.9990
16.121	0.150	0.9997	16.121	0.157	0.9996	16.121	0.175	0.9989
17.051	0.156	0.9997	17.051	0.163	0.9996	17.051	0.183	0.9989
18.459	0.165	0.9997	18.459	0.173	0.9995	18.459	0.194	0.9988
20.056	0.175	0.9996	20.056	0.184	0.9995	20.056	0.207	0.9987
21.149	0.181	0.9996	21.149	0.191	0.9995	21.149	0.215	0.9986

Para obtener el valor de la entalpía de solución se realizó una gráfica de 1/T contra ln x (tabla 4.30) y con ayuda de la ecuación 1.39, al ajustar los datos a una regresión lineal (figura 4.35), observamos que la pendiente al multiplicarla por la constante de gases ideales y entre un factor de conversión de Jmol a kJmol es igual a la entalpía de solución,

Tabla 4.30. Entalpía de solución (ΔH_s) del sistema nitrógeno (1) – octano (2)

P / MPa	T / K	x ₁	1/T / (K ⁻¹)	ln (x ₁)
18.459	248.15	0.159	0.004	-1.838
	258.15	0.165	0.004	-1.802
	273.15	0.173	0.004	-1.754
	288.15	0.186	0.003	-1.680
	298.15	0.194	0.003	-1.640
	308.15	0.198	0.003	-1.619

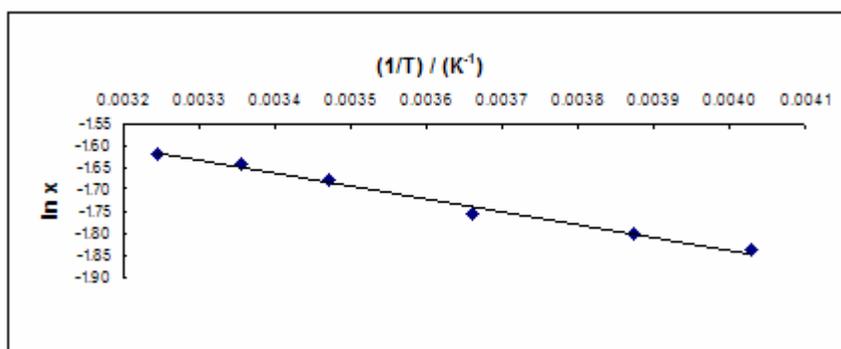


Figura 4.35. Ajuste lineal para la determinación de la entalpía de solución ΔH_s del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K

$$\ln x = -291(1/T) - 0.7$$

$$R^2 = 0.989$$

Se sabe que la entalpía es una medida de la energía de interacción del sistema. Observando el valor de la entalpía de solución para el sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K tiene un valor positivo lo que dice que se requiere suministrar energía en el momento de la solución, por lo que no son muy favorables las interacciones moleculares.

En la tabla 4.31 se muestra el comportamiento de la entalpía de solución como función de la presión en el intervalo de (248.15 a 308.15) K, donde se puede observar que si aumenta la presión se incrementa la entalpía de solución, es decir que se requiere mayor suministro de energía para la disolución de nitrógeno en el octano, lo que demuestra que no son muy favorables las interacciones moleculares entre los compuestos que conforman el sistema, esto se puede observar también en la figura 4.36.

Tabla 4.31. Entalpía de solución (ΔH_s) del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K

P / MPa	ΔH_s /kJ mol ⁻¹
3.702	1.30
5.687	1.61
6.887	1.72
7.728	1.74
10.439	1.95
12.996	2.10
14.117	2.22
16.121	2.29
17.051	2.39
18.459	2.42
20.056	2.51
21.149	2.52

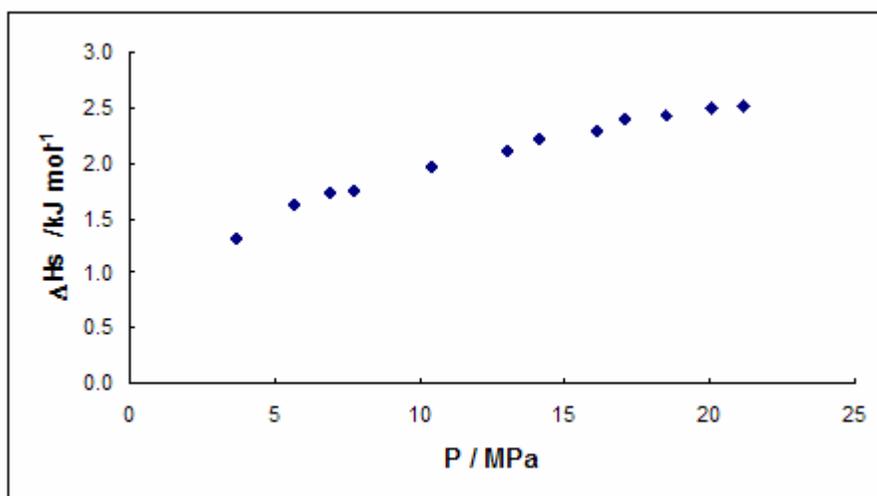


Figura 4.36. Entalpía de solución del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K

La entropía de solución se obtuvo por medio de una gráfica, donde el eje de las x (eje de las abscisas) se coloca el $\ln T$ y en el eje de las y (o eje de las ordenadas) se pone el $\ln x$. Obteniendo el ajuste lineal, donde la pendiente es igual al valor de la entropía de solución (ecuación 1.40) multiplicado por la constante de los gases ideales. En la tabla 4.32 se muestra los datos para una presión de 18.459 MPa.

Tabla 4.32. Entropía de solución (ΔS_s) del sistema nitrógeno (1) – octano (2)

P / MPa	T / K	x_1	$\ln T$	$\ln (x_1)$
18.459	248.15	0.159	5.514	-1.838
	258.15	0.165	5.554	-1.802
	273.15	0.173	5.610	-1.754
	288.15	0.186	5.663	-1.680
	298.15	0.194	5.698	-1.640
	308.15	0.198	5.731	-1.619

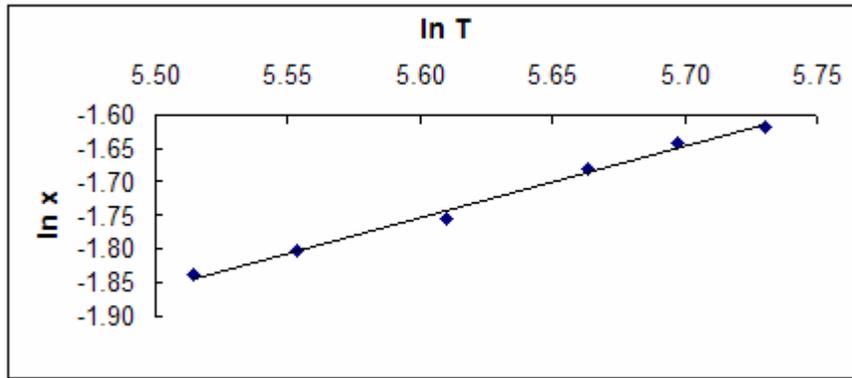


Figura 4.37. Ajuste lineal para la determinación de la entropía de solución ΔS_s del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K

$$\ln x = 1.1 \ln T - 8$$

$$R^2 = 0.992$$

La entropía se conoce como una energía no aprovechable del sistema, es decir que es la energía que se gasta en los movimientos intramoleculares e intermoleculares en éste caso en la dispersión y estructuración de las moléculas. A partir de los datos de tabla 4.32 se obtuvo el valor de la entropía de solución de 8.77 kJ mol^{-1} para el sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K a una presión de 18.459 MPa, el cual es un valor positivo, lo que dice que el acomodamiento intermolecular del nitrógeno en el octano no es favorable.

En la tabla 4.33 se muestra el comportamiento de la entropía de solución con respecto al intervalo de presión de (3.772 a 21.149) MPa, donde se observa que conforme aumenta la presión aumenta la entropía de solución.

Tabla 4.33. Entropía de solución (ΔS_s) del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.

P / MPa	ΔS_s /kJ mol ⁻¹
3.702	4.75
5.687	5.86
6.887	6.28
7.728	6.34
10.439	7.09
12.996	7.62
14.117	8.05
16.121	8.30
17.051	8.67
18.459	8.77
20.056	9.09
21.149	9.13

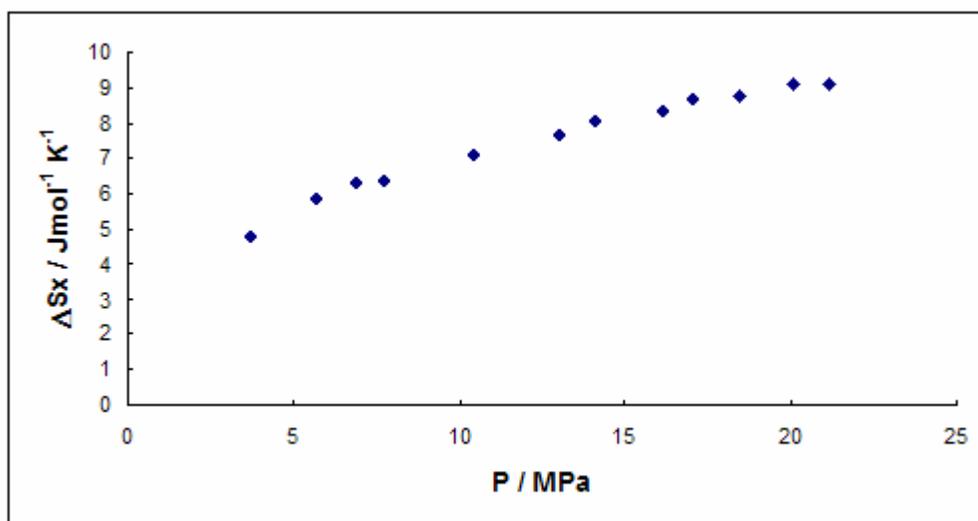


Figura 4.38. entropía de solución ΔS_s del sistema nitrógeno – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K

4.4.2.2. Sistema metano – octano

Al igual que el sistema nitrógeno – octano se calcularon las dos propiedades termodinámicas entalpía y entropía de solución, para conocer cuál es el comportamiento de las interacciones moleculares que existen entre los compuestos que involucran el sistema.

Es importante hacer mención nuevamente que los datos P,T,x,y se obtuvieron en la literatura. A partir de ellos se realiza un ajuste con la ecuación de Peng-Robinson (ecuación 1.58), y los parámetros de interacción binaria (tabla 4.5) y con ayuda del simulador de procesos PRO II se extrapolaron diez puntos iguales de equilibrio líquido/vapor a las temperaturas de 258.15, 273.15 y 298.15 K, ya que para calcular la entalpía y entropía de solución se deben ver involucrados los mismos datos en un intervalo de temperatura, (tablas 4.26 y 4.34).



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.34. ELV para el sistema metano (1) – octano (2) a tres temperaturas (298.15, 273.15 y 258.15) K empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson

258.15 K			273.15 K			298.15 K		
P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁	P / MPa	x ₁	y ₁
2.982	0.1716	0.9998	2.982	0.1533	0.9996	2.982	0.1345	0.9998
5.458	0.2868	0.9997	5.458	0.2591	0.9994	5.458	0.2276	0.9983
7.449	0.3642	0.9995	7.449	0.3321	0.9991	7.449	0.3006	0.9978
9.38	0.4282	0.999	9.38	0.3942	0.9986	9.38	0.3608	0.997
11.249	0.4814	0.9982	11.249	0.4473	0.9977	11.249	0.4138	0.996
12.997	0.5248	0.6997	12.997	0.4917	0.9966	12.997	0.4594	0.9946
14.319	0.5544	0.9958	14.319	0.5225	0.9954	14.319	0.4916	0.9933
17.92	0.6243	0.9907	17.92	0.5967	0.9908	17.92	0.5713	0.9984
18.847	0.6405	0.9889	18.847	0.6137	0.9891	18.847	0.5902	0.9968

A continuación se muestran los datos para realizar el cálculo para uno de los puntos para la entalpía de solución. Se hace una gráfica de $1/T$ contra $\ln x_1$ (tabla 4.35) y con ayuda de la ecuación 1.39, al ajustar los datos a una regresión lineal (figura 4.39), observamos que la pendiente es igual a la entalpía de solución.

Tabla 4.35. Entalpía de solución (ΔH_s) del sistema metano (1) – octano (2)

P / MPa	T / K	x ₁	1/T / (K ⁻¹)	ln (x ₁)
7.449	248.15	0.385	0.004	-0.953
	258.15	0.364	0.004	-1.010
	273.15	0.332	0.004	-1.102
	288.15	0.316	0.003	-1.151
	298.15	0.301	0.003	-1.202
	308.15	0.288	0.003	-1.247

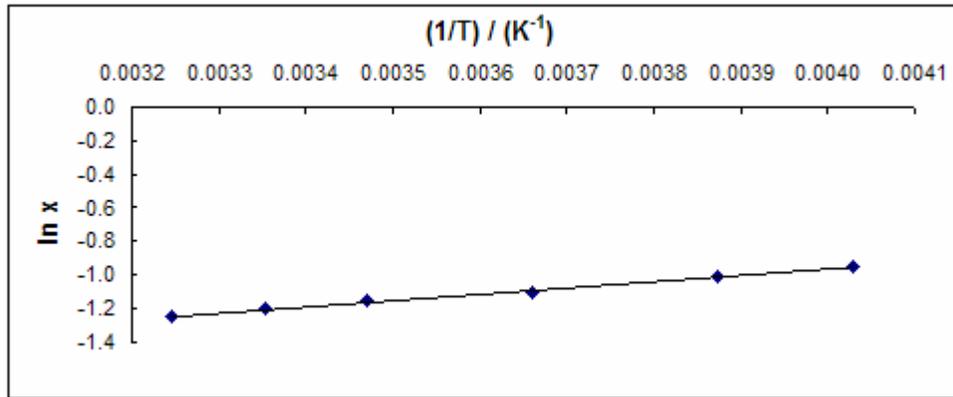


Figura 4.39. Ajuste lineal para la determinación de la entalpía de solución ΔH_s del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de 258.15 a 298.15 K

$$\ln x = 368(1/T) - 2.4$$

$$R^2 = 0.996$$

Es interesante ver el comportamiento de que presenta el valor de la entalpía ya que a diferencia del sistema nitrógeno – octano, para este sistema la entalpía de solución es negativa, lo que nos indica que el sistema en el momento de la disolución libera energía (proceso exotérmico), y por lo tanto las interacciones moleculares se ven favorecidas, esto se debe también a que los dos son hidrocarburos y tienen mayor afinidad que el octano con el nitrógeno.

En la tabla 4.36 se muestra el comportamiento de la entalpía de solución conforme a la presión en el intervalo de (248.15 a 308.15) K, donde se puede observar que si aumenta la presión se incrementa la entalpía de solución, es decir que libera menor energía en el proceso de disolución del sistema metano – octano, lo que demuestra que son más favorables las interacciones moleculares entre los compuestos que conforman el sistema, a presiones más bajas, esto se puede observar también en la figura 4.40.

Tabla 4.36. Entalpía de solución (ΔH_s) del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K

P / MPa	ΔH_s /kJ mol ⁻¹
0.101	-4.55
2.982	-3.83
5.458	-3.48
7.449	-3.06
9.380	-2.71
11.249	-2.38
12.997	-2.08
14.319	-1.87
17.920	-1.36
18.847	-2.18

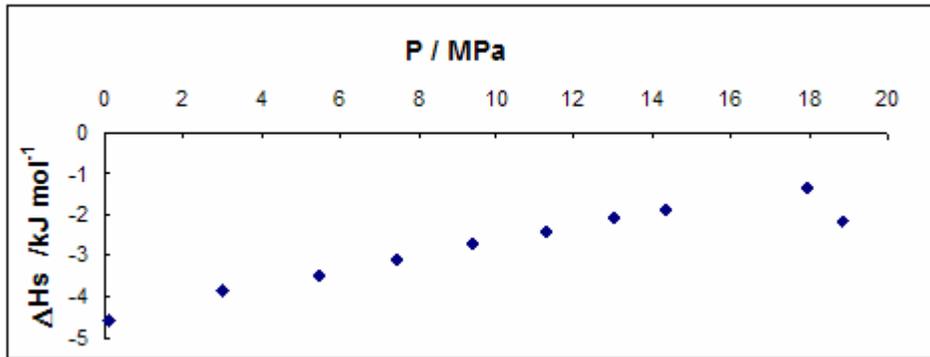


Figura 4.40. Entalpía de solución ΔH_s del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K

En la tabla 4.37 se muestran los datos que se utilizaron para obtener la entropía de solución para el sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K, para una presión de 7.449 MPa. Se realiza una grafica, donde el eje de las x (eje de las abscisas) se coloca el $\ln T$ y en el eje de las y (o eje de las ordenadas) se pone el $\ln x$. Obteniendo el ajuste lineal, donde la pendiente es igual al valor de la entropía de solución (ecuación 1.40).

Tabla 4.37. Entropía de solución (ΔS_s) del sistema metano (1) – octano (2)

P / MPa	T / K	x_1	$\ln T$	$\ln(x_1)$
7.449	248.15	0.385	5.514	-0.953
	258.15	0.364	5.554	-1.010
	273.15	0.332	5.610	-1.102
	288.15	0.316	5.663	-1.151
	298.15	0.301	5.698	-1.202
	308.15	0.288	5.731	-1.247

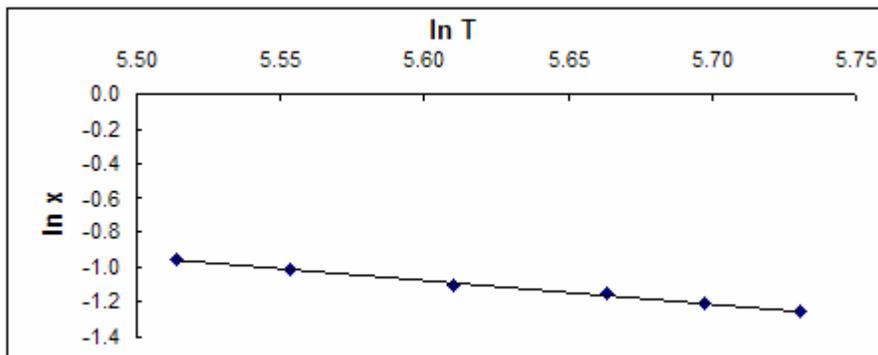


Figura 4.41. Ajuste lineal para la determinación de la entropía de solución ΔS_s del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de (258.15 a 298.15) K

$$\ln x = -1.3 \ln T - 6.4$$

$$R^2 = 0.995$$



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la tabla 4.37 se observa que el valor de la entropía de solución para el sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de 248.15 a 308.15 K a una presión de 7.449 MPa, tiene un valor negativo, lo que nos dice el acomodamiento intermolecular del metano en el octano es más favorable a comparación del nitrógeno.

En la tabla 4.38 se muestra el comportamiento de la entropía de solución con respecto al intervalo de presión de 0.101 a 18.847 MPa, donde se observa que conforme aumenta la presión aumenta la entropía de solución.

Tabla 4.38. Entropía de solución (ΔS_s) del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.

P / MPa	ΔS_s / kJ mol ⁻¹
0.101	-16.53
2.982	-13.88
5.458	-12.61
7.449	-11.08
9.38	-9.84
11.249	-8.63
12.997	-7.55
14.319	-6.78
17.92	-4.92
18.847	-7.85

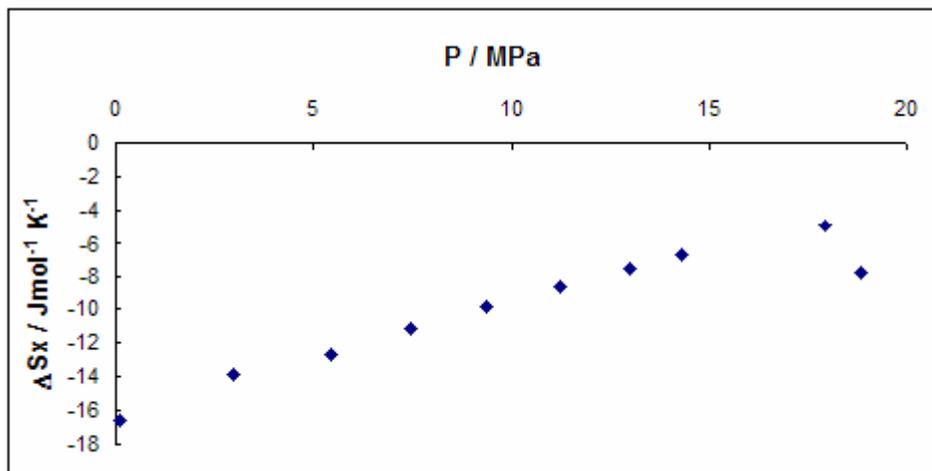


Figura 4.42. Entropía de solución ΔS_s del sistema metano – octano en el intervalo de temperatura de (248.15 a 308.15) K.



CAPÍTULO 4. CORRELACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Existen diferentes propiedades termodinámicas, las cuales fueron derivadas con los resultados del equilibrio líquido/vapor para los sistemas estudiados en este trabajo. El comportamiento de la constante de la Ley de Henry, el volumen molar a dilución infinita, la entalpía de solución y la entropía de solución para cada uno de los sistemas es de gran interés ya que muestra de una forma directa la funcionalidad de la solubilidad de diferentes solutos en una gama amplia de hidrocarburos. Es importante establecer que existe una relación inversa entre la constante de la Ley de Henry y la solubilidad de un soluto, es decir, cuando aumenta la constante de la Ley de Henry implica que la solubilidad disminuye, a una temperatura dada, y viceversa.

El volumen molar a dilución infinita para ambos solutos – nitrógeno y metano – disminuye conforme aumenta la temperatura, por lo que se deduce que ocurre una contracción durante el proceso de solubilización.

Los valores de la entalpía de solución para el sistema nitrógeno – octano son positivos, lo que significa que se requiere suministrar energía para favorecer el proceso de disolución del soluto en el disolvente. Para el sistema metano – octano los valores derivados de la entalpía de solución son negativos, que al contrario del sistema anterior indica que éste libera energía durante el proceso de disolución y que por lo tanto existen interacciones moleculares altamente favorables entre ambos componentes.

La entropía de solución para el sistema nitrógeno – octano es positiva lo que induce a establecer que a nivel molecular tanto el acomodamiento como las interacciones entre las moléculas no son muy favorables, por lo que se requiere emplear energía para efectuar el proceso de disolución. Por otra parte, para el sistema metano – octano el valor derivado de la entropía de solución es negativo, lo que indica que existen interacciones intermoleculares que favorecen el proceso de disolución.



CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

Los objetivos planteados originalmente se cumplieron, ya que se obtuvieron resultados experimentales P-T-x-y del equilibrio líquido/vapor del sistema nitrógeno – octano en un intervalo de presión de (0.686 a 21.149) MPa a las temperaturas de (258.15, 273.15 y 298.15) K. De los resultados mostrados en los capítulos anteriores se observa que cuando aumenta la temperatura la solubilidad del nitrógeno en el octano aumenta, al igual que al aumentar la presión a una misma temperatura la concentración del soluto aumenta en la fase líquida. De manera general la solubilidad del nitrógeno en parafinas lineales aumenta al incrementar la temperatura, en un intervalo muy amplio de presión. Considerando una temperatura constante la solubilidad del nitrógeno en la fase líquida aumenta cuando la cadena molecular de la parafina disminuye. Sin embargo, en los hidrocarburos de eicosano a hexatriacontano el comportamiento de la solubilidad del nitrógeno es irregular.

También se estudió la solubilidad del metano en el octano, la cual aumenta al disminuir la temperatura. Esto también se observa con los resultados de la solubilidad de metano en diferentes parafinas lineales.

Las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong utilizadas en este trabajo reproducen adecuadamente el comportamiento fenomenológico de los sistemas estudiados.

El análisis efectuado a los resultados del equilibrio líquido/vapor para sistemas del tipo nitrógeno-parafina y metano-parafina muestra que bajo las mismas condiciones de temperatura y presión la solubilidad del metano en una parafina determinada es mayor que la correspondiente al nitrógeno. Este resultado es de gran relevancia ya que claramente indica que es viable la separación del nitrógeno que actualmente se encuentra presente en la corriente de gas natural asociado que se obtiene de los pozos de producción en el Campo de Cantarell, en el sureste de nuestro país.

Diferentes propiedades termodinámicas fueron derivadas con los resultados del equilibrio líquido/vapor para los sistemas estudiados en este trabajo. El comportamiento de la constante de la Ley de Henry para cada uno de los sistemas es de gran interés ya que muestra de una forma directa la funcionalidad de la solubilidad de diferentes solutos en una gama amplia de hidrocarburos. Es importante establecer que existe una relación inversa entre la constante de la Ley de Henry y la solubilidad de un soluto, es decir, cuando aumenta la constante de la Ley de Henry implica que la solubilidad disminuye, a una temperatura dada, y viceversa.

El volumen molar a dilución infinita para ambos solutos – nitrógeno y metano – disminuye conforme aumenta la temperatura, por lo que se deduce que ocurre una contracción durante el proceso de solubilización.

Los valores de la entalpía de solución para el sistema nitrógeno – octano son positivos, lo que significa que se requiere suministrar energía para favorecer el proceso de disolución del soluto en el disolvente. Para el sistema metano – octano los valores derivados de la entalpía de solución son negativos, que al



CONCLUSIONES

contrario del sistema anterior indica que éste libera energía durante el proceso de disolución y que por lo tanto existen interacciones moleculares altamente favorables entre ambos componentes.

La entropía de solución para el sistema nitrógeno – octano es positiva lo que induce a establecer que a nivel molecular tanto el acomodamiento como las interacciones entre las moléculas no son muy favorables, por lo que se requiere emplear energía para efectuar el proceso de disolución. Por otra parte, para el sistema metano – octano el valor derivado de la entropía de solución es negativo, lo que indica que existen interacciones intermoleculares que favorecen el proceso de disolución.



APÉNDICE



APÉNDICE

ANÁLISIS DE ERRORES

A.1. Curvas de calibración

La calibración del dispositivo experimental es fundamental, ya que para la determinación del ELV las mediciones deben ser precisas y exactas tanto de la temperatura, la presión así como de la concentración de cada una de las fases.

El análisis de errores ayuda a obtener la incertidumbre cuando el valor de una medición se conoce con respecto a todos los posibles errores, cuya reproducibilidad y repetibilidad lo hacen confiable y de aceptación universal. A éste valor se le asocia una cierta incertidumbre debida a aquellos factores aleatorios y que en cierta forma crean una duda respecto a la validez del resultado de la medición.

Es importante mencionar que el error es la desviación que existe entre el valor obtenido y el valor convencionalmente verdadero. Y aquél a su vez se clasifica en:

- a. Error Craso: Error grave que no queda otra alternativa más que abandonar el experimento y empezar de nuevo.
- b. Error Aleatorio: Es el que provoca que los resultados individuales caigan a ambos lados del valor medio. Este afecta la precisión, o reproducibilidad de un experimento. Si es pequeño se dice que los resultados son precisos. Se conoce como la perturbación que no afecta siempre en la misma forma en las mediciones.
- c. Error Sistemático: Este provoca que todos los resultados sean erróneos en el mismo sentido. Estos afectan la exactitud, es decir, la proximidad al valor convencionalmente verdadero. También es la perturbación que afecta con la misma magnitud y el mismo signo positivo o negativo a todas las mediciones que se realizan en las mismas condiciones.

Para llevar a cabo un análisis de errores se deben identificar cuáles son las variables independientes y dependientes. Los resultados experimentales se ajustan por medio de una gráfica y se calcula el coeficiente de correlación momento – producto r para comprobar que los datos se relacionan linealmente. Cabe mencionar que todos los datos obtenidos en este trabajo representan una línea recta. Por lo que se lleva a cabo el análisis de errores para éste tipo de curvas. La curva de calibración se representa con la respuesta del instrumento en el eje vertical (y) y la propiedad (presión, concentración, etc.) sobre el eje horizontal (x). Esto se debe a que todos los errores se presentan en los valores de y y que las propiedades (valores de x) se encuentran libres de error (Miller y Miller, 1993).

Por lo mencionado anteriormente se tiene que la ecuación de la recta (A.1) ayuda a minimizar las desviaciones en la dirección y entre los puntos experimentales y la línea calculada. Estas



APÉNDICE

desviaciones pueden ser positivas y negativas, lo que conlleva a utilizar el método de los mínimos cuadrados (ecuación A.2.) para así poder reducirlas con la suma de los cuadrados. La línea recta buscada se calcula basándose en el principio: que la línea debe pasar por el "centro de gravedad" de los puntos (\bar{x}, \bar{y}) .

$$y = bx + a \quad (\text{A.1})$$

donde b: pendiente
 a: ordenada al origen

$$\sigma_{y/x} = \left\{ \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.2})$$

donde y_i : valor experimental;
 \hat{y}_i : valores de y ajustados^v;
 $n-2$: Grados de libertad^w, es decir el número de desviaciones independientes;
 $\sigma_{y/x}$: Desviación estándar de la curva.

A partir de $\sigma_{y/x}$, se calcula la desviación estándar para la pendiente (σ_b) y la ordenada en el origen (σ_a)^x.

$$\sigma_b = \frac{\sigma_{y/x}}{\left\{ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{1/2}} \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma_a = \sigma_{y/x} \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{A.4})$$

Con los cuales se calculan los límites de confianza:

$$b \pm t\sigma_b \quad (\text{A.5})$$

$$a \pm t\sigma_a \quad (\text{A.6})$$

donde t: t de student que se obtiene de tablas para un nivel de confianza deseado y (n-2) grados de libertad.

^v El valor de \hat{y} para un valor de x se calcula a partir de la ecuación de regresión.

^w Número de desviaciones independientes $\sum_i (x_i - \bar{x})^2$ que se utilizan al calcular σ .

^x Los errores aleatorios, se encuentran explícitos.



APÉNDICE

Se calcula el valor de x , que también presenta un error el cual es calculado por medio de la ecuación (A.7).

$$\sigma_{x_o} = \frac{\sigma_{y/x}}{b} \left\{ 1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{A.7})$$

donde y_o : valor experimental de y a partir del cual se determina el valor x_o .

σ_{x_o} : desviación estándar de x_o .

En este trabajo se realizaron varias lecturas para obtener el valor de y_o , entonces la ecuación anterior se transforma en:

$$\sigma_{x_o} = \frac{\sigma_{y/x}}{b} \left\{ \frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{A.8})$$

donde m : número de lecturas de y_o .

desviación estándar

$$\sigma_x = \left\{ \frac{\sum (x_i - \hat{x}_i)^2}{n-2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.9})$$

A partir de la ecuación (A.8) se calcularon las incertidumbres de cada uno de los instrumentos que conforman el dispositivo experimental. Entre ellos se encuentra los transductores de presión Validyne CD23 (IP-2), Validyne CD223 (IP-3), y el DCT del Cromatógrafo (CG-1) para cada una de las sustancias que están presentes en los sistemas en estudio. A continuación se presentan las calibraciones de cada uno de los instrumentos que conforman el dispositivo experimental.

A.1.1. Indicadores de Temperatura (IT-1 y IT-2)

En el dispositivo experimental se emplearon dos sensores de resistencia de platino para temperatura, el primer sensor (IT-1) se encuentra en la celda de equilibrio (C-1) y el segundo sensor (IT-2) se encuentra en la celda de vaporización (C-2) aunque éste también se utiliza para tomar lectura en otros puntos del mismo sistema. Estos sensores fueron calibrados por el fabricante mediante un puente de corriente alterna a una frecuencia de 90 Hz y una corriente de 1.0 mA. De acuerdo a la información técnica contenida en NIST technical Note 1265 "Guidelines for Realizing the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)". En la tabla A.1 se muestran los puntos empleados para la calibración. Para



ambos sensores se reporta una exactitud de ± 0.005 K en un intervalo de temperatura de (235.15 a 473.15) K

Tabla A.1. Datos para la calibración de sensores de temperatura IT-1 y IT-2

T/ K	Sensor de referencia R / ohms	Sensor de referencia R / ohms
235.15	84.7760	84.7929
273.16	100.0074	100.0240
373.15	139.2463	139.1783
473.15	177.2803	177.1601

A.1.2. Transductor de Presión modelo Druck PDCR 910-1422 (IP-1)

Este transductor consta con un intervalo de operación de (0 a 35) MPa y fue calibrado por el fabricante de acuerdo al National Institute of Standards and Technology (NIST) de Estados Unidos, reportando una exactitud de ± 0.001 MPa y una incertidumbre de ± 0.007 MPa.

A.1.3. Transductor de Presión Validyne CD23 (IP-2)

Este transductor de presión se encuentra conectado a la celda de vaporización (C-2) de la fase líquida. Para realizar la curva de calibración de éste indicador, se empleó el Druck DPI 145 en unidades de MPa, con trazabilidad al Centro Nacional de Metrología (CENAM) de México como referencia, en el intervalo de (0.098 a 0.489) MPa.

El método experimental fue el siguiente:

1. Se conecta en la celda de vaporización (C-2) el transductor (IP-2) y el transductor de referencia (IP-1)
2. Se inyectó nitrógeno a diferentes presiones en orden ascendente.
3. Se toma las lecturas del transductor a calibrar (IP-2) y del transductor de referencia (IP-1), al momento de que la presión se estabiliza, así hasta llegar al valor máximo del intervalo a calibrar.
4. Se libera el nitrógeno con la ayuda de la válvula (V-17) de salida de la celda de vaporización (C-2), para tomar lecturas en orden descendente, e intercalar los valores.

Se calibró el transductor (IP-2) en un intervalo de (0.098 a 0.489) MPa, el cual presentó una incertidumbre ± 0.001 MPa y una desviación estándar es de 0.1 unidades de área. En la tabla A.2 se muestran los resultados experimentales con los que se llevó a cabo la calibración para éste transductor y la tabla A.3 muestra el análisis de errores. En la figura A.1 se ve como obedecen el comportamiento de una línea recta. Se consideró un nivel de confianza de σ del 95 %.



Tabla A.2. Resultados experimentales del Transductor de presión CD23 (IP-2) en el intervalo de (0.098 a 0.489) MPa

P / MPa	L / unidades de área	P _{ic} calc	(P _i - P _{ic} calc) ²	L _i calc	P _i ² calc	(P _{ic} calc - P _{iprom}) ²	(L _i - L _{ical}) ²	(L _i - L _{iprom}) ²	σ _{P0} / MPa	t σ _{P0} / MPa	
0.096	2.2	0.096	0.0000000	2.23	0.009	0.032	0.00	517.77	0.001	0.001	
0.116	4.8	0.117	0.0000004	4.73	0.014	0.025	0.01	406.21	0.001	0.001	
0.126	6.0	0.126	0.0000000	6.02	0.016	0.023	0.00	359.27	0.001	0.001	
0.149	9.0	0.150	0.0000003	8.93	0.022	0.016	0.00	254.55	0.001	0.001	
0.163	10.6	0.163	0.0000005	10.69	0.026	0.013	0.01	206.05	0.001	0.001	
0.184	13.5	0.186	0.0000021	13.32	0.034	0.008	0.03	131.21	0.001	0.001	
0.197	14.8	0.196	0.0000009	14.92	0.038	0.006	0.02	103.11	0.001	0.001	
0.218	17.5	0.217	0.0000000	17.53	0.047	0.003	0.00	55.57	0.001	0.001	
0.233	19.5	0.233	0.0000000	19.50	0.054	0.002	0.00	29.75	0.001	0.001	
0.250	21.7	0.251	0.0000002	21.66	0.063	0.001	0.00	10.59	0.001	0.001	
0.265	23.5	0.265	0.0000000	23.53	0.070	0.000	0.00	2.12	0.001	0.001	
0.284	26.0	0.285	0.0000001	25.96	0.081	0.000	0.00	1.09	0.001	0.001	
0.295	27.2	0.294	0.0000012	27.35	0.086	0.000	0.02	5.04	0.001	0.001	
0.318	30.4	0.319	0.0000013	30.27	0.102	0.002	0.02	29.65	0.001	0.001	
0.333	32.0	0.332	0.0000009	32.13	0.110	0.003	0.02	49.64	0.001	0.001	
0.352	34.6	0.353	0.0000008	34.49	0.124	0.006	0.01	93.03	0.001	0.001	
0.365	35.9	0.363	0.0000030	36.13	0.132	0.008	0.05	119.80	0.001	0.001	
0.381	38.4	0.383	0.0000021	38.23	0.147	0.011	0.03	180.78	0.001	0.001	
0.401	40.4	0.399	0.0000050	40.69	0.159	0.015	0.09	238.56	0.001	0.001	
0.422	43.5	0.423	0.0000013	43.37	0.179	0.022	0.02	343.93	0.001	0.001	
0.446	46.5	0.447	0.0000010	46.39	0.200	0.029	0.01	464.21	0.001	0.001	
0.483	51.0	0.483	0.0000000	51.01	0.233	0.043	0.00	678.37	0.001	0.001	
Suma	6.079	549.00	6.078	0.0000211	549.09	1.948	0.268	0.34	4280.31	0.012	0.025
Promedio	0.276	24.95	0.276		24.96	0.089	0.012	0.02	194.56	0.001	0.001

* P: presión de referencia /MPa; L: lectura del transductor CD223 /unidades de área

Tabla A.3. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2)

Ecuación de la recta:	L = 126.2P - 9.9
σ _{L/P} / unidades de área	0.1
σ _b / unidades de área MPa ⁻¹	0.2
σ _a / unidades de área	0.07
m	5
σ _{P0} / MPa	0.0006
tσ _{P0} / MPa	± 0.001
σ _P / MPa	0.001
límites de confianza:	
b ± t σ _b /unidades de área MPa ⁻¹	126.2 ± 0.5
a ± t σ _a /unidades de área	-9.9 ± 0.2



* P: presión de referencia /MPa; L: lectura del transductor CD223 /unidades de área

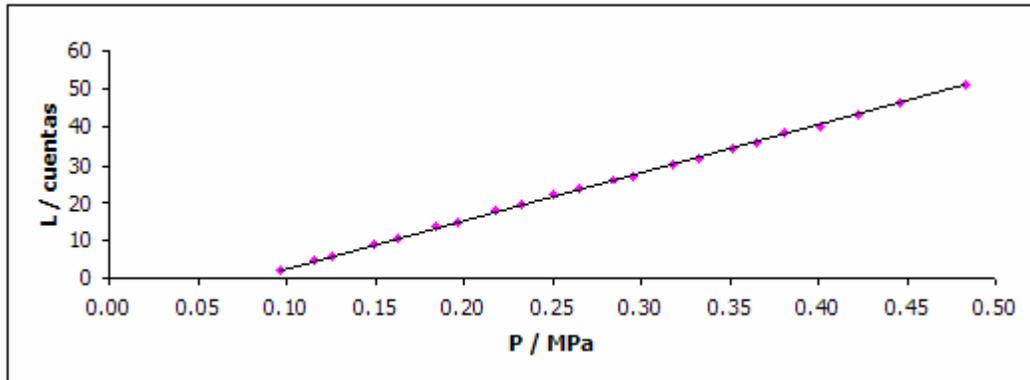


Figura A.1. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2)

$$L = 126.2P - 9.9$$

$$R^2 = 0.9999$$

Como el intervalo completo de presión tiene una incertidumbre de ± 0.001 MPa se decidió acotar la calibración en dos intervalos más pequeños siendo el primero de 0.0963 a 0.2843 MPa (ver tabla A.4) y para el segundo intervalo de 0.288 a 0.489 MPa (ver tabla A.6.) ya que como se verá en las tablas (A.5 y A.7) el error de los dos intervalos presentan una incertidumbre más pequeña: de ± 0.0006 MPa para el primer intervalo y ± 0.001 MPa para el segundo intervalo y una desviación estándar de 0.05 y 0.1 unidades de área para el 1er y 2° intervalo respectivamente, es decir, se puede trabajar con menor incertidumbre en los resultados experimentales. Corroborando en las figuras A.2 y A.3 que los resultados experimentales se comportan de manera lineal.

Tabla A.4. Resultados experimentales del transductor CD23 (IP-2) para el 1er intervalo de (0.0963 a 0.2843) MPa

P / MPa	L / unidades de área	P _{ic} calc	(P _i - P _{ic} calc) ²	L _i calc	P _i ² calc	(P _{ic} calc - P _{iprom}) ²	(L _i - L _{ical}) ²	(L _i - L _{iprom}) ²	σ_{Po} / MPa	t σ_{Po} / MPa	
0.096	2.20	0.0963	0.00000000	2.20	0.009	0.0088	0.0000	140.74	0.0003	0.0007	
0.116	4.72	0.1162	0.00000001	4.70	0.014	0.0055	0.0002	87.30	0.0003	0.0006	
0.126	6.00	0.1263	0.00000000	6.00	0.016	0.0041	0.0000	65.02	0.0003	0.0006	
0.149	9.00	0.1501	0.00000050	8.91	0.023	0.0016	0.0080	25.64	0.0002	0.0005	
0.163	10.60	0.1628	0.00000034	10.67	0.026	0.0008	0.0055	11.99	0.0002	0.0005	
0.184	13.30	0.1841	0.00000000	13.30	0.034	0.0000	0.0000	0.58	0.0002	0.0005	
0.197	14.80	0.1960	0.00000069	14.91	0.038	0.0000	0.0110	0.54	0.0002	0.0005	
0.218	17.50	0.2174	0.00000002	17.52	0.047	0.0007	0.0002	11.81	0.0002	0.0005	
0.233	19.50	0.2332	0.00000002	19.48	0.054	0.0018	0.0003	29.56	0.0002	0.0005	
0.250	21.64	0.2502	0.00000000	21.64	0.063	0.0036	0.0000	57.41	0.0003	0.0006	
0.265	23.50	0.2649	0.00000002	23.52	0.070	0.0056	0.0003	89.05	0.0003	0.0006	
0.284	26.00	0.2847	0.00000014	25.95	0.081	0.0089	0.0023	142.48	0.0003	0.0007	
suma=	2.283	168.76	2.2821	0.00000175	168.81	0.476	0.0415	0.0279	662.12	0.0030	0.007
promedio	0.190	14.06	0.1902		14.07	0.040	0.0035	0.0023	55.18	0.0003	0.0006

* P: presión de referencia /MPa; L: lectura del transductor CD223 /unidades de área



Tabla A.5. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2) en el 1er intervalo de (0.0963 a 0.28439 MPa

Ecuación de la recta:	$L = 126.3P - 10.0^*$
$\sigma_{L/P}$ / unidades de área	0.05
σ_b / unidades de área MPa ⁻¹	0.2
σ_a / unidades de área	0.05
m	5
σ_{P_0} / MPa	0.0003
$t\sigma_{P_0}$ / MPa	± 0.0006
σ_P / MPa	0.0004
límites de confianza:	
$b \pm t \sigma_b$ /unidades de área MPa ⁻¹	126.3 ± 0.6
$a \pm t \sigma_a$ /unidades de área	-10.0 ± 0.1

* P: presión de referencia /MPa; L: lectura del transductor CD223 /unidades de área

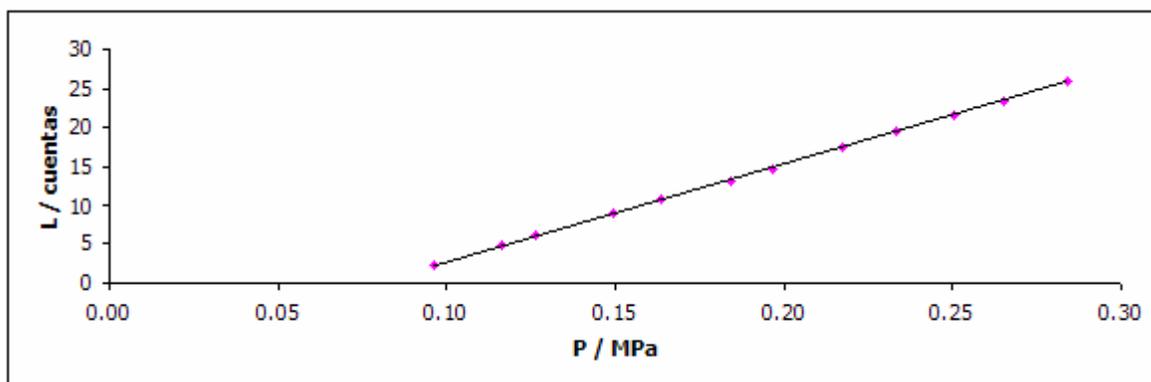


Figura A.2. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2)

$$L = 126.3P - 10.0$$

$$R^2 = 0.9999$$

Tabla A.6. Resultados experimentales del transductor CD23 (IP-2) para 2° intervalo de (0.288 a 0.489) MPa

P / MPa	L / unidades de área	$P_{i\text{calc}}$	$(P_i - P_{i\text{calc}})^2$	$L_{i\text{calc}}$	$P_i^2\text{calc}$	$(P_{i\text{calc}} - P_{i\text{prom}})^2$	$(L_i - L_{i\text{calc}})^2$	$(L_i - L_{i\text{prom}})^2$	σ_{P_0} / MPa	$t \sigma_{P_0}$ / MPa
0.284	26.00	0.285	0.0000001	25.96	0.081	0.007	0.00	112.83	0.0007	0.001
0.295	27.20	0.294	0.0000014	27.35	0.086	0.006	0.02	88.78	0.0006	0.001
0.318	30.40	0.319	0.0000008	30.28	0.102	0.002	0.01	38.72	0.0006	0.001
0.333	32.00	0.332	0.0000014	32.15	0.110	0.001	0.02	21.36	0.0005	0.001
0.352	34.60	0.352	0.0000003	34.53	0.124	0.000	0.01	4.09	0.0005	0.001



Tabla A.6. Continuación

P / MPa	L / unidades de área	P _{ic} calc	(P _i - P _{ic} calc) ²	L _i calc	P _i ² calc	(P _{ic} calc - P _i prom) ²	(L _i - L _{ic} calc) ²	(L _i - L _i prom) ²	σ _{Po} / MPa	t σ _{Po} / MPa	
0.381	38.40	0.382	0.0000010	38.28	0.146	0.000	0.02	3.16	0.0005	0.001	
0.422	43.50	0.423	0.0000002	43.44	0.179	0.003	0.00	47.30	0.0006	0.001	
0.446	46.50	0.446	0.0000001	46.47	0.199	0.006	0.00	97.57	0.0006	0.001	
0.483	51.00	0.482	0.0000008	51.11	0.232	0.013	0.01	206.72	0.0007	0.001	
suma=	3.315	329.60	3.315	0.0000061	329.57	1.260	0.039	0.10	620.54	0.0054	0.010
promedio	0.368	36.62	0.368	36.62	0.140	0.004	0.01	68.95	0.0006	0.001	

* P: presión de referencia /MPa; L: lectura del transductor CD223 /unidades de área

Tabla A.7. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2) en el 2° intervalo de (0.288 a 0.489) MPa

Ecuación de la recta:	$L = 127P - 10.1^*$
σ _{L/P} / unidades de área	0.1
σ _b / unidades de área MPa ⁻¹	0.6
σ _a / unidades de área	0.2
m	5
σ _{Po} / MPa	0.0006
tσ _{Po} / MPa	± 0.001
σ _P / MPa	0.0009
límites de confianza:	
b ± t σ _b /unidades de área MPa ⁻¹	127 ± 1
a ± t σ _a /unidades de área	-10.1 ± 0.4

* P: presión de referencia /MPa; L: lectura del transductor CD223 /unidades de área

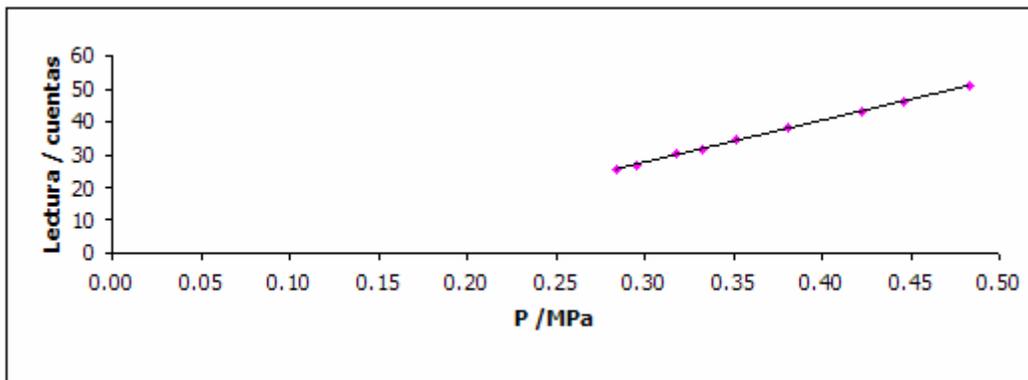


Figura A.3. Curva de calibración del transductor CD23 (IP-2)

$$L = 127P - 10.1$$

$$R^2 = 0.9998$$



A.1.4. Transductor de Presión Validyne CD223 (IP-3)

Se encuentra en la zona de inyección para las muestras de la fase líquida y fase vapor del cromatógrafo de gases. Este transductor se calibró en el intervalo de (0.0015 a 0.0781) MPa, con un manómetro de mercurio en forma de U como indicador de referencia.

Método experimental

Una rama del manómetro de mercurio se conecta al sistema de medición de presión y la otra a la atmósfera o una unidad de vacío, con un medidor que indique la lectura del vacío logrado, y en un extremo del mismo sistema de medición se coloca el transductor CD223 (IP-2), (figura A.4). El manómetro de mercurio debe de estar en posición perfectamente vertical, debido a que una desviación de un grado de la posición vertical causa un error de 0.1 mm en la medición de una columna de 760 mmHg. También es importante que el catetómetro esté vertical y estable. La altura de la columna de mercurio está dada por la diferencia de niveles del mercurio en ambas ramas, por lo que es necesario que en la lectura de las alturas de los meniscos de mercurio, el ojo del observador esté en un plano horizontal con la superficie de mercurio y así evitar errores de paralaje.

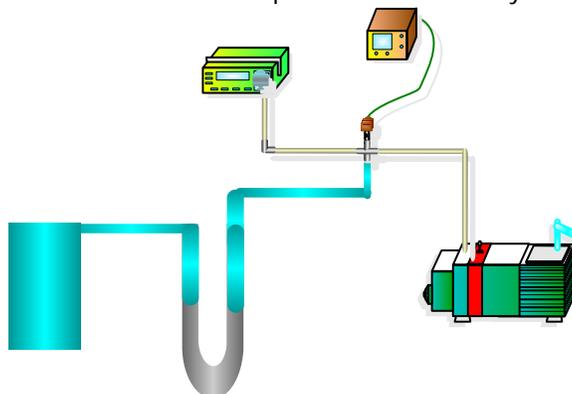


Figura A.4. Arreglo experimental para calibración del transductor de presión y el manómetro de mercurio en forma de U

La ecuación que relaciona la presión P con la altura de la columna del líquido es:

$$P = \rho(t)gh(t) \tag{A.9}$$

$\rho(t)$: densidad del líquido a la temperatura t (g/cm³)

$h(t)$: altura de la columna a la temperatura t (cm.)

Es decir, para conocer la presión real que reporta el manómetro de mercurio se toman en cuenta consideraciones dependiendo del lugar donde se mide, por medio de la ecuación (A.10):

$$P = \frac{\rho(20)gh'(t)[1 + (t'-20)]}{\rho(20)g_n[1 + \beta(t-20)]} + P_o \tag{A.10}$$



donde:

- La presión se expresa en cmHg, que es la presión ejercida en condiciones de aceleración de la gravedad por una columna de 1 cm. de altura de mercurio a 0°C, con una densidad de 13595.1 kg/m³.
- $g_n = 9.80665 \text{ m/s}^2$, valor estándar de la aceleración de la gravedad
- $g = 9.7795101 \text{ m/s}^2$, valor de la aceleración de la gravedad en el Laboratorio de Termodinámica.
- Si la altura de la columna se mide con una escala graduada para ser corregida a 20°C, entonces como resultado de la expansión térmica del material, la altura observada $h'(t)$ se relaciona a la altura real por medio de la relación,

$$h(t) = h'(t)[1 + \alpha(t'-20)] \quad (\text{A.11})$$

α = coeficiente de expansión lineal del material de la escala a la temperatura t' .

- La expresión que relaciona la variación de la densidad del mercurio con la temperatura y la presión, es dada en la Escala Práctica de Temperatura de 1968 (IPTS-68). Para presiones hasta cerca de 100 kPa la densidad del mercurio varía aproximadamente de una manera lineal con la presión. La medición de la presión hasta un poco mayor que la presión atmosférica, una relación entre la densidad y la temperatura, independiente de la presión es

$$\rho(t) = (20)[1 + \beta(t'-20)]^{-1} \quad (\text{A.12})$$

β = coeficiente de expansión volumétrica del mercurio

- El efecto de expansión de la escala, es pequeño en comparación con la que sufre el mercurio y normalmente es despreciable si la temperatura de la escala se considera igual a la del mercurio o sea $t=t'$.
- Los valores del coeficiente de expansión lineal y volumétrico son:
 $\alpha(\text{acero}) = 1.1 \times 10^{-5} \text{ C}$ y
 $\beta(\text{mercurio}) = 1.818 \times 10^{-4} \text{ C}$

- Densidad del mercurio a 20°C (IPTS-68) es

$$\rho_{Hg}^{20^\circ C} = 13.54587 \times 10^{-3} \text{ kgm}^{-3} \quad (\text{A.13})$$

- Como la altura observada del mercurio por medio de una escala ajustada para ser corregida a 20 ° C, y la bomba de vacío no se obtiene un vacío total, entonces existe una presión residual P_o .
- La incertidumbre es de $\pm 0.001 \text{ cmHg}$.

El intervalo en el que se calibró el transductor fue de (0.0015 a 0.0781) MPa. En la tabla A.8 se muestra los resultados experimentales, en la figura A.5 se puede observar cómo estos datos se comportan linealmente y por último la tabla A.9 muestra el análisis de error, donde se observa una incertidumbre de $\pm 0.0002 \text{ MPa}$ y una desviación estándar de 0.7 unidades de área.



APÉNDICE

Tabla A.8. Resultados experimentales para el transductor CD223 (IP-3) con un intervalo de (0.0015 a 0.0781) MPa.

P / MPa	L / unidades de área	P _{icalc}	(P _i - P _{icalc}) ²	L _{i calc}	P _i ² _{calc}	(P _{icalc} - P _{iprom}) ²	(L _i - L _{icalc}) ²	(L _i - L _{iprom}) ²	σ _{Po} / MPa	t σ _{Po} / MPa	
0.0015	0.08	0.0021	0.00000045	-1.57	0.000005	0.001188	2.72	7179.17	0.0001	0.0002	
0.0025	0.26	0.0022	0.00000005	0.82	0.000010	0.001182	0.32	7148.70	0.0001	0.0002	
0.0027	0.75	0.0024	0.00000009	1.48	0.000010	0.001169	0.54	7066.08	0.0001	0.0002	
0.0040	3.69	0.0036	0.00000012	4.54	0.000010	0.001089	0.72	6580.45	0.0001	0.0002	
0.0046	6.58	0.0048	0.00000007	5.96	0.000020	0.001012	0.38	6119.93	0.0001	0.0002	
0.0051	7.40	0.0051	0.00000000	7.27	0.000030	0.000991	0.02	5992.31	0.0001	0.0002	
0.0072	12.42	0.0071	0.00000000	12.40	0.000050	0.000867	0.00	5240.31	0.0001	0.0002	
0.0081	14.28	0.0079	0.00000002	14.66	0.000060	0.000823	0.14	4974.48	0.0001	0.0002	
0.0106	21.68	0.0109	0.00000011	20.87	0.000120	0.000659	0.66	3985.40	0.0001	0.0002	
0.0134	27.78	0.0134	0.00000000	27.70	0.000180	0.000538	0.01	3252.42	0.0001	0.0002	
0.0136	28.23	0.0136	0.00000000	28.19	0.000190	0.000530	0.00	3201.30	0.0001	0.0002	
0.0168	36.92	0.0171	0.00000014	36.01	0.000290	0.000379	0.83	2293.45	0.0001	0.0002	
0.0178	38.36	0.0177	0.00000001	38.57	0.000310	0.000357	0.04	2157.60	0.0001	0.0002	
0.0220	48.53	0.0218	0.00000001	48.73	0.000480	0.000218	0.04	1316.24	0.0001	0.0002	
0.0225	50.24	0.0225	0.00000000	50.17	0.000510	0.000198	0.00	1195.08	0.0001	0.0002	
0.0248	56.72	0.0252	0.00000013	55.83	0.000640	0.000131	0.79	789.05	0.0001	0.0002	
0.0255	57.69	0.0256	0.00000000	57.52	0.000660	0.000122	0.03	735.49	0.0001	0.0002	
0.0298	68.35	0.0299	0.00000002	68.00	0.000900	0.000045	0.12	270.93	0.0001	0.0002	
0.0305	69.59	0.0304	0.00000000	69.64	0.000930	0.000038	0.00	231.65	0.0001	0.0002	
0.0324	74.43	0.0324	0.00000000	74.51	0.001050	0.000018	0.01	107.74	0.0001	0.0002	
0.0347	80.38	0.0348	0.00000003	79.94	0.001210	0.000003	0.20	19.62	0.0001	0.0002	
0.0374	86.04	0.0371	0.00000005	86.60	0.001380	0.000000	0.31	1.51	0.0001	0.0002	
0.0385	89.73	0.0386	0.00000001	89.45	0.001490	0.000004	0.08	24.21	0.0001	0.0002	
0.0410	94.60	0.0406	0.00000011	95.42	0.001650	0.000016	0.67	95.84	0.0001	0.0002	
0.0433	100.87	0.0431	0.00000001	101.14	0.001860	0.000043	0.07	257.92	0.0001	0.0002	
0.0457	106.04	0.0452	0.00000017	107.06	0.002050	0.000075	1.05	450.71	0.0001	0.0002	
0.0481	111.97	0.0476	0.00000016	112.94	0.002270	0.000122	0.95	737.67	0.0001	0.0002	
0.0497	116.46	0.0495	0.00000005	116.98	0.002450	0.000166	0.27	1001.72	0.0001	0.0002	
0.0521	121.89	0.0517	0.00000016	122.89	0.002670	0.000227	1.00	1374.93	0.0001	0.0002	
0.0527	123.73	0.0524	0.00000004	124.22	0.002750	0.000251	0.24	1514.77	0.0001	0.0002	
0.0568	133.50	0.0564	0.00000015	134.46	0.003190	0.000392	0.93	2370.72	0.0001	0.0002	
0.0581	136.49	0.0576	0.00000016	137.49	0.003320	0.000442	1.00	2670.82	0.0001	0.0002	
0.0608	144.72	0.0610	0.00000005	144.19	0.003720	0.000594	0.28	3589.21	0.0001	0.0002	
0.0610	144.77	0.0610	0.00000000	144.61	0.003720	0.000595	0.03	3595.20	0.0001	0.0002	
0.0637	151.74	0.0638	0.00000003	151.36	0.004080	0.000741	0.15	4479.62	0.0001	0.0002	
0.0651	154.50	0.0649	0.00000002	154.82	0.004220	0.000803	0.10	4856.70	0.0001	0.0002	
0.0675	161.29	0.0677	0.00000005	160.74	0.004590	0.000967	0.31	5849.19	0.0001	0.0002	
0.0688	163.36	0.0685	0.00000003	163.81	0.004700	0.001021	0.21	6170.10	0.0001	0.0002	
0.0709	170.28	0.0714	0.00000022	169.12	0.005100	0.001208	1.34	7305.12	0.0001	0.0002	
0.0739	177.12	0.0741	0.00000008	176.43	0.005500	0.001409	0.48	8521.14	0.0001	0.0002	
0.0755	180.60	0.0756	0.00000001	180.42	0.005720	0.001518	0.03	9175.72	0.0001	0.0002	
0.0781	188.12	0.0786	0.00000029	186.81	0.006190	0.001766	1.73	10672.96	0.0001	0.0002	
suma=	1.5387	3562.18	1.5387	0.00000045	3562.18	0.080290	0.023917	18.80	144573.18	0.0058	0.0098
promedio	0.0366	84.81	0.0366	84.81	0.001910	0.000569	0.45	3442.22	0.0001	0.0002	

* P: presión de referencia /MPa; L: lectura del transductor CD223 /unidades de área



Tabla A.9. Curva de calibración del transductor CD223 (IP-3) en el intervalo de (0.0015 a 0.0781) MPa

Ecuación de la recta:	$L = 2459P - 5.3^*$
$\sigma_{L/P}$ / unidades de área	0.7
σ_b / unidades de área MPa ⁻¹	4
σ_a / unidades de área	0.3
m	5
σ_{P_0} / MPa	0.0001
$t\sigma_{P_0}$ / MPa	± 0.0002
σ_P / MPa	0.0003
límites de confianza:	
$b \pm t \sigma_b$ / unidades de área MPa ⁻¹	2459 ± 7
$a \pm t \sigma_a$ / unidades de área	-5.3 ± 0.3

* P: presión de referencia /MPa
L: lectura del transductor CD223 /unidades de área

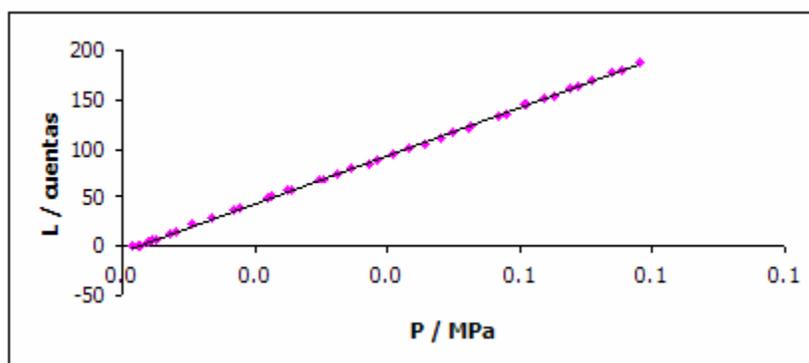


Figura A.5. Curva de calibración del transductor CD223 (IP-3)

$$L = 2459P - 5.3$$

$$R^2 = 0.9999$$

A.1.5. Detector de conductividad térmica (DCT) cromatográfico

El cromatógrafo es una herramienta básica para el análisis de la concentración de cada una de las fases, ya que con él se puede determinar la cantidad de sustancia que tiene cada una de ellas, con la ayuda del área de los picos cromatográficos. Es importante dejar bien definida las curvas de calibración ya que se podría perder información valiosa de ellas.



APÉNDICE

La parte del cromatógrafo que se calibra es el detector para cada una de las sustancias que se encuentran en el sistema a estudiar. En este trabajo se estudiaron nitrógeno, metano, pentano y octano.

Las condiciones a las que opera el cromatógrafo se muestran a continuación:

Condiciones de operación del cromatógrafo	
Temperatura del inyector	473 K
Temperatura del detector	523 K
Gas Acarreador	Helio
Flujo	20 cm ³ /minuto
Horno	313 K durante 2 minutos Incrementa 30 K/minuto hasta 433 K durante 5 minutos
Válvulas de inyección	433 K

El método para llevar a cabo la inyección al cromatógrafo de los compuestos a estudiar va a depender en que estado se encuentran, a temperatura ambiente, aproximadamente a 293.15 K.

A.1.5.1. Detector cromatográfico para gases

Para los compuestos en estado gaseoso, el procedimiento es el siguiente:

1. Se alimenta la celda de equilibrio con el gas a estudiar.
2. Se toma la cantidad necesaria de gas, cabe mencionar que con ayuda del transductor de presión CD223.
3. Se inyecta al cromatógrafo con ayuda de la válvula de inyección de gases (válvula 1)
4. Se toma lectura del transductor CD223 (IP-3)
5. Se utiliza la ecuación de gases ideales, u otra ecuación de estado para conocer la cantidad de sustancia que se inyecta al cromatógrafo (CG-1), ya que se conoce el volumen de la válvula de inyección (válvula 1, figura 2.2) es de $(250.00 \pm 0.05) \mu\text{L}$, la temperatura de la válvula de $(433.150 \pm 0.005) \text{ K}$ y se controla la presión. En este trabajo se utilizó la ecuación de gases ideales ya que el intervalo en que se lleva a cabo la curva de calibración es dentro del intervalo de gases ideales ya que se trabajó en un intervalo de $(0.0017 \text{ a } 0.0803) \text{ MPa} \pm 0.0002 \text{ MPa}$.
6. El cromatógrafo reporta el área del pico que representa la sustancia a estudiar, el cual se encuentra en el tiempo de retención correspondiente.
7. Cada punto se inyectó cinco veces para comprobar la repetibilidad experimental.
8. Se realiza el análisis de errores.

A continuación se expresan los resultados para cada uno gases que se estudian en este trabajo.



APÉNDICE

A.1.5.1.1. DCT para nitrógeno

La señal del nitrógeno en el cromatograma aparece en el tiempo de retención de 1.4 minutos (ver figura A.6). En la tabla A.10 se pueden observar los resultados experimentales en un intervalo de (0.1077 a 5.5590) μmol con los que se trabajó para hacer el ajuste el cual se tiene en la tabla A.11 donde se obtiene una desviación estándar de 187 unidades de área de área y una incertidumbre de $\pm 0.01 \mu\text{mol}$ de N_2 . En la figura A.7 se observa que los resultados experimentales tiene un comportamiento lineal, donde se corrobora con $r = 0.9996$.

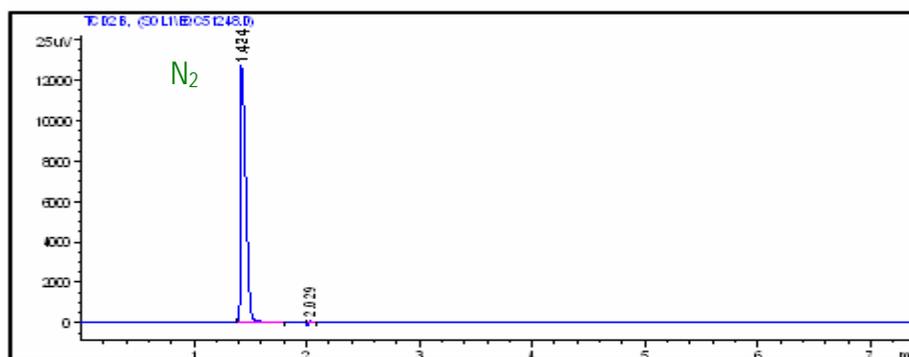


Figura A.6. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el nitrógeno

Tabla A.10. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para N_2 en el intervalo de (0.1077 a 5.5590) μmol

$n / \mu\text{mol}$	Área (unidades de área)	n_{calc}	$(n_i - n_{\text{calc}})^2$	$A_{i \text{ calc}}$	$n_i^2_{\text{calc}}$	$(n_{\text{calc}} - n_{\text{prom}})^2$	$(A_i - A_{\text{calc}})^2$	$(A_i - A_{\text{prom}})^2$	$\sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	$t \sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	
0.1077	2275	0.1416	0.00115	1731	0.0201	2.7853	296206	721791753	0.006	0.01	
0.2561	4018	0.2501	0.00004	4114	0.0626	2.4349	9226	631168963	0.006	0.01	
0.2652	4369	0.2720	0.00005	4260	0.0740	2.3672	11959	613645657	0.006	0.01	
0.3353	5518	0.3435	0.00007	5386	0.1180	2.1522	17292	558056933	0.006	0.01	
0.4314	6874	0.4279	0.00001	6929	0.1831	1.9117	3105	495836865	0.006	0.01	
0.5574	9150	0.5696	0.00015	8954	0.3245	1.5399	38414	399634898	0.006	0.01	
0.6326	10406	0.6478	0.00023	10162	0.4197	1.3519	59551	350993917	0.006	0.01	
0.8150	13055	0.8128	0.00001	13092	0.6606	0.9956	1299	258741699	0.006	0.01	
0.8877	14443	0.8992	0.00013	14260	0.8085	0.8306	33674	216023790	0.006	0.01	
0.9643	15398	0.9586	0.00003	15490	0.9189	0.7258	8477	188861357	0.006	0.01	
1.0834	17316	1.0780	0.00003	17403	1.1621	0.5366	7537	139828430	0.006	0.01	
1.1369	18201	1.1331	0.00001	18262	1.2839	0.4589	3761	119684814	0.006	0.01	
2.1912	35237	2.1937	0.00001	35197	4.8123	0.1468	1625	37164476	0.006	0.01	
3.0751	49467	3.0795	0.00002	49395	9.4835	1.6103	5115	413128934	0.006	0.01	
4.0187	64719	4.0291	0.00011	64552	16.2334	4.9218	27843	1265794042	0.007	0.01	
4.9326	79140	4.9269	0.00003	79233	24.2739	9.7113	8616	2499907742	0.007	0.01	
5.3402	85810	5.3421	0.00000	85779	28.5380	12.4718	960	3211386601	0.008	0.01	
5.5590	89141	5.5495	0.00009	89293	30.7967	13.9796	23185	3600034249	0.008	0.01	
suma=	32.590	524537	32.6550	0.00217	523492	120.1736	60.9323	557845	15721685122	0.116	0.20
Promedio	1.811	29141	1.8142		29083	6.6763	3.3851	30991	873426951	0.006	0.01



n: cantidad de sustancia; A: señal cromatográfica / unidades de área

Tabla A.11. Curva de calibración del DCT para N₂ en el intervalo de (0.1077 a 5.5590) μmol

Ecuación de la recta:	$A = 16063n^*$
$\sigma_{A/n}$ / unidades de área	± 187
σ_b / unidades de área μmol ⁻¹	24
σ_a / unidades de área	62
σ_{no} / μmol	0.006
$t\sigma_{no}$ / μmol	± 0.01
σ_n / μmol	0.01
límites de confianza:	
$b \pm t \sigma_b$ / unidades de área μmol ⁻¹	16063 ± 42
$a \pm t \sigma_a$ / unidades de área	0 ± 108

* n: cantidad de sustancia / μmol
A: señal cromatográfica / unidades de área

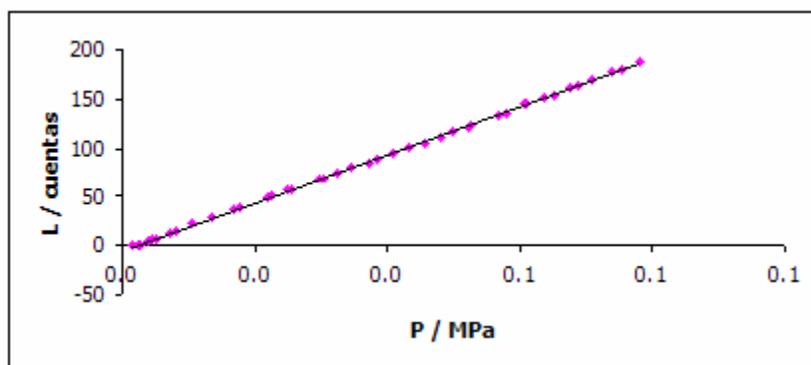


Figura A.7. Curva de calibración del nitrógeno en el intervalo de (0.1077 a 5.5590) μmol

$$A = 16063n$$

$$R^2 = 0.9996$$

Como se mencionó anteriormente se tiene una incertidumbre alta, debido a que se encuentra en la segunda cifra decimal, tratando de disminuir el error experimental se llevo a cabo el acotamiento de intervalos más pequeños que se observan en las tablas A.12, A.14 y A.16. El primer intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol, el segundo intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol, y el tercer intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol, respectivamente. Se observa una desviación estándar de 269 unidades de área y un incertidumbre de ± 0.004 μmol para el primer intervalo (ver tabla A.13); el segundo intervalo presenta una desviación estándar de 98 unidades de área y una incertidumbre de ± 0.004 μmol (tabla A.15); y el tercer intervalo cuenta con una desviación estándar de 108 unidades de área y una incertidumbre de ± 0.006 μmol (tabla A.17). Así como de la figura A.8 a la A.10 se



APÉNDICE

puede observar el comportamiento lineal de unidades de área de área contra cantidad de sustancia. Aquí se puede observar que el dividir los intervalos, obtenemos más pequeñas las incertidumbres, lo que afecta hasta la tercera cifra significativa después del punto.

Tabla A.12. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para N₂ en el 1^{er} intervalo de (0.1077 a 0.5569) μmol

n / μmol	Área (unidades de área)	n _{calc}	(n _i - n _{calc}) ²	A _{i calc}	n _i ^{2 calc}	(n _{ical} - n _{iprom}) ²	(A _i - A _{ical}) ²	(A _i -A _{iprom}) ²	σ _{no} / μmol	t σ _{no} / μmol	
0.1077	2275	0.1185	0.0001	2111	0.0140	0.0488	26823	11304877	0.004	0.008	
0.2652	4369	0.2561	0.0001	4507	0.0656	0.0069	19149	1607729	0.001	0.001	
0.3353	5518	0.3316	0.0000	5575	0.1099	0.0001	3262	14237	0.002	0.003	
0.4314	6874	0.4206	0.0001	7037	0.1769	0.0066	26686	1528969	0.001	0.001	
0.5574	9150	0.5702	0.0002	8955	0.3252	0.0533	37877	12341445	0.004	0.009	
suma=	1.6971	28185	1.6970	0.0005	28186	0.6917	0.1157	113797	26797258	0.011	0.022
Promedio	0.3394	5637	0.3394		5637	0.1383	0.0231	22759	5359452	0.002	0.004

n: cantidad de sustancia; A: área

Tabla A.13. Curva de calibración del DCT para N₂ en el 1^{er} intervalo de (0.1077 a 0.5569) μmol

Ecuación de la recta:	$A = 15220n + 471$
σ _{A/n} / unidades de área	269
σ _b / unidades de área μmol ⁻¹	496
σ _a / unidades de área	168
σ _{no} / μmol	0.002
tσ _{no} / μmol	± 0.004
σ _n / μmol	0.01
límites de confianza:	
b ± t σ _b / unidades de área	
μmol ⁻¹	15220 ± 1002
a ± t σ _a / unidades de área	471 ± 340

* n: cantidad de sustancia / μmol

A: señal cromatográfica / unidades de área

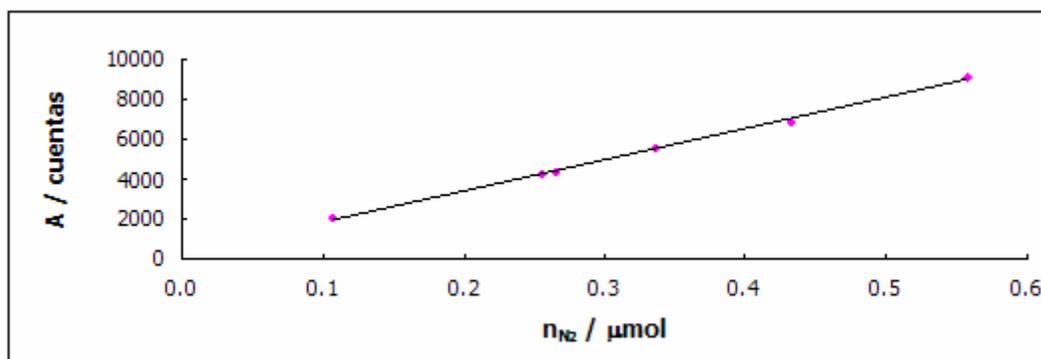


Figura A.8. Curva de calibración del nitrógeno en el 1^{er} intervalo de (0.1077 a 0.5574) μmol



APÉNDICE

$$A = 15220n + 471$$

$$R^2 = 0.9927$$

Tabla A.14. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para N₂ en el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol

	n / μmol	Área (unidades de área)	n _{icalc}	(n _i - n _{icalc}) ²	A _{i calc}	n _i ² calc	(n _{icalc} - n _{iprom}) ²	(A _i - A _{icalc}) ²	(A _i -A _{iprom}) ²	σ _{no} / μmol	t σ _{no} / μmol
	0.5574	9150	0.5558	0.000003	9176	0.3089	0.0976	682	23480319	0.003	0.006
	0.6326	10406	0.6367	0.000017	10343	0.4054	0.0536	4043	12885306	0.003	0.005
	0.8150	13055	0.8076	0.000055	13171	0.6522	0.0037	13330	884031	0.002	0.003
	0.8877	14443	0.8970	0.000087	14299	0.8047	0.0008	20845	200232	0.002	0.003
	0.9643	15398	0.9586	0.000033	15487	0.9190	0.0082	7877	1967110	0.002	0.004
	1.0834	17316	1.0823	0.000001	17334	1.1713	0.0458	308	11024483	0.002	0.003
	1.1369	18201	1.1393	0.000006	18163	1.2981	0.0735	1413	17683416	0.003	0.006
suma=	6.077	97970	6.0773	0.000202	97972	5.5595	0.2832	48497	68124897	0.016	0.030
Promedio	0.868	13996	0.8682		13996	0.7942	0.0405	6928	9732128	0.002	0.004

n: cantidad de sustancia; A: señal cromatográfica / unidades de área

Tabla A.15. Curva de calibración del DCT para N₂ en el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol

Ecuación de la recta:	$A = 15509n + 531$
σ _{A/n} / unidades de área	98
σ _b / unidades de área	
μmol ⁻¹	185
σ _a / unidades de área	165
σ _{no} / μmol	0.002
tσ _{no} / μmol	± 0.004
σ _n / μmol	0.006
límites de confianza:	
b ± t σ _b / unidades de	
área μmol ⁻¹	15509 ± 350
a ± t σ _a / unidades de	
área	531 ± 312

* n: cantidad de sustancia / μmol
A: señal cromatográfica / unidades de área

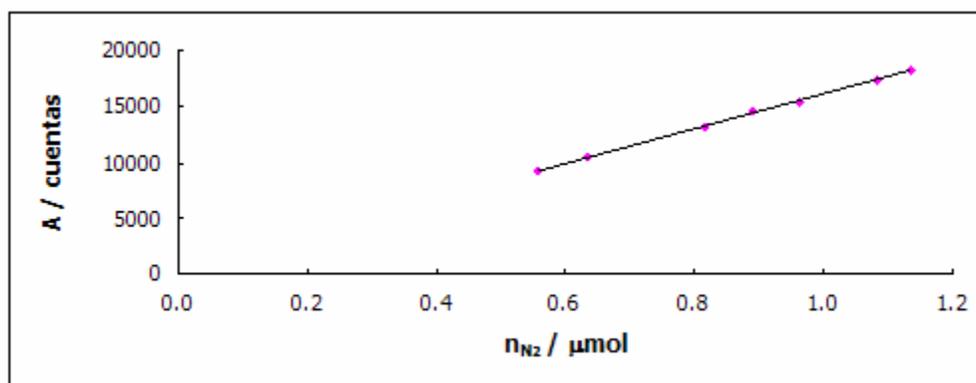


Figura A.9. Curva de calibración del nitrógeno en el 2º intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol
 $A = 15509n + 531$

$$R^2 = 0.9993$$

Tabla A.16. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para N_2 en el 3er intervalo de (0.5574 a 1.1369) μmol

n / μmol	Área (unidades de área)	$n_{\text{ic}} \text{calc}$	$(n_i - n_{\text{ic}} \text{calc})^2$	$A_{i \text{ calc}}$	$n_{i^2} \text{calc}$	$(n_{\text{ic}} \text{calc} - n_{\text{iprom}})^2$	$(A_{i \text{ calc}} - A_{\text{ic}})^2$	$(A_{i \text{ calc}} - A_{\text{iprom}})^2$	$\sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	$t \sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	
1.1369	18201	1.1307	0.000038	18300	1.2785	9.3354	9862	2406043658	0.006	0.011	
2.1912	35237	2.1922	0.000001	35220	4.8059	3.9755	292	1024967652	0.005	0.009	
3.0751	49467	3.0789	0.000014	49406	9.4794	1.2260	3681	316335037	0.003	0.005	
4.0187	64719	4.0292	0.000111	64550	16.2347	0.0246	28638	6418034	0.002	0.004	
4.9326	79140	4.9278	0.000023	79218	24.2831	0.5501	6031	141317269	0.003	0.006	
5.3402	85810	5.3434	0.000010	85758	28.5519	1.3393	2688	344388749	0.003	0.005	
5.5590	89141	5.5510	0.000064	89270	30.8131	1.8628	16470	479124031	0.003	0.006	
suma=	25.1167	403514	25.1225	0.000261	403421	114.1681	8.9783	57802	2312550773	0.018	0.035
Promedio	4.1861	67252	4.1871	67237	19.0280	1.4964	9634	385425129	0.003	0.006	

n: cantidad de sustancia; A: señal cromatográfica / unidades de área

Tabla A.17. Curva de calibración del DCT para Nitrógeno en el 3er intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol

Ecuación de la recta:	$A = 16049n + 54$
$\sigma_{A/n}$ / unidades de área	108
σ_b / unidades de área μmol^{-1}	36
σ_a / unidades de área	145
σ_{no} / μmol	0.003
$t \sigma_{\text{no}}$ / μmol	± 0.006
σ_n / μmol	0.007
límites de confianza:	
$b \pm t \sigma_b$ / unidades de área μmol^{-1}	1649 ± 68
$a \pm t \sigma_a$ / unidades de área	54 ± 274

* n: cantidad de sustancia / μmol
 A: señal cromatográfica / unidades de área

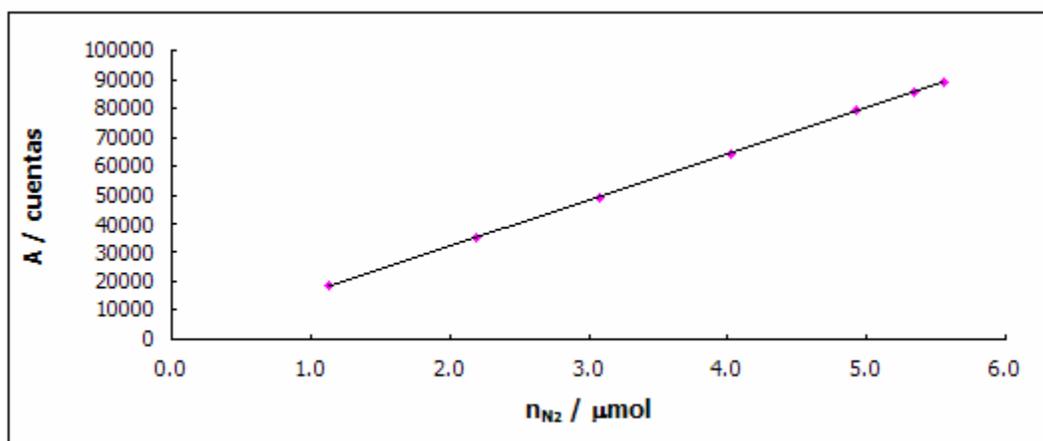


Figura A.10. Curva de calibración del nitrógeno en el 3^{er} intervalo de (1.1369 a 5.5590) μmol

$$A = 16049n + 54$$

$$R^2 = 0.99998$$

A.1.5.1.2. DCT para metano

La señal del metano en el cromatograma sale en el tiempo de retención 1.8 minutos (ver figura A.11). En la tabla A.18 se observan los resultados experimentales con que se realizó la curva de calibración (figura A.12), obteniendo una desviación estándar de 31 unidades de área y una incertidumbre de $\pm 0.01 \mu\text{mol}$. (ver tabla A.19).

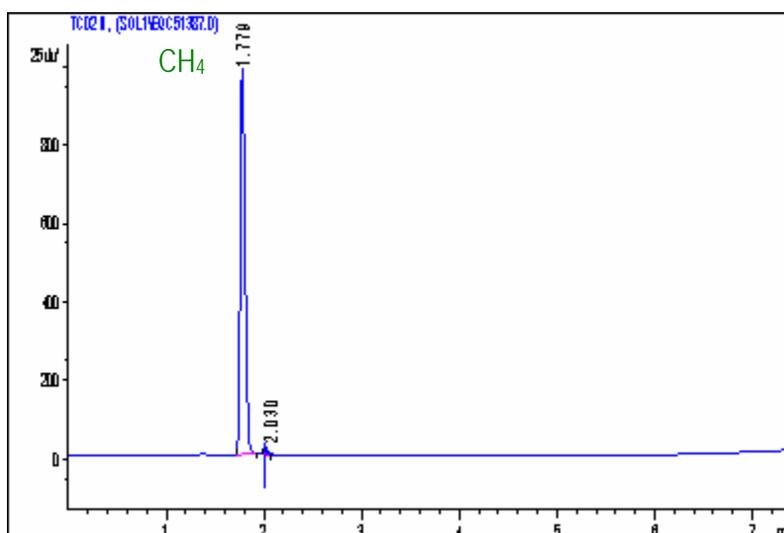


Figura A.11. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el metano



APÉNDICE

Tabla A.18. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para CH₄ en el intervalo de (0.1417 a 5.5678) μmol

n / μmol	Área (unidades de área)	n _{calc}	(n _i - n _{calc}) ²	A _{i calc}	n _i ² _{calc}	(n _{calc} -n _{iprom}) ²	(A _i -A _{ical}) ²	(A _i -A _{iprom}) ²	σ _{no} / μmol	t σ _{no} / μmol	
0.1417	765	0.1390	0.000008	781	0.019	2.277	255	69271824	0.006	0.01	
0.1437	815	0.1480	0.000018	792	0.022	2.250	529	68442637	0.006	0.01	
0.2854	1602	0.2910	0.000028	1573	0.085	1.841	841	56040196	0.006	0.01	
0.2764	1557	0.2830	0.000037	1523	0.080	1.863	1156	56715961	0.006	0.01	
0.3115	1673	0.3040	0.000062	1717	0.092	1.806	1936	54982225	0.006	0.01	
0.3186	1769	0.3210	0.000006	1756	0.103	1.761	169	53567761	0.006	0.01	
0.3909	2210	0.4010	0.000102	2154	0.161	1.555	3136	47306884	0.006	0.01	
0.4803	2660	0.4830	0.000006	2647	0.233	1.357	169	41319184	0.006	0.01	
0.5838	3226	0.5850	0.000003	3217	0.342	1.130	81	34363044	0.006	0.01	
0.5798	3207	0.5820	0.000004	3195	0.339	1.136	144	34586161	0.006	0.01	
0.6522	3608	0.6550	0.000006	3594	0.429	0.986	196	30030400	0.006	0.01	
0.6572	3591	0.6520	0.000031	3622	0.425	0.992	961	30217009	0.006	0.01	
0.7778	4283	0.7770	0.000000	4286	0.604	0.759	9	23088025	0.006	0.01	
0.7808	4294	0.7790	0.000003	4303	0.607	0.755	81	22982436	0.006	0.01	
0.8823	4885	0.8860	0.000017	4862	0.785	0.581	529	17665209	0.006	0.01	
0.8833	4901	0.8890	0.000036	4868	0.790	0.576	1089	17530969	0.006	0.01	
1.0079	5601	1.0160	0.000071	5555	1.032	0.399	2116	12159169	0.006	0.01	
1.0149	5594	1.0150	0.000000	5593	1.030	0.401	1	12208036	0.006	0.01	
1.0862	5981	1.0850	0.000001	5986	1.177	0.317	25	9653449	0.006	0.01	
1.1787	6468	1.1740	0.000028	6496	1.378	0.225	784	6864400	0.006	0.01	
2.0599	11329	2.0560	0.000018	11352	4.227	0.166	529	5022081	0.006	0.01	
2.0730	11470	2.0810	0.000069	11424	4.331	0.187	2116	5673924	0.006	0.01	
2.0649	11437	2.0750	0.000106	11380	4.306	0.182	3249	5517801	0.006	0.01	
3.0356	16758	3.0410	0.000023	16729	9.248	1.940	841	58828900	0.006	0.01	
3.0306	16669	3.0250	0.000040	16702	9.151	1.896	1089	57471561	0.006	0.01	
3.9611	21833	3.9620	0.000000	21830	15.697	5.355	9	162435025	0.006	0.01	
4.9197	27079	4.9140	0.000041	27112	24.147	10.667	1089	323676081	0.006	0.01	
4.9116	27104	4.9180	0.000038	27068	24.187	10.693	1296	324576256	0.006	0.01	
5.3749	29575	5.3670	0.000072	29621	28.805	13.831	2116	419717169	0.006	0.01	
5.5678	30689	5.5690	0.000000	30684	31.014	15.374	25	466603201	0.006	0.01	
suma=	49.4347	272633	49.4730	0.000874	272422	164.846	83.258	26566	2528516978	0.180	0.30
Promedio	1.6478	9088	1.6490	9081	5.495	2.775	886	84283899	0.006	0.01	

n: cantidad de sustancia; A: señal cromatográfica / unidades de área

Tabla A.19. Curva de calibración del DCT para CH₄ en el intervalo de (0.1417 a 5.5678) μmol

Ecuación de la recta:	A = 5511n
σ _{A/n} / unidades de área	31
σ _b / unidades de área μmol ⁻¹	3
σ _a / unidades de área	8
σ _{no} / μmol	0.006
tσ _{no} / μmol	± 0.01
σ _n / μmol	0.006
límites de confianza:	
b ± t σ _b / unidades de área μmol ⁻¹	5511 ± 6
a ± t σ _a / unidades de área	0 ± 14

* n: cantidad de sustancia / μmol; A: señal cromatográfica / unidades de área

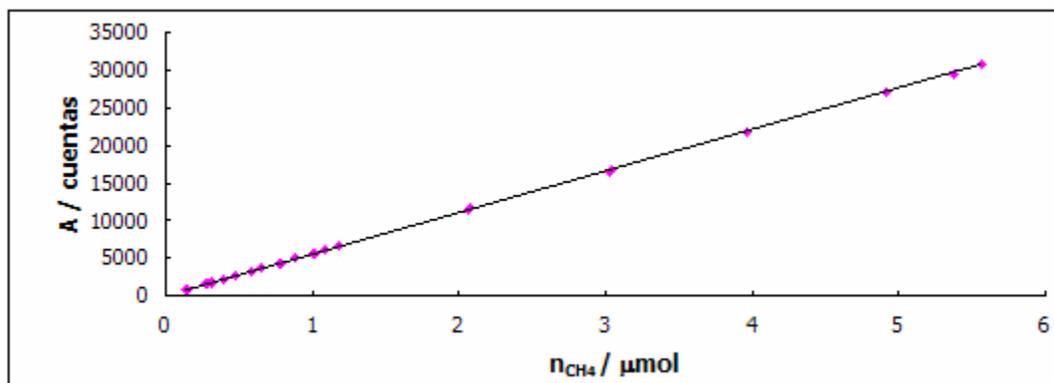


Figura A.12. Curva de calibración del metano en el intervalo de (0.1417 a 5.5678) μmol

$$A = 5511n$$

$$R^2 = 1$$

Debido a que se obtuvo una incertidumbre en la segunda cifra significativa después del punto, se acotó el intervalo en dos para así disminuir la incertidumbre. Obteniendo una desviación estándar de 21 unidades de área, y una incertidumbre de $\pm 0.007 \mu\text{mol}$ (ver tabla A.21), para el primer conjunto de datos con un intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol (tabla A.20), cuyos datos se comportan linealmente (figura A.13); y para el segundo conjunto de datos con un intervalo de (0.8823 a 5678) μmol (tabla A.22) se obtuvo una desviación estándar de 25 unidades de área y una incertidumbre de $\pm 0.009 \mu\text{mol}$ (tabla A.23.) cuyos datos tienen un comportamiento lineal (ver figura A.14). De aquí se puede partir que la incertidumbre disminuye hasta un orden de magnitud, lo que nos ayuda a tener menor incertidumbre experimental en los resultados.

Tabla A.20. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para CH_4 en el 1^{er} intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol

$n / \mu\text{mol}$	Área (unidades de área)	n_{calc}	$(n_i - n_{\text{calc}})^2$	$A_{i \text{ calc}}$	$n_i^2_{\text{calc}}$	$(n_{\text{calc}} - n_{\text{prom}})^2$	$(A_i - A_{\text{calc}})^2$	$(A_i - A_{\text{prom}})^2$	$\sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	$t \sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	
0.1417	765	0.1390	0.00001	782	0.0190	0.1340	288	4096453	0.004	0.007	
0.1437	815	0.1480	0.00002	793	0.0220	0.1270	484	3896702	0.004	0.007	
0.2854	1602	0.2900	0.00003	1576	0.0840	0.0460	676	1408969	0.004	0.007	
0.2764	1557	0.2820	0.00004	1526	0.0800	0.0500	961	1517824	0.004	0.007	
0.3186	1769	0.3200	0.00000	1759	0.1020	0.0340	100	1040400	0.004	0.007	
0.4803	2660	0.4820	0.00000	2652	0.2320	0.0010	64	16641	0.004	0.007	
0.5838	3226	0.5840	0.00000	3223	0.3410	0.0060	9	190969	0.004	0.007	
0.5798	3207	0.5810	0.00000	3201	0.3380	0.0060	36	174724	0.004	0.007	
0.6522	3608	0.6540	0.00000	3601	0.4280	0.0220	49	670761	0.004	0.007	
0.6572	3591	0.6500	0.00005	3628	0.4230	0.0210	1369	643204	0.004	0.007	
0.7778	4283	0.7760	0.00000	4294	0.6020	0.0740	121	2232036	0.004	0.007	
0.7808	4294	0.7780	0.00001	4311	0.6050	0.0750	289	2265025	0.004	0.007	
0.8823	4885	0.8850	0.00001	4871	0.7830	0.1450	196	4393216	0.004	0.007	
suma=	6.5600	36262	6.5690	0.00017	36217	4.0590	0.7410	4642	22546924	0.052	0.091
Promedio	0.5046	2789	0.5050		2786	0.3120	0.0570	357	1734379	0.004	0.007

n: cantidad de sustancia; A: señal cromatográfica / unidades de área



Tabla A.21. Curva de calibración del DCT para CH₄ en el 1º intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol

Ecuación de la recta:	$A = 5521n$
$\sigma_{A/n}$ / unidades de área	21
σ_b / unidades de área μmol^{-1}	24
σ_a / unidades de área	13
σ_{n_0} / μmol	0.004
$t\sigma_{n_0}$ / μmol	± 0.007
σ_n / μmol	0.004
límites de confianza:	
$b \pm t \sigma_b$ / unidades de área μmol^{-1}	5521 ± 43
$a \pm t \sigma_a$ / unidades de área	0 ± 24

* n: cantidad de sustancia / μmol
 A: señal cromatográfica / unidades de área

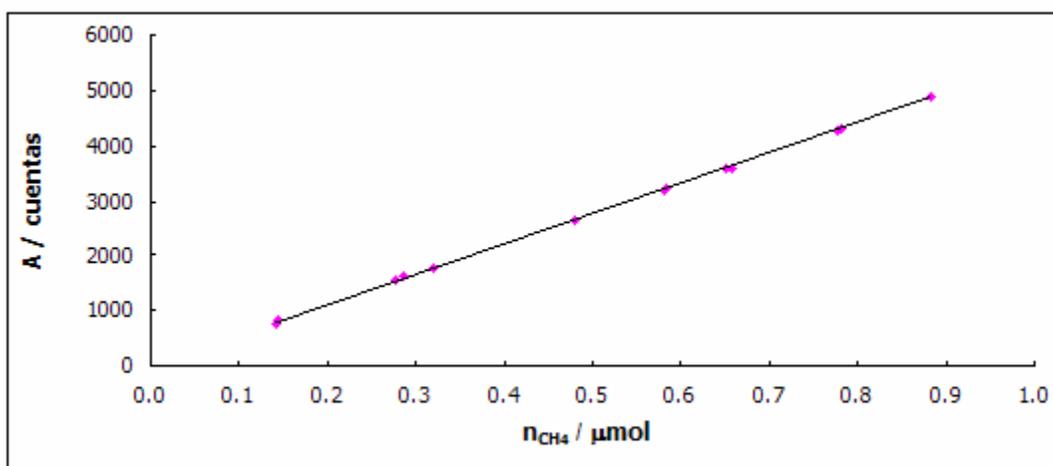


Figura A.13. Curva de calibración del metano en el 1er intervalo de (0.1417 a 0.8823) μmol

$$A = 5521n$$

$$R^2 = 0.9998$$



APÉNDICE

Tabla A.22. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para CH₄ en el 2º intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol

n / μmol	Área (unidades de área)	n _{icalc}	(n _i - n _{icalc}) ²	A _{i calc}	n _i ² _{calc}	(n _{icalc} - n _{iprom}) ²	(A _i - A _{icalc}) ²	(A _i - A _{iprom}) ²	σ _{no} / μmol	t σ _{no} / μmol	
0.8823	4885	0.8830	0.00000	4879	0.7800	3.430	36	103836100	0.005	0.009	
0.8833	4901	0.8860	0.00001	4885	0.7850	3.419	256	103510276	0.005	0.009	
1.0079	5601	1.0130	0.00003	5570	1.0260	2.965	961	89756676	0.005	0.009	
1.0149	5594	1.0120	0.00001	5609	1.0240	2.969	225	89889361	0.005	0.009	
1.0862	5981	1.0830	0.00001	6001	1.1730	2.729	400	82700836	0.005	0.009	
2.0599	11329	2.0550	0.00003	11358	4.2230	0.462	841	14032516	0.005	0.009	
3.0356	16758	3.0410	0.00003	16727	9.2480	0.094	961	2832489	0.005	0.009	
3.0306	16669	3.0250	0.00004	16699	9.1510	0.084	900	2540836	0.005	0.009	
3.9611	21833	3.9640	0.00001	21819	15.7130	1.510	196	45670564	0.005	0.009	
4.9197	27079	4.9170	0.00001	27093	24.1770	4.761	196	144096016	0.005	0.009	
5.3749	29575	5.3710	0.00002	29597	28.8480	6.948	484	210250000	0.005	0.009	
5.5678	30689	5.5730	0.00003	30659	31.0580	8.054	900	243796996	0.005	0.009	
suma=	32.8240	180894	32.8230	0.00023	180896	127.2060	37.425	6356	1132912666	0.060	0.108
Promedio	2.7350	15075	2.7350	15075	10.6010	3.119	530	94409389	0.005	0.009	

n: cantidad de sustancia; A: señal cromatográfica / unidades de área

Tabla A.23. Curva de calibración del DCT para CH₄ en el 2º intervalo de (0.8823 a 5.5678) μmol

Ecuación de la recta:	$A = 5502n + 25$
σ _{A/n} / unidades de área	25
σ _b / unidades de área μmol ⁻¹	4
σ _a / unidades de área	14
σ _{no} / μmol	0.005
tσ _{no} / μmol	± 0.009
σ _n / μmol	0.005
límites de confianza:	
b ± t σ _b / unidades de área μmol ⁻¹	5502 ± 8
a ± t σ _a / unidades de área	25 ± 25

* n: cantidad de sustancia / μmol
A: señal cromatográfica / unidades de área

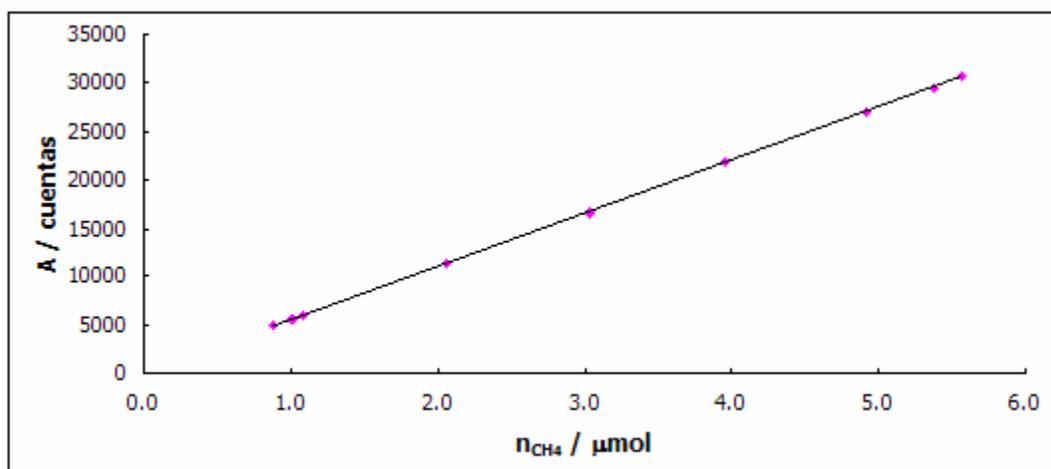


Figura A.14. Curva de calibración del metano en el 2º intervalo de (0.882 a 5.568) μmol

$$A = 5502n + 25$$

$$R^2 = 1.0000$$

A.1.5.2. Detector de conductividad térmica (DCT) cromatográfico para líquidos

Para los compuestos en estado líquido, el procedimiento es el siguiente.

1. Se inyecta el volumen necesario de la sustancia en estudio al cromatógrafo por medio de una jeringa cromatográfica Hewlett Packard de 0.1 μL .
2. Se obtiene la cantidad de masa con ayuda de la densidad del líquido a la temperatura deseada.
3. El cromatógrafo reporta el área del pico que representa la sustancia a estudiar, el cual se encuentra en el tiempo de retención correspondiente.
4. Cada punto se inyectó cinco veces para comprobar la reproducibilidad experimental.
5. Se hace el análisis de errores.

A.1.5.2.1. DCT para pentano

La señal del pentano en el cromatograma (figura A.15) se observa en el tiempo de retención de 2.4 minutos. En la tabla A.24 se observa los resultados experimentales, de los cuales se obtuvo una desviación estándar de 97 unidades de área y una incertidumbre de $\pm 0.01 \mu\text{mol}$ (tabla A.25). En la figura A.16 se puede observar que estos datos tienen un comportamiento lineal.

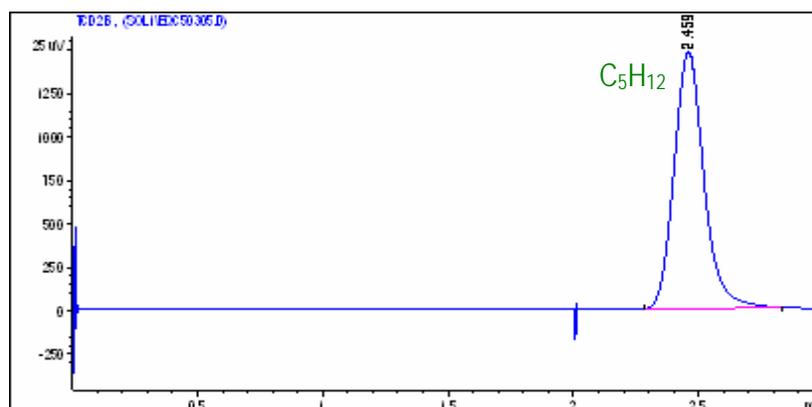


Figura A.15. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el pentano

Tabla A.24. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C_5H_{12} en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol

n / μmol	Área (unidades de área)	n_{calc}	$(n_i - n_{\text{calc}})^2$	$A_{i \text{ calc}}$	$n_i^2_{\text{calc}}$	$(n_{\text{calc}} - n_{\text{iprom}})^2$	$(A_i - A_{i \text{ calc}})^2$	$(A_i - A_{\text{iprom}})^2$	$\sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	$t \sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	
0.09	857	0.08	0.0001	1017	0.01	0.12	25600	16206019	0.007	0.01	
0.17	1941	0.17	0.0000	1922	0.03	0.07	361	8653422	0.006	0.01	
0.26	2959	0.26	0.0000	2939	0.07	0.03	413	3699224	0.005	0.01	
0.35	3985	0.35	0.0000	3956	0.12	0.01	822	806410	0.005	0.01	
0.43	4893	0.43	0.0000	4860	0.18	0.00	1089	107	0.005	0.01	
0.52	5744	0.51	0.0001	5878	0.26	0.01	17956	741889	0.005	0.01	
0.61	6801	0.60	0.0001	6895	0.36	0.03	8773	3681269	0.005	0.01	
0.69	7874	0.70	0.0001	7799	0.49	0.07	5575	8946061	0.006	0.01	
0.78	8890	0.79	0.0001	8816	0.62	0.13	5476	16058694	0.007	0.01	
suma=	3.90	43944	3.89	0.0005	44082	2.14	0.46	66065	58793095	0.050	0.10
Promedio	0.43	4883	0.43	4898	0.24	0.05	7341	6532566	0.006	0.01	

n: cantidad de sustancia; A: señal cromatográfica / unidades de área

Tabla A.25. Curva de calibración del DCT para C_5H_{12} en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol

Ecuación de la recta:	$A = 11303n$
$\sigma_{A/n}$ / unidades de área	97
σ_b / unidades de área μmol^{-1}	143
σ_a / unidades de área	70
σ_{no} / μmol	0.006
$t\sigma_{\text{no}}$ / μmol	± 0.01
σ_n / μmol	0.009
límites de confianza:	
$b \pm t \sigma_b$ / unidades de área μmol^{-1}	11303 ± 277
$a \pm t \sigma_a$ / unidades de área	0 ± 135

* n: cantidad de sustancia / μmol
A: señal cromatográfica / unidades de área



APÉNDICE

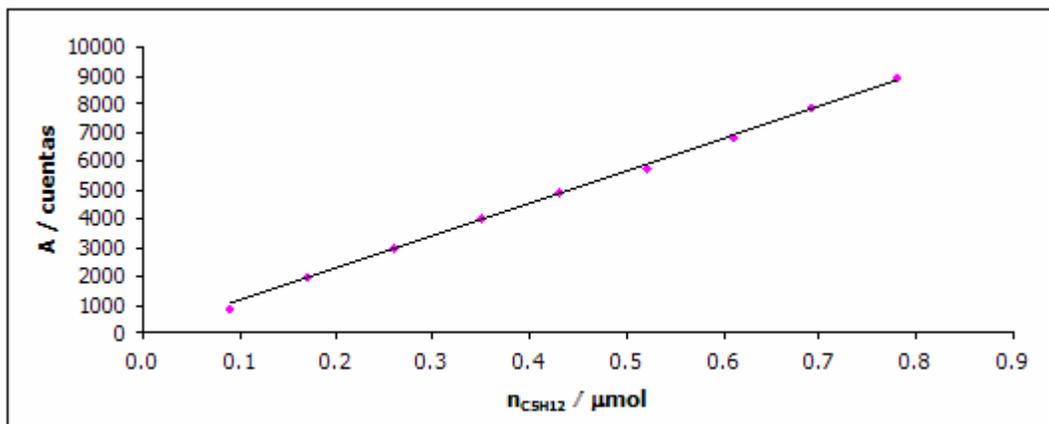


Figura A.16. Curva de calibración del pentano en el intervalo de (0.09 a 0.78) μmol
 $A = 11303n$
 $R^2 = 0.9989$

Para disminuir la incertidumbre se dividieron en dos intervalos obteniendo una desviación estándar de 26 unidades de área y una incertidumbre de $\pm 0.008 \mu\text{mol}$ (ver tabla A.27) para el primer intervalo de (0.09 a 0.43) μmol (ver tabla A.26); y una desviación estándar de 36 unidades de área y una incertidumbre de $\pm 0.008 \mu\text{mol}$ (ver tabla A.29) para el segundo intervalo de (0.43 a 0.78) μmol (ver tabla A.28). Los dos conjuntos de datos presentan un comportamiento lineal lo que se puede ver en las figuras A.17 y A.18 de los intervalos correspondientes.

Tabla A.26. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C_5H_{12} en el 1^{er} intervalo de (0.09 a 0.43) μmol

n / μmol	Área (unidades de área)	n_{calc}	$(n_i - n_{\text{calc}})^2$	$A_{i \text{ calc}}$	$n_{i^2 \text{ calc}}$	$(n_{\text{calc}} - n_{\text{iprom}})^2$	$(A_i - A_{i \text{ calc}})^2$	$(A_i - A_{\text{iprom}})^2$	$\sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	$t \sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$
0.09	987	0.09	0.000006	1014	0.01	0.03	711	1055962	0.002	0.004
0.17	1893	0.17	0.000004	1915	0.03	0.01	471	1072053	0.002	0.004
0.26	2909	0.26	0.000003	2928	0.07	0.00	376	3753519	0.002	0.005
0.35	3956	0.35	0.000001	3942	0.12	0.01	195	3753519	0.002	0.005
0.43	4965	0.43	0.000002	4843	0.19	0.03	222	136478470	0.009	0.020
suma=	1.30	1.30	0.000015	14642	0.41	0.08	1975	146113523	0.016	0.037
Promedio	0.26	0.26	0.000002	2928	0.08	0.02	395	29222705	0.003	0.008

n: cantidad de sustancia; A: señal cromatográfica / unidades de área



Tabla A.27. Curva de calibración del DCT para C₅H₁₂ en el 1^{er} intervalo de (0.09 a 0.43) μmol

Ecuación de la recta:	$A = 11263n$
$\sigma_{A/n}$ / unidades de área	26
σ_b / unidades de área μmol^{-1}	93
σ_a / unidades de área	27
σ_{n_0} / μmol	0.003
$t\sigma_{n_0}$ / μmol	± 0.008
σ_n / μmol	0.002
límites de confianza:	
$b \pm t \sigma_b$ / unidades de área μmol^{-1}	11263 ± 219
$a \pm t \sigma_a$ / unidades de área	0 ± 63

* n: cantidad de sustancia / μmol
 A: Área / unidades de área

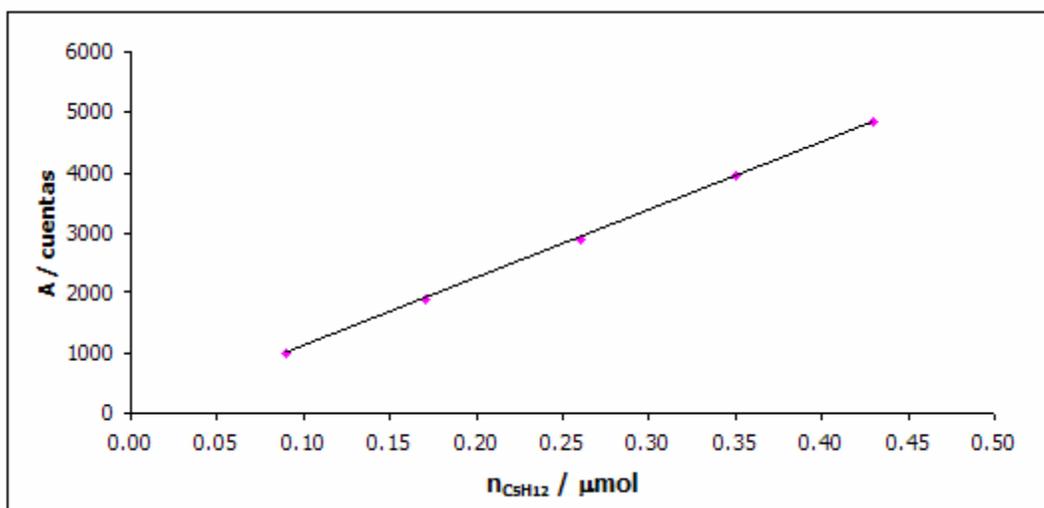


Figura A.17. Curva de calibración del pentano en el 1^{er} intervalo de (0.09 a 0.43) μmol

$$A = 11263n$$

$$R^2 = 0.9998$$



APÉNDICE

Tabla A.28. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C₅H₁₂ en el 2º intervalo de (0.43 a 0.78) µmol

n / µmol	Área (unidades de área)	n _{calc}	(n _i - n _{calc}) ²	A _{i calc}	n _i ² calc	(n _{ical} -n _{iprom}) ²	(A _i -A _{ical}) ²	(A _i -A _{iprom}) ²	σ _{no} / µmol	t σ _{no} / µmol	
0.43	4965	0.43	0.0000001	4961	0.19	0.04	12	4747692	0.003	0.010	
0.61	6923	0.61	0.0000058	6950	0.37	0.00	729	48585	0.002	0.006	
0.69	7874	0.69	0.0000130	7833	0.48	0.00	1654	533260	0.002	0.007	
0.78	8813	0.78	0.0000020	8828	0.61	0.02	240	2785828	0.003	0.009	
suma=	2.51	28574	2.51	0.0000209	28572	1.64	0.07	2635	8115365	0.011	0.032
Promedio	0.63	7143	0.63		7143	0.41	0.02	659	2028841	0.003	0.008

n: cantidad de sustancia; A: área

Tabla A.29. Curva de calibración del DCT para C₅H₁₂ en el 2º intervalo de (0.43 a 0.78) µmol

Ecuación de la recta:	$A = 11047n + 211$
σ _{A/n} / unidades de área	36
σ _b / unidades de área µmol ⁻¹	141
σ _a / unidades de área	90
σ _{no} / µmol	0.003
tσ _{no} / µmol	± 0.008
σ _n / µmol	0.003
límites de confianza:	
b ± t σ _b / unidades de área µmol ⁻¹	11047 ± 411
a ± t σ _a / unidades de área	211 ± 263

* n: cantidad de sustancia / µmol

A: Área / unidades de área

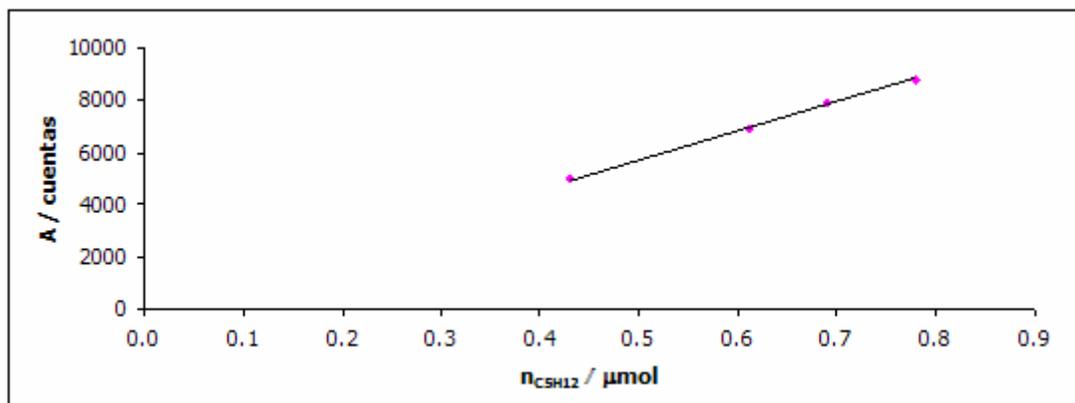


Figura A.18. Curva de calibración del pentano en el 2º intervalo de (0.434 a 0.781) µmol

$$A = 1147n + 211$$

$$R^2 = 0.9997$$



APÉNDICE

A.1.5.2.2. DCT para octano

La señal del octano en el cromatograma se observa en tiempo de retención de 6.4 minutos (ver figura A.19). Los resultados experimentales se muestran en la tabla A.30, los cuales encuentran en un intervalo de 0.05 a 0.51 μmol y tienen una desviación estándar de 110 unidades de área y una incertidumbre de $\pm 0.005 \mu\text{mol}$ (ver tabla A.31) y se comportan linealmente. (ver figura A.20)

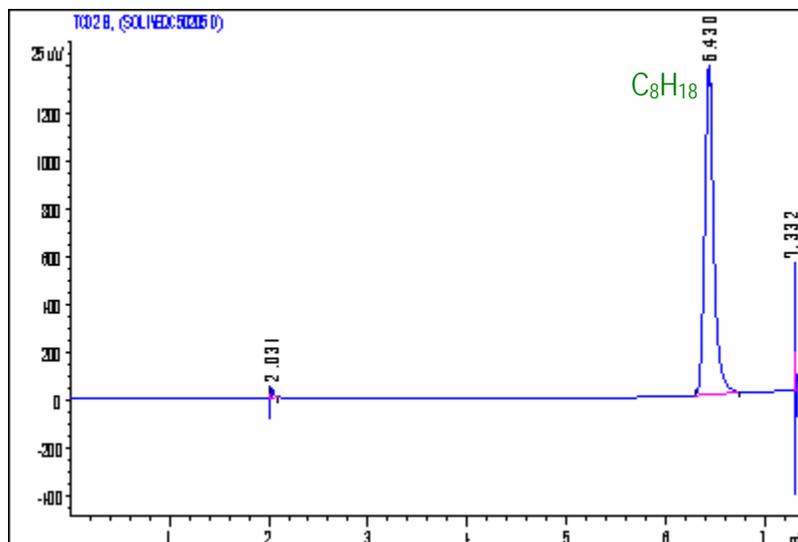


Figura A.19. Cromatograma obtenido con un detector de conductividad térmica durante la calibración de la señal para el octano

Tabla A.30. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C_8H_{18} en el intervalo de (0.05 a 0.51) μmol

n / μmol	Área (unidades de área)	n_{calc}	$(n_i - n_{\text{calc}})^2$	$A_{i \text{ calc}}$	$n_{i^2 \text{ calc}}$	$(n_{\text{calc}} - n_{\text{iprom}})^2$	$(A_i - A_{i \text{ calc}})^2$	$(A_i - A_{i \text{ prom}})^2$	$\sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	$t \sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	
0.05	977	0.05	0.000001	959	0.00	0.05	317	18493440	0.003	0.006	
0.10	1877	0.10	0.000005	1918	0.01	0.03	1715	11562720	0.003	0.005	
0.15	2802	0.15	0.000016	2878	0.02	0.02	5717	6127605	0.003	0.005	
0.20	3718	0.19	0.000038	3837	0.04	0.01	14117	2431728	0.002	0.004	
0.25	4705	0.25	0.000023	4796	0.06	0.00	8285	327642	0.002	0.004	
0.30	5787	0.30	0.000003	5755	0.09	0.00	1010	259692	0.002	0.004	
0.35	6647	0.35	0.000012	6714	0.12	0.00	4547	1875804	0.002	0.004	
0.40	7712	0.40	0.000004	7674	0.16	0.02	1472	5927277	0.003	0.005	
0.45	8760	0.46	0.000044	8633	0.21	0.03	16170	12128503	0.003	0.005	
0.51	9789	0.51	0.000000	9784	0.26	0.05	26	20354535	0.003	0.006	
suma=	2.76	52774	2.75	0.000146	52948	0.97	0.22	53376	79488946	0.027	0.048
Promedio	0.28	5277	0.28	5295	0.10	0.02	5338	7948895	0.003	0.005	

n: cantidad de sustancia; A: área



Tabla A.31. Curva de calibración del DCT para C_8H_{18} en el intervalo de (0.05 a 0.51) μmol

Ecuación de la recta:	$A = 19184n$
$\sigma_{A/n}$ / unidades de área	110
σ_b / unidades de área μmol^{-1}	176
σ_a / unidades de área	55
σ_{n_0} / μmol	0.003
$t\sigma_{n_0}$ / μmol	± 0.005
σ_n / μmol	0.004
límites de confianza:	
$b \pm t \sigma_b$ / unidades de área μmol^{-1}	19184 ± 327
$a \pm t \sigma_a$ / unidades de área	0 ± 102

* n: cantidad de sustancia / μmol
A: Área / unidades de área

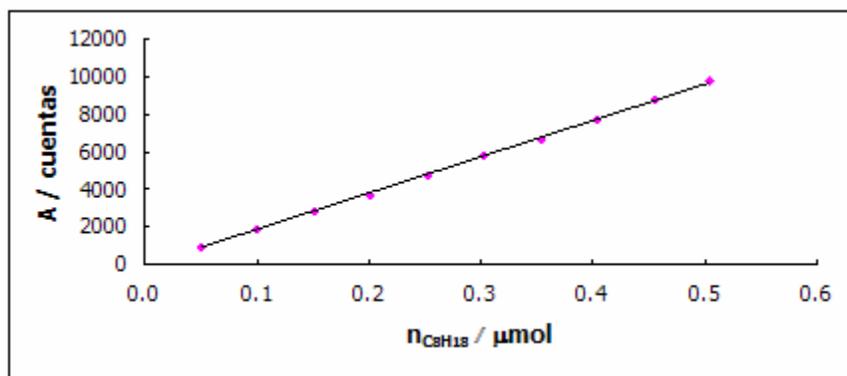


Figura A.20. Curva de calibración del octano en el intervalo de (0.05 a 0.51) μmol

$$A = 19080n$$

$$R^2 = 0.9989$$

Para acotar la incertidumbre se dividió en dos intervalos el primero de (0.05 a 0.25) μmol y el segundo de (0.25 a 0.51) μmol que se muestran en las tablas A.32 y A.34, respectivamente. Cada uno de ellos obtuvo una desviación estándar de 32 y 55 unidades de área; y una incertidumbre de ± 0.003 y ± 0.004 μmol respectivamente, lo cual se observa en las tablas A.33 y A.34, respectivamente. En las figuras A.21 y A.22 se puede observar que ambos conjuntos de datos tienen un comportamiento lineal.



Tabla A.32. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C₈H₁₈ en el 1^{er} intervalo de (0.05 a 0.25) μmol

n / μmol	Área (unidades de área)	n _{ic} alc	(n _i - n _{ic} alc) ²	A _i calc	n _i ² calc	(n _{ic} alc - n _{iprom}) ²	(A _i - A _{ic} alc) ²	(A _i - A _{iprom}) ²	σ _{no} / μmol	t σ _{no} / μmol	
0.05	977	0.05	0.000001	956	0.00	0.01	452.78	3381185.44	0.002	0.004	
0.10	1877	0.10	0.000001	1893	0.01	0.00	246.59	881345.44	0.001	0.002	
0.15	2802	0.15	0.000006	2848	0.02	0.00	2155.25	190.44	0.001	0.001	
0.20	3718	0.20	0.000013	3785	0.04	0.00	4543.63	813964.84	0.001	0.002	
0.25	4705	0.25	0.000004	4741	0.06	0.01	1305.23	3569076.64	0.002	0.005	
suma=	0.76	14079	0.75	0.000059	14223	0.14	0.02	8703.48	8645762.80	0.007	0.015
Promedio	0.15	2816	0.15		2845	0.03	0.00	1740.70	1729152.56	0.001	0.003

n: cantidad de sustancia; A: área

Tabla A.33. Curva de calibración del DCT para C₈H₁₈ en el 1^{er} intervalo de (0.051 a 0.253) μmol

Ecuación de la recta:	$A = 18740n$
σ _{A/n} / unidades de área	54
σ _b / unidades de área μmol ⁻¹	343
σ _a / unidades de área	57
σ _{no} / μmol	0.001
tσ _{no} / μmol	± 0.003
σ _n / μmol	0.001
límites de confianza:	
b ± t σ _b / unidades de área μmol ⁻¹	18740 ± 693
a ± t σ _a / unidades de área	0 ± 115

* n: cantidad de sustancia / μmol

A: Área / unidades de área

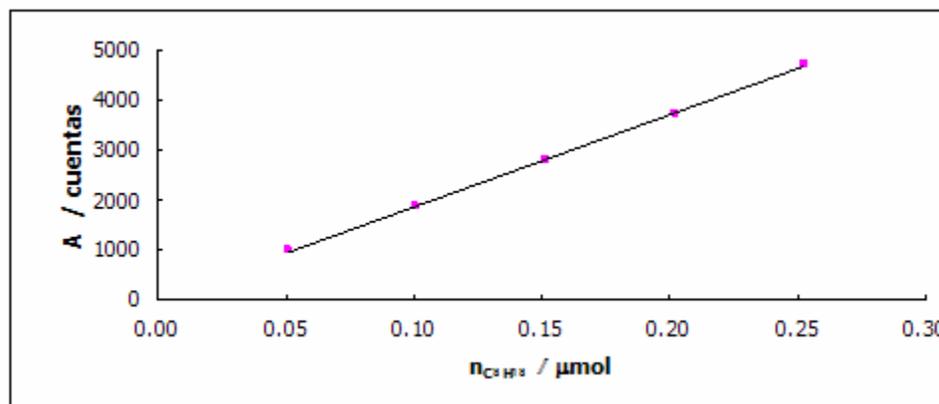


Figura A.21. Curva de calibración del octano en el 1^{er} intervalo de (0.05 a 0.25) μmol
 $A = 18740n$
 $R^2 = 0.9997$

Tabla A.34. Resultados experimentales para la curva de calibración para el DCT para C_8H_{18} en el 2^o intervalo de (0.25 a 0.51) μmol

$n / \mu\text{mol}$	Área (unidades de área)	n_{calc}	$(n_i - n_{\text{calc}})^2$	$A_{i \text{ calc}}$	$n_{i^2 \text{ calc}}$	$(n_{\text{calc}} - n_{\text{iprom}})^2$	$(A_i - A_{i \text{ calc}})^2$	$(A_i - A_{\text{iprom}})^2$	$\sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	$t \sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	
0.25	4705	0.25	0.000002	4675	0.06	0.02	929	8824464	0.004	0.007	
0.30	5590	0.30	0.000045	5723	0.09	0.01	17709	4349727	0.003	0.005	
0.35	6647	0.35	0.000018	6732	0.12	0.00	7236	1058018	0.002	0.004	
0.40	7718	0.40	0.000000	7721	0.16	0.00	11	1798	0.002	0.003	
0.45	8634	0.45	0.000000	8631	0.20	0.00	7	918531	0.002	0.004	
0.51	9789	0.51	0.000012	9719	0.26	0.01	4837	4466460	0.003	0.006	
suma=	2.02	38378	2.01	0.000057	38527	0.83	0.03	29800	10794533	0.011	0.022
Promedio	0.40	7676	0.40		7705	0.17	0.01	5960	2158907	0.002	0.004

n: cantidad de sustancia; A: área

Tabla A.35. Curva de calibración del DCT para C_8H_{18} en el 2^o intervalo de (0.25 a 0.51) μmol

Ecuación de la recta:	$A = 19784n - 271$
$\sigma_{A/n} / \text{unidades de área}$	86
$\sigma_b / \text{unidades de área } \mu\text{mol}^{-1}$	520
$\sigma_a / \text{unidades de área}$	194
$\sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	0.002
$t \sigma_{\text{no}} / \mu\text{mol}$	± 0.004
$\sigma_n / \mu\text{mol}$	0.003
límites de confianza:	
$b \pm t \sigma_b / \text{unidades de área } \mu\text{mol}^{-1}$	19784 ± 1008
$a \pm t \sigma_a / \text{unidades de área}$	-271 ± 376

* n: cantidad de sustancia / μmol
 A: Área / unidades de área

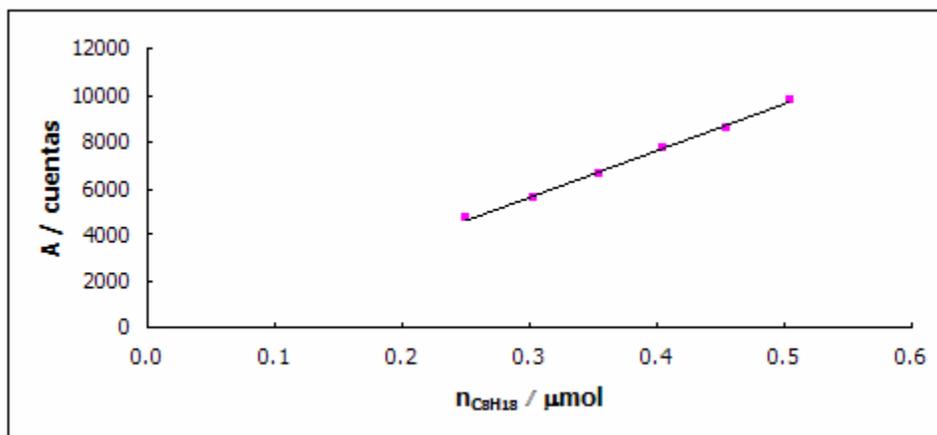


Figura A.22. Curva de calibración del octano para el 2º intervalo de (0.25 a 0.51) μmol
 $A = 19784n - 271$
 $R^2 = 0.9993$

A.2. Propagación de errores

Procedimiento para la estimación de la incertidumbre de una medición:

1. Definir el proceso de medición
2. Establecer el modelo del proceso de medición. En éste se definen cuáles son las variables independientes de la función de la medición.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad \text{A.14}$$

donde Y : mensurando, variable dependiente
 X_i : variables independientes

3. Establecer la relación matemática que describe el modelo.

$$y = f(x_i) \quad \text{A.15}$$

donde y : estimación del mensurando
 x_i : estimación de la variable independiente involucrada.

4. Plantear la ecuación para el cálculo de la incertidumbre combinada del mensurando $E_{(c)y}$, en base a la reacción matemática, la ley de propagación de errores. En esta expresión se consideran todas las variables que pueden causar incertidumbre en la medición del mensurando, incluyendo las involucradas en la relación matemática, las correcciones y las indicadas como una función desconocida. Por lo tanto la ecuación que se debe seguir es la siguiente:

$$\varepsilon_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta y}{\delta x_i} \varepsilon(x_i) \right)^2} \quad \text{A.16}$$

donde $\varepsilon_c(y)$: incertidumbre combinada



$\delta y/\delta x_i$: coeficientes de sensibilidad

$\varepsilon(x_i)$: incertidumbres individuales de cada variable independiente

5. Para cada variable calcular el coeficiente de sensibilidad

$$\left(\frac{\delta y}{\delta x_i} \right) \tag{A.17}$$

Si se cuenta con una relación matemática que combine a las variable entre sí para calcular el mensurando, los coeficientes de sensibilidad corresponden a las derivadas parciales del mensurando con relación a cada variable. En el caso de existir funciones desconocidas, se puede realizar a partir de gráficas de observaciones experimentales, donde el coeficiente de sensibilidad corresponde a la pendiente de la curva que relaciona el comportamiento del mensurando con cada variable.

6. Calcular la incertidumbre $\varepsilon(x_i)$ asociada a cada variable que se representa como una desviación normal.
7. Calcular la incertidumbre combinada $\varepsilon_c(y)$, substituyendo en la ecuación los valores de los coeficientes de sensibilidad y las incertidumbres individuales, $\varepsilon(x_i)$ estimadas.
8. Calcular los grados de libertad efectivos del modelo.
9. Calcular la incertidumbre expandida $E_{(y)}$ con base a los grados de libertad del modelo y el nivel de confianza establecido para el resultado de la medición

$$E_{(y)} = K * \varepsilon_{c(y)} \tag{A.18}$$

Debido a que generalmente $\varepsilon_{c(y)}$ depende de cuatro o más variables y suponiendo que los grados de libertad son grandes, su distribución tiende a ser normal aunque las variables no lo sean, por lo tanto se toma el factor $K=2$ que da un intervalo de confianza aproximado al 95 % considerando una distribución normal.

10. Reportar el resultado de la medición indicando el valor experimental, la incertidumbre estimada, el factor de expansión y los grados de libertad.

A.2.1. Propagación de errores de la cantidad de sustancia de metano

En este trabajo, para conocer la cantidad de sustancia del metano que se inyectó al cromatógrafo (CG-1) se utilizó la ecuación de los gases ideales (4.1), debido a que se conoce el volumen de la válvula de inyección con un valor de $(250 \pm 0.05) \mu\text{L}$, la temperatura de la válvula de $(433.150 \pm 0.005) \text{K}$ y la presión a la que se controla la inyección esto es en un intervalo de $(0.0017 \text{ a } 0.0803 \pm 0.0002^{\text{bb}}) \text{MPa}$.

$$n = \frac{PV}{RT} \tag{4.1}$$

Aplicando la función de propagación de errores (ecuación A.16) se tiene^{cc}:

^{bb} El valor de $\pm 0.0002 \text{ MPa}$ corresponde a la incertidumbre experimental del transductor de presión Valydine CD223 (IP-3), ver el análisis de errores en el Apartado A.1.4. del Apéndice A.

^{cc} La propagación de errores se puede observar con más detalle en el Apartado A.2 del Apéndice A.



$$\varepsilon(n_{CH_4}) = \sqrt{\left(\frac{V}{RT}\right)^2 (\varepsilon(P))^2 + \left(\frac{P}{RT}\right)^2 (\varepsilon(V))^2 + \left(\frac{PV}{RT^2}\right)^2 (\varepsilon(T))^2} \quad A.19$$

Obteniendo así que la incertidumbre de la cantidad de sustancia de metano al cromatógrafo es de $\pm 0.0003 \mu\text{mol}$.

A.2.2. Propagación de errores de los resultados experimentales P-T-x-y

El obtener la fracción molar de cada uno de los componentes que conforman a los sistemas en estudio, involucra una incertidumbre experimental. Por lo que se tiene que la fracción molar está dada por la ecuación A.19.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i^N n_i} \quad A.20$$

donde i : componente puro
 x_i : fracción molar de i
 n_i : cantidad de sustancia de i
 N : número de componentes

Aplicando la función de propagación de errores (ecuación A.16) se tiene la ecuación A.20.

$$\varepsilon(x_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\delta x_i}{\delta n_i}\right)^2 \varepsilon(n_i)^2} \quad A.21$$

Por lo que para un sistema binario se tiene

$$\varepsilon(x_1) = \sqrt{\left(\frac{\delta x_1}{\delta n_1}\right)^2 (\varepsilon_{n_1})^2 + \left(\frac{\delta x_1}{\delta n_2}\right)^2 (\varepsilon_{n_2})^2} \quad A.22$$

$$\varepsilon(x_2) = \sqrt{\left(\frac{\delta x_2}{\delta n_1}\right)^2 (\varepsilon_{n_1})^2 + \left(\frac{\delta x_2}{\delta n_2}\right)^2 (\varepsilon_{n_2})^2} \quad A.23$$

En la tabla A.36 se muestran las incertidumbres de los sistemas estudiados en este trabajo.



Tabla A.36. Incertidumbre fracción molar de la fase líquida y de la fase vapor

	Incertidumbre fracción molar de la fase líquida	Incertidumbre fracción molar de la fase vapor
Metano – pentano (310.927 K)	± 0.005	± 0.008
Nitrógeno – octano (298.15 K)	± 0.006	± 0.0005
Nitrógeno – octano (273.15 K)	± 0.007	± 0.0005
Nitrógeno – octano (258.15 K)	± 0.006	± 0.0004



BIBLIOGRAFÍA



BIBLIOGRAFÍA

- Akers, W.W., Burns, J.F., Fairchild W.R., Low-temperature phase equilibria, *Ind. Eng.Chem.*; 1954,46(12),2531-2535.
- Akers, W. W.; Kehn, D. M.; Kilgore, C. H.; Volumetric and phase behavior of nitrogen-hydrocarbon systems, nitrogen-n-heptane system; *Ind. Eng. Chem.*, 1954, 46(12), 2536-2539.
- Akers, W. W.; Attwell, L. L.; Robinson, J. A.; Volumetric and phase behavior of nitrogen-hydrocarbon systems, nitrogen-n-butane system; *Ind. Eng. Chem.*, 1954, 46(12), 2539-2540.
- Ambrose, D.; Walton, J.; Vapor pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols; *Pure & Appl. Chem.*; 1989, 61 (8), 1395-1403.
- Azarnoosh, A.; McKetta, J. J.; Nitrogen-n-Decane System in the Two-Phase Region; *J. Chem. Eng. Data*; 1963, 8(4), 494-496.
- Bader, M. S. H.; Gasem, K. A. M.; Prediction of phase behavior, Henry's constants and infinite dilution partial molar volumes for methane, ethane and hydrogen in n-paraffins; *J. Supercritical Fluids*, 1998, 12, 11-41.
- Bazúa E.R.; *Equilibrio Físico*; México; UNAM; 1999.
- Boomer, E.H., Johnson, C.A., Piercey, A.G.A., Equilibria in two-phase, gas – liquid hydrocarbon systems; *Can. J. Res. B.* , 1938, 16, 319-327.
- Brönsted, J.N.; Koefoed, J.; *K.Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.*; 1946, 22, 1-32.
- Carruth, G.F.; Kobayashi, R.; Vapor Pressure of Normal Paraffins Ethane through n-Decane from their Triple Points to about 10 MmHg; *J. Chem. Eng. Data*; 1973, 18, 2, 115.
- Cebola, M.J.; Saville, G., Wakeham, W.A.; V.L.E. measurements at high pressures and high temperatures on (methane + n-hexane); *J. Chem. Therm.*, 2000, 32, 1265-1284.
- Chen. R.J.J., Chappellear, P.S., Kobayashi, R., Dew-point loci for methane–n-butane binary system, *J. Chem. Eng. Data*, 1974, 19(1), 53-58.
- Chen. R.J.J., Chappellear, P.S., Kobayashi, R., Dew Point Loci for Methane-n-pentane Binary System, *J. Chem. Eng. Data*, 1974, 19(1), 58-61.
- Chen. R.J.J., Chappellear, P.S., Kobayashi, R., Dew point loci for methane-n-hexane and methane-n-heptane binary systems, *J. Chem. Eng. Data*, 1976, 21(2), 213-219.
- Chu Teg-Cheng, Chen R.J.J., Chappellear P.S.; Kobayashi, R., *J. Chem. Eng. Data*, 1976, 21 (1), 41-44.
- Cibulka, I.; Heintz, A.; Partial molar volumes of air-component gases in binary liquid mixtures with n-alkanes and 1-alkanols at 298.15 K; *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 109, 235-255.
- Cook, M.W.; Vapor Pressure Apparatus; *Rev. Sci. Instr.*; 1958, 29, 399.



BIBLIOGRAFÍA

- Das, T.R.; Reed, C.O.Jr.; Eubank, P.T.; PVT Surface and Thermodynamic Properties of n-Pentane; J. Phys. Chem. ref. Data; 1977, 22, 1, 3.
- Douglas M. Considine, P.E.; Tecnología del Petróleo; Edit. Mc Graw Hill, México 1987; pp. 356.
- Felsing, W.A.; Watson, G.M.; The Compressibility of Liquid Octane; J. Amer. Chem. Soc.; 1942, 64, 1822.
- Fornari, R.; Alessi, P.; Kikic, I.; High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987); Fluid Phase Equilibria, 1990, 57, 1-33.
- Gao, W.; Robinson, R. L. Jr.; Gasem, K. A. M.; High-pressure solubilities of hydrogen, nitrogen, and carbon monoxide in dodecane from 344 to 410 K at pressures to 13.2 MPa; J. Chem. Eng. Data, 1999, 40, 120-132.
- García-Flores, B.E.; Equilibrio líquido – vapor de sistemas binarios azeotrópicos alcanonitrilo + alcano; Tesis Maestría, UNAM, 1994.
- Gerald L. Langnes. John O. Roberson, Jr. George V. Chilinger, Secondary Recovery and Carbonate Reservoirs, Elsevier. New York, London, Amsterdam, 1972, pp.234.
- Glasstone, S.; Termodinámica para Químicos; Aguilar; España; 1946; 2ª edición.
- Handa, Y. P.; D'arcy, P. J.; Benson, G. C.; Partial molar volumes of gases dissolved in liquids. Part II. A dilatometer for measuring infinite-dilution partial molar volumes, and results for 40 liquid-gas systems; Fluid Phase Equilibria; 1982, 8, 181-196.
- Henley, E. J.; Seader, J.D.; Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química; Reverté, S.A.; México; 1988.
- Hesse, P.J.; Battino, R.; Scharlin, P.; Wilhelm, E.; Solubility of gases in liquids. 20. Solubility of He, Ne, Ar, N₂, O₂, CH₄ and SF₆ in n-alkanes n-C_iH_{2i+2} (6 ≤ i ≤ 16) at 298.15 K; J. Chem. Eng. Data, 1996, 41, 195-201.
- Hossenlopp, I.A.; Scott, D.W.; Vapor Heat Capacities and Enthalpies of Vaporization of Five Alkane Hydrocarbons; J. Chem. Thermo.; 1981, 13, 415.
- Izák, P.; Cibulka, I.; Heintz, A.; Partial molar volumes of air component gases in binary liquid mixtures with n-alkanes and 1-alkanols at 313.15 K; Fluid Phase Equilibria, 1995, 109, 227-234.
- Kalra, H.; Hg H.J.; Miranda, R. D.; Robinson, D. B.; Equilibrium phase properties of the nitrogen-isobutane system; J. Chem. Eng. Data, 1964, 79, 5-8.
- Kalra, H.; Robinson, D. B.; Besserer, G. J.; The equilibrium phase properties of the nitrogen-n-pentane system; J. Chem. Eng. Data, 1977, 22(2), 215-218.
- King, C.J.; Procesos de separación; Repla, S.A.; México; 1988.
- Kleiman, N.; Barragán, F.; Bazúa, E.; Estudio comparativo de la predicción de propiedades termodinámicas de sustancias polares con modelos recientes de ecuaciones de estado cúbicas; Revista Mexicana de Ingeniería Química, 2002, (1), 119-135.



- Kohn, J. P.; Bradish, W. F.; Multiphase and volumetric equilibria of the methane-n-octane system at temperatures between -100° and 150°C; *J. Chem. Eng. Data*, 1964, 9 (1), 5-8.
- Kohn, J. P.; Shipman, L. M.; Heterogeneous phase and volumetric equilibrium in the methane-n-nonane system; *J. Chem. Eng. Data*, 1966, 11 (2), 176-180.
- Kohn, J. P.; Beaudoin, J. M.; Multiphase and volumetric equilibria of the methane-n-decane binary system at temperatures between -36° and 150°C; *J. Chem. Eng. Data*, 1967, 12 (2), 189-191.
- Kohn, J.P.; Luks, K. D.; Liu, P.H.; Tiffin, D.L.; Three-phase solid-liquid-vapor equilibria of the binary hydrocarbon systems methane-n-octane an methane-cyclohexane; *J. Chem. Eng. Data*, 1977, 22 (4), 419-421.
- Koh, S. P.; Williamson, A. G.; The principle of Congruence; *Chem. Eng. J.*, 1980, 19, 85-104.
- Krichevsky, I.R.; Kasarnovsky, J.S; Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures; *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2168.
- Léster Charle Uren, Ingeniería de Producción de Petróleo, Compañía Editorial Continental. S.A. México, Junio 1965, p.415
- Lin, H-M; Sebastián, H. M.; Simmick, J. J.; Chao, K-Ch.; Gas liquid equilibrium in binary mixtures of methane with n-decane, benzene and toluene; *J. Chem. Eng. Data*, 1979, 24, 146-149.
- Lin, Y.; Chen, R.J.J., Chappellear, P.S.: Kobayashi, R.; Vapor – liquid equilibrium of the methane-n-hexane system at low temperature, *J. Chem. Eng. Data*, 1977, 22(4), 402-408.
- Llave, F. M.; Kraemer, D. L.; Kohn, J. P.; Three-phase liquid-liquid-vapor equilibria in the binary systems nitrogen + ethane and nitrogen + propane; *J. Chem. Eng. Data*, 1985, 30(4), 435-438.
- Llave, F. M.; Ting Horng Chung; Vapor-liquid equilibria of nitrogen-hydrocarbon systems at elevated pressures; *J. Chem. Eng. Data*; 1988, 33(2), 123-128.
- Lokhandwala, K. A.; Ringer, M.; Wijmans, H.; Baker, R. W.; Nitrogen removal from natural gas using membranes; Proceeding of the natural gas conference, Federal Energy Technology Center (FETC), Houston, Texas; Marzo 24 a 27 de 1997.
- Luks, K. L.; Hottovy, J. D.; Kohn, J. P.; Three-phase solid-liquid-vapor equilibria in the binary hydrocarbon systems methane-n-hexane and methane-benzene; *J. Chem. Eng. Data*, 1981, 26, 402-403.
- Luna Rojero E. E; Inyección de nitrógeno en un yacimiento petrolero: Caso Cantarell; Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería UNAM, México, 2003.
- Malewski, M. K. F.; Sandler, S. I.; High-pressure vapor-liquid equilibria of the binary mixtures nitrogen + n-butane and argon + n-butane; *J. Chem. Eng. Data*, 1989, 34(4), 424-426.
- McMicking, J.H.; Vapor Pressures and Saturated Liquid and Vapor Densities of Isomeric Heptanes and Octanes; Ph.D. Thesis, The Ohio State University, 1961.



BIBLIOGRAFÍA

- Méndez Morales, Israel.; Estudio técnico de la inyección de un gas inerte (nitrógeno) para recuperar hidrocarburos en yacimientos petroleros de la Sonda de Campeche; Tesis licenciatura UNAM; México, 2002.
- Messerly, J.F.; Kennedy, R.M.; The Heat Capacity and Entropy, Heats of Fusion and Vaporization and the Vapor Pressure of n-Pentane. J. Amer. Chem. Soc.; 1940, 62, 2988.
- Miller J.C., Miller J.N.; Estadística para Química Analítica; Addison-Wesley Iberoamericana; México; 1993; p 32-37.
- Mitariten, M.; Adsorption advances, Engelhard Corporation; US; World Coal, 2002.
- Nicolini, E.R.; The Vaporization of Pure Organic Liquids; Ann. Chim.; 1951, 6, 582.
- Norma Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2003 Calidad del Gas Natural; Diario Oficial de la Federación; Publicación 10 de marzo de 2004; pp. 18-28.
- PEMEX, El Petróleo de México, Tomo 1, Edición conmemorativa, México, D.F., 1988. p. 221.
- Pérez, R.; Ingeniería del gas natural. Propiedades físicas y comportamiento de fases; 1980, Colombia.
- Perry, R.E.; Thodos, G.; Vapor Pressures of the Light Normal Saturated Hydrocarbons. Ind. Eng. Chem.; 1952, 44, 1649.
- Peters, C.J.; Florusse, L.J.; de Roo, J.L.; de Swaan Arons, J.; Levelt Sengers, J.M.H.; The principle of congruence and its application to compressible states; Fluid Phase Equilibria; 1995, 105, 193-219.
- Poston, R. S.; McKetta J.J.; Vapor – liquid equilibrium in the methane – n-hexane system; J. Chem. Eng. Data, 1966, 11 (3), 362-363.
- Poston, R. S.; McKetta, J. J.; Vapor-liquid equilibrium in the n-hexane-nitrogen system; J. Chem. Eng. Data, 1966, 11 (3), 364-365.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R.N.; Gomes de Azevedo, E.; Termodinámica molecular de los equilibrios de fases; Prentice Hall; España; 2000, 3ª edición.
- Preston, G. T.; Prausnitz, J. M.; A generalized correlation for Henry's constants in nonpolar systems; Ind. Eng. Chem. Fundam.; 1971, 10, 389-397.
- Prodany, N.W., Williams, B., Vapor-liquid equilibria in methane – hydrocarbon systems, J. Chem. Eng. Data, 1971, 16 (1), 1-6.
- Reamer, H.H.; Olds, R. H.; Sage, B. H.; Lacey, W. N.; Phase equilibria in hydrocarbon systems, methane-decane system; Ind. Eng. Chem.; 1942, 34,(12), 1526-1531.
- Reamer, H. H.; Sage, B.H.; Lacey, W. N.; Phase equilibria in hydrocarbon systems, volumetric and phase behavior of the methane-n-heptane system; Chem. Eng. Data Series; 1956,1(1), 29-42.
- Reiff, W.E.; Peters-Gerth, P.; Lucas, K.; A static equilibrium apparatus for (vapor + liquid) equilibrium measurements at high temperatures and pressures. Results for (methane + n-pentane); J. Chem. Therm., 1987, 19, 467-477.



- Richon, D.; Renon, H.; Infinite dilution Henry's constants of light hydrocarbons in n-hexadecane, n-octadecane and 2,2,4,4,6,8,8,-heptamethylnonane by inert gas stripping; J. Chem. Eng. Data, 1980, 25, 59-60.
- Rodríguez, I.; Cardoso, V.; Preocupa a firma internacional el "gran endeudamiento" de PEMEX; Periódico La Jornada; 14 de junio de 2005.
- Sage, B.H.; Webster, D.C.; Lacey, W. N.; Phase equilibria in hydrocarbon systems xvi. solubility of methane in four light hydrocarbons; Ind. Eng. Chem. Res. 1936, 8, 1045-1047.
- Sage, B. H.; Lavender, H. M.; Lacey, W. N.; Phase equilibria in hydrocarbon systems, methane-decane system; Ind. Eng. Chem., 1940, 32, 743-747.
- Sage, B.H.; Lacey, W.M; Reamer, H. H.; Olds, R. H.; Phase equilibria in hydrocarbon systems, volumetric and phase behavior of methane-n-pentane; Ind. Eng. Chem.; 1942,34 (9), 1108-1117.
- Sage, B.H.; Lacey, W.N.; Monograph on API Research Project 37. Thermodynamic Properties of the Lighter Paraffin Hydrocarbons and Nitrogen. American Petroleum Institute, New York 20, New York, 1950.
- Sai, Ng.; Harris, H. G.; Prausnitz J. M.; Henry's constants for methane, ethane, ethylene, propane, and propylene in octadecane, eicosane and docosane; J. Chem. Eng. Data, 1969, 14, 482-483.
- Schoch, E. P.; Hoffmann, A. E.; Mayfield, F. D.; Solubility of methane in n-hexane; Ind. Eng. Chem. 1941, 33, 688-691.
- Seglin, L.; Correlating Vapor Pressure and Latent Heat Data; Ind. Eng. Chem.; 1946, 38, 402.
- Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, American Petroleum Institute Research Project 44, Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas (1980-extant); loose-leaf data sheets
- Shim, J.; Kohn, J.; Multiphase and volumetric equilibria of methane-n-hexane binary system at temperatures between -110° and 150°C ; J. Chem. Eng. Data; 1962, 7(1), 3- 8.
- Smith, B.D.; Srivastava, R.; Thermodynamic Data for Pure Compounds. Part A. Hydrocarbons and Ketones; Elsevier, Amsterdam; 1986.
- Smith, J.M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M.M.; Introducción a la termodinámica en ingeniería química; McGraw-Hill; México; 1998; 5ª edición.
- Solórzano-Zavala, M; Barragán-Aroche, F.; Bazúa, E.R.; Comparative study of mixing rules for cubic equations of state in the prediction of multicomponent vapor-liquid equilibria; Fluid Phase Equilibria, 1996, 122, 99-116.
- Srivatsan, L. M.; Darwish, N. A.; Gasem, K. A. M.; Robinson, R. L. Jr.; Solubility of methane in hexane, decane and dodecane at temperatures from 311 to 423 K and pressures to 10.4 MPa. J. Chem. Eng. Data, 1992, 37, 516-520.
- Stryjek, R.; Chapplear, P. S.; Kobayashi, R.; Low temperature vapor-liquid equilibria of nitrogen-methane system; J. Chem. Eng. Data; 1974, 19(4), 334-339.



BIBLIOGRAFÍA

- Thermodynamics of Hydrocarbons from Petroleum, American Petroleum Institute Research Project 62, Report No. 12, Bartlesville Energy Research Center, Bartlesville, Oklahoma, 1971.
- Tong, J.; Gao, W.; Robinson, R.L.; Gasem, K. A. M. Solubilities of nitrogen in heavy normal paraffins from 323 to 423 K at pressures to 18.0 MPa; *J. Chem. Eng. Data*; 1999, 44(4), 784-787.
- Trejo Rodríguez, A.; Patterson, D.; Prediction of activity coefficients and Henry's constants at infinite dilution for mixtures of n-alkanes; *Fluid Phase Equilibria*; 1984, 17, 265-279.
- Trejo Rodríguez, A.; Patterson, D.; Excess thermodynamic functions of n-alkane mixtures; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 1982, 2, 501-523.
- Trejo Rodríguez, A.; Patterson, D.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 1985, 2, 177-187.
- Uribe-Vargas, V.; Trejo, A.; Estudio experimental de la solubilidad del metano en hexano a 338.7 K en el Intervalo de (0.3 a 10.3) MPa; UAM-Azacapozalco, México, D.F.; Septiembre 9-13, 2002.
- Uribe-Vargas Vargas, Verónica; Estudio de disolventes para la separación física del nitrógeno de hidrocarburos"; Tesis doctoral, Facultad de Química, UNAM; 2004.
- Uribe-Vargas, V.; Trejo, A.; Vapor-liquid equilibrium of nitrogen in an equimolar hexane + decane mixture at temperatures of 258, 273, and 298 K and pressures to 20 MPa; *Fluid Phase Equilibria*; 2004, 220, 137-145.
- Uribe-Vargas, V.; Trejo, A.; Vapor-liquid equilibrium of methane and methane + nitrogen and an equimolar hexane + decane mixture under isothermal conditions; *Fluid Phase Equilibria*; 2005, 238, 95-105.
- Valderrama, J.O.; The state of the cubic equations of state; *Ind. Eng. Chem. Res*; 2003, 42, 1603-1618.
- Voronov, V.P.; Kelyakov, M. Yu.; Gorodetskii, E. E.; Kulikov, V.D.; Muratov, A.R.; Nagaev, V.E.; Phase behavior of methane-pentane mixture in bulk and in porous media; transport in porous media; 2003, 52, 123-140.
- Willingham, C.B.; Taylor, W.J.; Pignocco, J.M.; Rossini, F. D.; Vapor Pressures and Boiling Points of Some Paraffin Alkylcyclopentane, Alkylcyclohexane, and Alkylbenzene Hydrocarbons; *J. Res. Nat. Bur. Stand., A*; 1945, 35, 219.
- www.lenntech.com/español/Tecnologia-de-membrana.htm
- www.nist.gov