

Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Medición de los Equilibrios Líquido - Líquido y Densidades
en la Saturación y en Fase Homogénea del Sistema
Etano + 1-Propanol Mediante la Técnica de
Densimetría de Tubo Vibrante

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A

Mariana Bárcenas Castañeda

Director:

Dr. Christian Bouchot



CGPI-14

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 04 del mes de Noviembre 2004 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESQIE para examinar la tesis de grado titulada:

"MEDICIÓN DE LOS EQUILIBRIOS LÍQUIDO-LÍQUIDO Y DENSIDADES EN LA SATURACIÓN Y EN FASE HOMOGÉNEA DEL SISTEMA ETANO+ 1-PROPANOL MEDIANTE LA TÉCNICA DE DENSIMETRÍA DE TUBO VIBRANTE"

Presentada por el alumno:

<u>BÁRCENAS</u> Apellido paterno	<u>CASTAÑEDA</u> materno	<u>MARIANA</u> nombre(s)						
Con registro: A			0	2	0	1	2	1

Aspirante al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

DR. CHRISTIAN BOUCHOT

DR. LUIS ALEJANDRO GALICIA LUNA

DR. RICARDO MACIAS SALINAS

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

M. en C. ABEL ZUÑIGA MORENO

DR. FERNANDO GARCÍA SÁNCHEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS



COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

CARTA DE CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F, el día **26** del mes de **Noviembre** del año **2004** el (la) que suscribe **Mariana Bárcenas Castañeda** alumno(a) del Programa de **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química** con número de registro **A020121** adscrito a **Sección de Estudios de Posgrado e Investigación** manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de **Dr. Christian Bouchot** y ceden los derechos del trabajo intitulado **Medición de los Equilibrios Líquido - Líquido y Densidades en la Saturación y en Fase Homogénea del Sistema Etano + 1-Propanol Mediante la Técnica de Densimetría de Tubo Vibrante** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: **Laboratorio de Termodinámica Edif. Z Secc. 6 ler. Piso UPALM Lindavista CP 07738 México D.F., México**, mbcasta@imp.mx, cbouchot@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Mariana Bárcenas Castañeda

A MI HIJA ZYANYA

Agradecimientos

Se agradecen los apoyos, tanto financieros como de formación, proporcionados por el Instituto Politécnico Nacional a través del departamento de Ingeniería Química de la ESIQIE del Programa Institucional de Formación de Investigadores y de la Coordinación General de Posgrado e Investigación por su apoyo al proyecto CGPI20030721, así como por el CONACyT.

Un agradecimiento especial al Dr. Christian Bouchot por su apoyo durante mi estancia en el Instituto Politécnico Nacional para la culminación de este trabajo; en especial, por su paciencia y por todo lo que aprendí de él, tanto en lo académico como en lo personal.

Agradezco a mi familia por su apoyo durante toda mi vida y en especial en esta etapa de mi formación profesional.

Un agradecimiento a mis amigos Andres y Silvia por toda su ayuda y apoyo; en especial por su amistad.

Resumen

En la presente tesis, se exploró experimentalmente la posibilidad de llevar a cabo la detección de transiciones líquido – líquido, mediante la técnica de densimetría por tubo vibrante usando un solo densímetro, a través de mediciones $P - \rho - T$ del sistema binario etano + 1-propanol. Se detallan los procedimientos de mediciones y el análisis de los resultados obtenidos.

El sistema elegido pertenece al tipo V de los diagramas de fases globales, según van Konynenburg y Scott, y presenta equilibrios líquido – vapor, líquido – líquido y líquido – líquido – vapor. Se determinaron experimentalmente los comportamientos $P - \rho - T - z$ isopléticos, $P - T - xy$ isotérmicos y $P|T - \rho - xy$, en regiones donde coexisten dos fases líquidas principalmente, una fase líquida rica en alcohol (pesada) y una fase gas, así como una fase líquida rica en etano (ligera) y una fase gas.

Se determinaron experimentalmente las densidades de la mezcla etano + 1-propanol de 40 isotermas en un intervalo de temperatura de 313 a 320 K, a diversas composiciones. El intervalo de medición en presión cubre desde 400 bar hasta el punto de saturación en fase líquida, detectando éste con una discontinuidad que presenta cada isoterma en la transición de la fase homogénea a una fase no homogénea.

Para esto, fueron medidos datos de densidades en la parte incipiente de la zona no homogénea, las cuales no son analizadas por no contar con la información de la composición que les corresponde. Sin embargo, estas mediciones y el análisis correspondiente de la transición, son la clave para tener acceso a la información simultánea de la presión y de la densidad en un punto de saturación a cada temperatura y composición global.

El intervalo de composición explorado es de $x_{etano} = 0.718$ hasta $x_{etano} = 0.936$, el cual se definió de tal manera que incluyera la región de inmiscibilidad de la mezcla considerada a todas las temperaturas. Con base a una modelación previa, usando la ecuación de estado (EdE) de Patel–Teja y reglas de tipo *Wong–Sandler*, se estimaron las presiones de saturación antes de la exploración experimental, así como presiones

en fase homogénea mayores a la presión de saturación, para establecer un criterio de inicio a la fase de mediciones en flujo continuo que permite tener acceso a la región de saturación.

Los datos experimentales $P - \rho - T$ y $P - T - xy$ se tabularon y se modelaron usando la EdE de Patel–Teja mencionada, mediante cálculos de presión de burbuja, acompañados por una comprobación sistemática de la estabilidad de las fases, mediante el denominado *criterio del plano tangente* de Gibbs, aplicado al tipo de cálculos de equilibrio efectuados.

Abstract

In this work, the possibility to detect liquid – liquid transitions is explored experimentally by means of the vibrating tube densitometry technique using a single vibrating tube. This is done through $P - \rho - T$ measurements on the binary system ethane + 1-propan-ol. The measurement procedures and data analysis are detailed.

The selected system belongs to the type V in the global phase diagram classification of van Konynenburg y Scott. It displays liquid – vapor, liquid – liquid and liquid – liquid – vapor equilibria. The experimental behavior $P - \rho - T - z$ along isopleths, $P - T - xy$ along isotherms and P or T , $\rho - xy$, were obtained experimentally in regions where mainly coexist two liquid phases, one alcohol-rich (heavy) liquid phase and a gas phase, and one ethane-rich (light) liquid phase and a gas phase.

The densities of ethane + 1-propanol mixtures were measured experimentally along 40 isotherms, within a temperature range from 313 to 320 K at various compositions. The measured pressures span a range of 400 bar down to the liquid phase saturation pressure. The saturation point is detected by observing the discontinuity displayed by each isotherm in the transition from the homogeneous phase to an inhomogeneous one.

To reach this, densities were measured in the incipient part of the inhomogeneous region. These densities cannot be analyzed for the information of their corresponding composition is not available. However, these measurements and the corresponding analysis of the transition locus are the key points to get the simultaneous information of the saturation pressure and saturated densities at each studied temperature and global composition.

The explored composition range is from $x_{ethane} = 0.718$ to $x_{ethane} = 0.936$, which was defined so that it included the immiscibility window of the considered mixture at every temperature. Based on a previous modeling by means of the Patel – Teja EoS and *Wong – Sandler* type mixing rules, the saturation pressures were estimated before the experimental exploration so as reasonable pressures to set an initialization

criterion to the continuous flow rate measurement step that allows to reach the saturation locus and the mentioned detection.

The $P - \rho - T$ and $P - T - xy$ experimental data are tabulated and modeled by means of the mentioned Patel–Teja EoS, through isothermal bubble pressure calculations along with a systematic check of the phase stability based on the so called Gibb’s *tangent plane criterion* adapted to the current kind of calculus.

Índice general

Resumen	v
Abstract	vii
Nomenclatura	xi
Introducción	1
1. Antecedentes	3
1.1. Generalidades	3
1.1.1. Equilibrio líquido – líquido a presión o temperatura constante	3
1.1.2. Equilibrio líquido – líquido en diagramas P – T	5
1.1.3. Relevancia de los diagramas de fases a alta presión	11
1.2. Técnicas experimentales para EL(L)V y PVT	15
1.3. Densimetría de tubo vibrante	19
1.4. Síntesis y planteamiento del problema	24
2. Método experimental	27
2.1. Diseño Experimental	27
2.1.1. Equipo Experimental	27
2.1.2. Procedimiento experimental general	30
2.1.3. Calibración de los transductores de presión	32
2.1.4. Calibración del DTV	35
2.1.5. Preparación de Mezclas	38
2.2. Procedimiento de Medición	41
2.2.1. Configuración Térmica del Equipo	42
2.2.2. Modelación previa	47
2.2.3. Resultados de la Modelación	50
3. Resultados	59
3.1. Definición de los experimentos	59
3.2. Calibración del DTV	61
3.3. Detección experimental del ELL	64
3.4. Resultados experimentales	68

3.4.1. Procedimientos	68
3.4.2. Datos en la saturación	68
3.4.3. Datos en fase homogénea	87
3.4.4. Modelación	91
Conclusiones	99
Recomendaciones	99
Bibliografía	107
A. Tablas de Datos Experimentales	109
B. Implementación del <i>Criterio del Plano Tangente</i>	125
C. Reglas de Mezclado para la EdE de Patel – Teja	129
D. Resultados de las modelaciones	133
E. Datos en la Saturación y Topología de las Transiciones	137
F. Etano + 1-propanol: P, ρ, T a x_{etano} Constante	149
G. Etano + 1-propanol: P, ρ, x_{etano} a T Constante	155

Índice de figuras

1.1.	a) Temperatura en función de la Composición. UCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Superior LCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Inferior; b) Presión en función de la composición. UCSP: Presión Crítica Consoluta (o de solución) Superior LCSP: Presión Crítica Consoluta (o de solución) Inferior.	4
1.2.	a) Temperatura en función de la Composición. LCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Inferior; b) Presión en función de la Composición. UCSP: Presión Crítica Consoluta (o de solución) Superior.	4
1.3.	a) Temperatura en función de la Composición. UCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Superior b) Presión en función de la Composición. LCSP: Presión Crítica Consoluta (o de solución) Inferior.	5
1.4.	Temperatura en función de la Composición. UCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Superior LCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Inferior.	6
1.5.	Diagrama de Fase de Tipo I.	6
1.6.	Diagrama de Fases de Tipo II.	7
1.7.	Diagrama de Fases de Tipo III.	7
1.8.	Diagrama de Fase de Tipo IV.	8
1.9.	Diagrama de Fase de Tipo V.	9
1.10.	Sistema bióxido de carbono + isopentano; • Datos Experimentales a 377.65 K. Ver [9] p.: 527. El punto crítico se encuentra en el máximo en presión de la curva.	9
1.11.	Sistema binario: etano + metanol a 298.15 K [12].	11
1.12.	Sistema binario: etano + etanol a 311.15 K [13].	12
1.13.	Presión en función del Periodo de vibración (τ) en un punto de rocío. [63]	22
1.14.	Presión en función del Periodo de vibración (τ) en un punto de burbuja, [63]	23
2.1.	Arreglo experimental. <i>Reproducido con autorización del autor</i> [37]. . .	28
2.2.	Residuos respecto a la presión de referencia en la calibración del transductor TRP1.	34
2.3.	Residuos con respecto a la presión de referencia en la calibración del transductor TRP2.	34
2.4.	Incertidumbre absoluta en ρ	37

2.5.	Incertidumbre relativa en ρ .	37
2.6.	Composición, de las mezclas etano + 1-propanol preparadas, en función de las masas de los componentes.	40
2.7.	Incertidumbre en x_{etano} .	40
2.8.	Esquema de variación de la Temperatura en función del tiempo.	43
2.9.	Variaciones del periodo a vacío, τ_0 , en función de la temperatura, en régimen térmico dinámico y estático.	43
2.10.	Periodo a vacío, τ_0 , en función de la temperatura, en regimen térmico dinámico y estático alrededor de 362 K.	44
2.11.	Configuración para alcanzar la medición de un punto de burbuja.	45
2.12.	Configuración para alcanzar la medición de un punto de rocío.	46
2.13.	Diagrama de flujo para los cálculos de equilibrios.	49
2.14.	Presión en función de la Composición utilizando la EdE de Patel -Teja ajustada a los datos de Suzuki et al. [74] a 313.15 y 333.4 K.	51
2.15.	Equilibrio (P,x,y), EdE: Peng - Robinson. Presión en función de la Composición.	52
2.16.	Propiedades volumétricas (P, ρ_L , ρ_V), EdE: Peng - Robinson. Presión en función de la densidad.	52
2.17.	Equilibrio (P,x,x,y), EdE: Patel - Teja. Presión en función de la Composición.	53
2.18.	Propiedades Volumétricas (P, ρ_L , ρ_V), EdE: Patel - Teja. Presión en función de la densidad.	53
2.19.	Equilibrio (P,x,x,y), EdE: Patel - Teja. Región LLV - LLG.	54
2.20.	Curva crítica del sistema etano + 1-propanol según [28].	56
2.21.	Curva crítica del sistema etano + 1-propanol según [28]. Acercamiento en la región del ELLG.	57
2.22.	Proyección de la curva de la región de tres fases según [40] y datos calculados a 314.15 K. (Las líneas LLG calculadas a 314.15 K se desfazaron ligeramente en temperatura respecto a los datos experimentales para la legibilidad de la figura).	57
3.1.	Condiciones de los experimentos realizados y localización de la región de tres fases para la mezcla etano + 1-propanol según [40].	60
3.2.	Error Absoluto en ρ_{agua} calculada con la EdE de Hill [75] y el modelo FPMC.	62
3.3.	Detección del ELL mediante el DTV, ($x_{etano} = 0.8303$, 314.15 K).	65
3.4.	Detección del ELV mediante el DTV. ($x_{etano} = 0.7187$, 313.00 K).	65
3.5.	Detección del ELL mediante el DTV, ($x_{etano} = 0.8741$, 314.15 K).	66
3.6.	P, ρ, x, y isotérmico del sistema etano + 1-propanol según Kodama et al. [29].	67
3.7.	Puntos experimentales estables de τ .	70
3.8.	Detección del quiebre a $x_{etano} = 0.9356$ y 312.99 K.	73
3.9.	Detección del quiebre a $x_{etano} = 0.9356$ y 317.01 K.	74

3.10. Transición $L_P - G$ a 314.16 K y 315.01 K.	76
3.11. Transición $L_P - G$ a 317.00 K y 320.00 K.	76
3.12. Transición $L_P - L_L$ a 314.16 K y 315.00 K.	77
3.13. Transición $L_P - G$ a 317.00 K y 320.01 K.	77
3.14. Transición $L_P - L_L$ a 314.15 K y 315.01 K.	78
3.15. Transición $L_P - G$ a 317.01 K y 320.01 K.	78
3.16. Transición $L_L - L_P$ a 314.15 K y 315.00 K.	79
3.17. Transición $G - L_P$ a 317.00 K y 320.00 K.	79
3.18. Transición $L_L - G$ a 314.16 K y $L_L - (L_P - G)$ a 315.00 K.	80
3.19. Transición $G - L_P$ a 317.00 K y 320.00 K.	80
3.20. Comportamiento $x_{etano} - P_{Sat.}$ en la saturación de la mezcla etano + 1-propanol.	82
3.21. Comportamiento $\rho_{Sat.} - P_{Sat.}$ en la saturación de la mezcla etano + 1-propanol.	82
3.22. Comportamiento esquemático P-x-T de una mezcla de tipo V en la región de tres fases.	83
3.23. Densidades en la saturación del sistema etano + 1-propanol a 313.00 y 314.15 K, junto con los datos reportados por Kodama et al. [29]. . .	84
3.24. Densidades en la saturación del sistema etano + 1-propanol en función de la composición junto con los datos reportados por Kodama et al. [29].	85
3.25. $\rho - P$ del sistema etano + 1-propanol. $x_{etano}=0.8547$	86
3.26. $\rho - P$ del sistema etano + 1-propanol. $x_{etano} = 0.8547$. Región de los puntos de saturación.	87
3.27. Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano}= 0.9054$	88
3.28. $\rho - P$ del sistema etano + 1-propanol a 314.15 K.	89
3.29. $\rho - P$ del sistema etano + 1-propanol a 314.15 K. Acercamiento a los puntos de saturación.	90
3.30. Representación de los datos en la saturación del sistema etano + 1- propanol a 313.00 K.	92
3.31. Representación de los datos en la saturación del sistema etano + 1- propanol a 314.15 K.	93
3.32. Representación de los datos en la saturación del sistema etano + 1- propanol a 315.00 K.	94
3.33. Representación de los datos en la saturación del sistema etano + 1- propanol a 317.00 K.	95
3.34. Representación de los datos en la saturación del sistema etano + 1- propanol a 320.00 K.	96
B.1. Distancia en función de la composición. Configuración estable en un Equilibrio líquido - gas.	126
B.2. Distancia en función de la composición. Configuración estable en un Equilibrio de tres fases líquido - líquido - gas.	127

B.3.	Distancia en función de la composición. Punto estable de un Equilibrio líquido-líquido.	127
B.4.	Distancia en función de la composición. Punto Inestable.	128
E.1.	Transición $L_P - G$ a 313.00 K y 314.16 K, $x_{etano} = 0.7188$	141
E.2.	Transición $L_P - G$ a 315.01 K y 317.00 K, $x_{etano} = 0.7188$	141
E.3.	Transición $L_P - G$ a 320.00 K, $x_{etano} = 0.7188$ y 312.00 K, $x_{etano} = 0.7607$	142
E.4.	Transición $L_P - G$ a 313.01 K, $x_{etano} = 0.7767$ y 313.50 K, $x_{etano} = 0.7607$	142
E.5.	Transición $L_P - G$ a 314.18 K, $x_{etano} = 0.7767$ y 314.56 K, $x_{etano} = 0.7607$	142
E.6.	Transición $L_P - G$ a 315.00 K, $x_{etano} = 0.7767$ y 317.00 K, $x_{etano} = 0.7607$	143
E.7.	Transición $L_P - G$ a 320.00 K, $x_{etano} = 0.7607$ y $L_P - L_L$ a 313.00 K, $x_{etano} = 0.7910$	143
E.8.	Transición $L_P - L_L$ a 314.16 K y 315.00 K, $x_{etano} = 0.8303$	143
E.9.	Transición $L_P - G$ a 317.00 K y 320.01 K, $x_{etano} = 0.8303$	144
E.10.	Transición $L_P - L_L$ a 313.51 K y 314.15 K, $x_{etano} = 0.8547$	144
E.11.	Transición $L_P - L_L$ a 315.01 K y $L_P - G$ a 317.01 K, $x_{etano} = 0.8547$	144
E.12.	Transición $L_P - G$ a 320.01 K, $x_{etano} = 0.8547$ y $L_L - L_P$ a 313.00 K, $x_{etano} = 0.8741$	145
E.13.	Transición $L_L - L_P$ a 314.15 K y 315.00 K, $x_{etano} = 0.8741$	145
E.14.	Transición $L_L - G$ a 317.00 K y 320.00 K, $x_{etano} = 0.8741$	145
E.15.	Transición $L_L - L_P$ a 313.01 K y 314.16 K, $x_{etano} = 0.9054$	146
E.16.	Transición $L_P - G$ a 314.51 K y 315.00 K, $x_{etano} = 0.9054$	146
E.17.	Transición $L_P - G$ a 315.50 K y 317.00 K, $x_{etano} = 0.9054$	146
E.18.	Transición $L_P - G$ a 320.00 K, $x_{etano} = 0.9054$ y 312.99 K, $x_{etano} = 0.9356$	147
E.19.	Transición $L_P - G$ a 314.15 K y 315.50 K, $x_{etano} = 0.9356$	147
E.20.	Transición $L_P - G$ a 317.01 K y 320.00 K, $x_{etano} = 0.9356$	147
F.1.	Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano} = 0.7187$	150
F.2.	Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano} = 0.7607$	150
F.3.	Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano} = 0.7767$	151
F.4.	Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano} = 0.8303$	151
F.5.	Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano} = 0.8547$	152
F.6.	Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano} = 0.8741$	152
F.7.	Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano} = 0.9054$	153
F.8.	Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano} = 0.9356$	153
G.1.	Isotermas y región de transición de fases a 313.00 K	156
G.2.	Isotermas y región de transición de fases a 314.15 K	157
G.3.	Isotermas y región de transición de fases a 315.00 K	158

G.4. Isotermas y región de transición de fases a 317.00 K	159
G.5. Isotermas y región de transición de fases a 320.00 K	160

Índice de tablas

2.1. Ejemplo de un archivo generado por el programa de adquisición de datos.	29
2.2. Ejemplo de archivo generado por el programa de adquisición de datos de calibración de los transductores.	33
2.3. Parámetros de calibración de los transductores.	33
2.4. Parámetros optimizados para el sistema binario etano + 1-propanol. Ajuste sobre 4 datos de ELV [29], T, P, x, y, ρ a 314.15 K. Presiones entre 16.07 bar y 54.87 bar.	50
2.5. Porcentaje de error para la representación del sistema etano + 1-propanol a 333.4 K [74], con los parámetros obtenidos a 314.15 K. No se reportan datos de densidad.	54
2.6. Presiones críticas del LL experimentales y calculadas con las EdEs de Patel - Teja y Peng - Robinson	55
3.1. Plan experimental de las mediciones del sistema <i>etano + 1 - propanol</i> : 40 isothermas; x_{etano} es la fracción molar del etano para las mezclas sintetizadas. Las temperaturas son nominales: son las que se previeron alcanzar.	60
3.2. Parámetros del modelo FPMC de 13 calibraciones del DTV.	61
3.3. Relación entre $T_{calibración}$ y $T_{medición}$. Las temperaturas están indicadas en valor nominal.	63
3.4. Datos en la Saturación de la mezcla etano + 1-propanol.	69
3.5. Parámetros para el sistema binario etano + 1-propanol.	91
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol	111
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	112
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	113
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	114
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	115
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	116
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	117
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	118
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	119
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	120

A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	121
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	122
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.	123
A.1. Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - fin -.	124
D.1. Resultados de los cálculos ELV con 4 datos de [29] a 314.15 K y la EdE de Peng – Robinson.	134
D.2. Resultados de los cálculos ELV con 4 datos de [29] a 314.15 K y la EdE de Patel – Teja.	134
D.3. Resultados de los cálculos ELV con 6 datos de [74] a 333.40 K y la EdE de Peng – Robinson.	135
D.4. Resultados de los cálculos ELV con 6 datos de [74] a 333.40 K y la EdE de Patel – Teja.	135
E.1. Resultados de los ajustes de $p_1(\tau)$, $p_2(\tau)$ y $\hat{p}(\tau)$. NP/ P_i : Numero de puntos utilizados en la correlación, DESVEST: Desviación estándar de los residuos (absolutos en bar).	138
E.2. Resultados de los ajustes de $p_1(\tau)$, $p_2(\tau)$ y $\hat{p}(\tau)$. Parámetros obtenidos de los ajustes locales. (Continua).	139
E.2. Resultados de los ajustes de $p_1(\tau)$, $p_2(\tau)$ y $\hat{p}(\tau)$. Parámetros obtenidos de los ajustes locales, (Fin).	140

Nomenclatura

a	Parámetro energético en las ecuaciones de estado cúbicas, función de T, parámetro en las fórmulas de calibración de los transductores de presión.
a_i	a para el compuesto i .
a_k	Coefficientes de polinomios en las correlaciones 3.1.
A_∞^E	Energía de Helmholtz en Exceso a presión infinita
b_k	Coefficientes de polinomios en las correlaciones 3.2.
b	Covolumen en las ecuaciones de estado, parámetro en las fórmulas de calibración de los transductores de presión.
B	Segundo coeficiente virial, función de T.
c	Parámetro volumétrico en las ecuaciones de estado.
C	Parámetro en las fórmulas de calibración de los transductores de presión.
d, d_i	Función en la ecuación C.5, misma para el componente i .
$D^x(y)$	Distancia entre la energía de Gibbs y su hiperplano tangente en x evaluada a alguna composición y , ecuación 2.11.
E	Función exponencial modificada, ecuación 3.5.
f_i	Fugacidad de un compuesto i , ecuación 2.11.
F_0, F_{100}	Valores de presiones de referencia a 1 y 100 bar en las ecuaciones de calibración de los transductores de presión, ecuación 2.1.
$F_\infty, F_{\infty,i}$	Función en las ecuaciones C.3, C.12, misma para un compuesto i .
g	Número de fases en una mezcla.
G_γ^E	Energía total de Gibbs en Exceso dada por un modelo de solución.
h	Incremento numérico en el algoritmo de equilibrio.
k_{ij}	Parámetro de interacción binaria en las reglas de mezclado sobre a .
K, K_0	Rigidez y Rigidez a vacío del tubo vibrante (calibración del densímetro, ecuación 2.2).
m, m^*	Masa (kg), masa aparente (ecuación 1.2).
m_S, m_D, m_{VAC}	Masa de una esfera, masa de un disco, masa a vacío.
M_0	Masa del tubo vibrante Vacío, ecuación 2.2.
M_0/L_{00}	Fracción de la masa a vacío entre la longitud de referencia a 298.15 K y 1 bar, parámetro de calibración del tubo vibrante, ecuación 2.2.
n, n_i	Número total de moles, número de moles del componente i .
n_c	Número de componentes en una mezcla.
p_1, p_2, \hat{p}	Polinomios para la correlación de datos P – τ alrededor de un punto de saturación, ecuación 3.3.
P	Presión (bar).
P_0, P_{100}	Valores reales de presiones de referencia alrededor de 1 y 100 bar en las ecuaciones de calibración de los transductores de presión.

R	Constante molar de los gases: $R = 8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
T	Temperatura (K).
U_0, U_{100}	Valores de la tensión a la salida de los transductores de presión (mV), a 1 y 100 bar.
U_{TRPxxx}	Tensión a la salida del TRP (mV) con intervalo de medición xxx ($xxx = 138$ o 698 bar).
v, v_k^s	Volumen molar, volumen molar en la saturación y en la fase k .
V, V_S, V_D	Volumen total, volumen total de una esfera, volumen total de un disco.
V_k	Volumen total de una fase k .
V_i	Volumen interno del tubo vibrante, ecuación 2.2.
W	Masa molecular.
$x, x_i, x_{i,k}$	Fracción mol en fase(s) líquida(s), fracción mol de un compuesto i , misma en una fase k .
X_1, x_2	Fracción mol de una fase líquida 1 o 2.
y	Fracción mol en fase vapor o gas.
y^*, y_k^*	Composición de una fase incipiente supuesta, el k -ésimo valor de esta composición (algoritmo).
z	Fracción mol, composición global.

Letras griegas

α	Parámetro en el modelo NRTL.
Δ	Operador de diferencias.
γ_t	Coefficiente de expansión isotérmico (calibración del densímetro).
γ_2	Coefficiente de contribución en P en la expansión isotérmica. (calibración del densímetro).
Γ	Función en la ecuación C.12.
$\phi, \phi_i, \phi_i^L, \phi_i^V$	Coefficientes de fugacidad, para un compuesto i , para este compuesto en la fase L o V.
ϕ_i	Función en las ecuaciones C.8, C.12.
ρ	Densidad (kg m^{-3}).
σ	Prefijo de desviación estándar.
$\sigma^+, \sigma^-, \sigma^\pm$	Función escalón en la ecuación 3.4.
τ, τ_0	Periodo de vibración (ms), periodo de vibración a vacío.
τ_{ij}	Parámetro del modelo NRTL por pares de componentes i, j (J mol^{-1}).

Índices

c	Propiedades críticas.
Calibración	Referente a / condiciones de, una calibración.
cel	Referente a la ceda descarga, ecuación 2.6
etano	Referente al etano, C_2H_6 .
H	En fase Homogénea.
In	En fase no homogénea.
L, LL, LV, V	Referente a propiedad medida a saturación del líquido, del líquido en presencia de otro líquido, del líquido en presencia de un vapor, de un vapor.
Max.	Condiciones Máximas.
Medición	Referente a / condiciones de, una medición.
Min.	Condiciones mínimas.
PQ	Referente a un Punto de Quiebre.
Sat.	Dato evaluado a saturación.
0	Condiciones de referencia P = 1 bar.
00	Condiciones de referencia en dos variables T = 298.15 K y P = 1 bar.

Abreviaciones

DESVEST	Desviación Estándar.
DTV	Densímetro de Tubo Vibrante.
EdE	Ecuación de Estado.
EIT	<i>Echelle Internationale de Température.</i> <i>Tr.:</i> Escala Internacional de Temperatura.
ELL	Equilibrio líquido – líquido.
ELLG	Equilibrio líquido – líquido – gas.
ELLV	Equilibrio líquido – líquido – vapor.
ELG	Equilibrio líquido – gas.
ELV	Equilibrio líquido – vapor.
ESIQIE	Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.
ESG	Equilibrio sólido – gas.
FPMC	(Model), <i>Forced Path Mechanical Calibration.</i> <i>Tr.:</i> (modelo de), Calibración de rutas mecánicas forzadas.
HPLC	<i>High Pressure Liquid Chromatography.</i>
IPN	Instituto Politécnico Nacional.
LCEP	<i>Lower Critical End Point.</i> <i>Tr.:</i> Punto Crítico Terminal Inferior.
LCSP	<i>Lower Critical Solución Pressure.</i> <i>Tr.:</i> Presión Crítica Consoluta Inferior.
LCST	<i>Lower Critical Solución Temperature.</i> <i>Tr.:</i> Temperatura Crítica Consoluta Inferior.
LG	Referente al ELG.
LL	Referente al ELL.
LLG	Referente al ELLG.
LLV	Referente al ELLV.
LV	Referente al ELV.
L _P	Líquido <i>Pesado</i> , composición rica en el compuesto menos volátil.
L _L	Líquido <i>Ligero</i> , composición rica en el compuesto más volátil.
NIST	<i>National Institute of Science and Technology.</i> Gaithersburg (EUA), anteriormente <i>National Bureau of Standards.</i>
NRTL	(Modelo de solución), <i>Non Random Two Liquids.</i> <i>Tr.:</i> Arreglo No Aleatorio de Dos líquidos.
PR	(Ecuación de Estado), Peng – Robinson.
PVT	Presión – Volumen – Temperatura.
RKS	(Ecuación de Estado), Redlich – Kwong – Soave.
SEPI	Sección de Estudios de Posgrado e Investigación.
TRP(S)	Transductore(s) de Presión.
UCEP	<i>Upper Critical End Point.</i> <i>Tr.:</i> Punto Crítico Terminal Superior.
UCST	<i>Upper Critical Solución Temperature.</i> <i>Tr.:</i> Temperatura Crítica Consoluta Superior.
UCSP	<i>Upper Critical Solución Pressure.</i> <i>Tr.:</i> Presión Crítica Consoluta Superior.
WS	(Reglas de mezclado), Wong – Sandler.

Introducción

La existencia de datos experimentales de la región del equilibrio líquido – líquido de mezclas binarias es de suma importancia para entender el funcionamiento de una gran variedad de procesos (por ejemplo destilación y extracción), que operan en base a esos equilibrios. La no idealidad de esas mezclas de fluidos, hace que tanto los métodos experimentales, que tienen como objetivo proporcionar información científica básica de sus propiedades termodinámicas, como las ecuaciones de estado, que tienen como propósito racionalizar la información experimental para su uso directo en ingeniería, son de difícil manejo, en particular a altas presiones, para ese tipo de mezclas. Muchos modelos de uso común en ingeniería, tales como las ecuaciones de estado, no son capaces de representar dicha región con una precisión correcta, sobre todo con respecto a las propiedades volumétricas ($P - \rho - T$) donde estos modelos fallan notablemente. La complejidad de los diagramas de fases que presentan ciertos sistemas binarios han justificado investigaciones, tanto experimentales como teóricas, desde hace más de un siglo.

Sin embargo, para el desarrollo de nuevos modelos, o simplemente para la exploración de las capacidades de algunos existentes, es necesario contar con datos experimentales. Por esas razones, en este trabajo, se plantea generar experimentalmente el comportamiento $P - \rho - T$ y $P - T - xy$ de un sistema particular: etano + 1-propanol. Es un sistema binario altamente no ideal, debido a la presencia de tres tipos de equilibrios: ELV, ELL y ELLV en su comportamiento de fases, y que corresponde al tipo V de la clasificación de los diagramas de fases global según van Konynenburg y Scott [1, 2].

El sistema binario de estudio se eligió principalmente por la factibilidad de alcanzar sus condiciones de separación de fases en la región de tres fases en un instrumento de medición disponible basado en la técnica de *densimetría de tubo vibrante* (DTV). Así, se pretende poder explorar la posibilidad de detectar los equilibrios presentes en este sistema *in situ*. La determinación y medición de las condiciones de equilibrio líquido – líquido (ELL), en ciertas mezclas, se hace comúnmente mediante técnicas de medición directas, ya sean estáticas o dinámicas. Técnicas indirectas acopladas también han sido utilizadas, para determinar los ELL usando la técnica de densimetría de tubo vibrante, pero con un arreglo de tres densímetros donde se recirculan las fases presentes. Uno de los objetivos de este trabajo es detectar el ELL usando un arreglo experimental que comprende solo un densímetro, extendiendo así la ca-

pacidad de medición de estos instrumentos, y, teniendo la ventaja de poder obtener simultáneamente la condiciones de presión y temperatura del equilibrio, así como las densidades de las fases saturadas.

Para el efecto de la detección del ELL, o de cualquier otro tipo de equilibrio, se requiere definir procedimientos de medición que establezcan las condiciones adecuadas de estabilidad y de equilibrio termodinámico. Teniendo estos procedimientos definidos, se pueden plantear estudios completos y medir el comportamiento $P - \rho - T$ de la mezcla; etano + 1-propanol en este caso. Se reportaran datos en un intervalo de temperatura de 313 a 320K, en presión hasta 400 bar y composiciones de $x_{etano} = 0.718$ a $x_{etano} = 0.936$ en fracción molar. El presente estudio forma parte de un proyecto de investigación, IPN-CGPI 20030721, cuyo objetivo general consiste en caracterizar, en términos de propiedades volumétricas y de equilibrio, a una serie de mezclas a base de etano + alcoholes de cadenas cortas (metanol hasta 1-propanol).

Para demostrar el cumplimiento de los objetivos planteados, el presente trabajo se ha distribuido en tres capítulos. En el primer capítulo, se establece la importancia de generar nuevos datos experimentales, así como la de contar con técnicas de medición de propiedades $P - \rho - T$ precisas.

En el segundo capítulo, se describe el arreglo experimental utilizado, así como los procedimientos experimentales que se tuvieron que elaborar para detectar los equilibrios ELL mediante la técnica de densimetría. Se establecen también los procedimientos modificados que se usaron para llevar a cabo las mediciones relativas a las calibraciones de los transductores de presión y del densímetro.

En el tercer capítulo, se reportan y analizan los resultados de las mediciones sobre el sistema de estudio. Así mismo, se reportan los resultados de la modelación de los datos experimentales determinados en este trabajo.

Por último se presentan las conclusiones derivadas del presente trabajo, así como algunas recomendaciones que podrán servir como guía hacia trabajos posteriores. Una serie de apéndices contiene los datos tabulados, series de gráficas de consulta que permiten apreciar los comportamientos observados, así como notas sobre algunos puntos de detalle relacionados con la problemática de la modelación del sistema.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Generalidades

1.1.1. Equilibrio líquido – líquido a presión o temperatura constante

Al poner en contacto dos especies químicas dentro de ciertos límites de composición y si se separan en dos fases líquidas, las cuales están en equilibrio; a este fenómeno se le llama Equilibrio líquido-líquido (ELL) [3]. El ELL puede representarse en diagramas de temperatura o presión en función de la composición.

En algunos casos las dos fases pueden estar constituidas por mezclas de los componentes involucrados. Entonces, se dice que los componentes son parcialmente miscibles. Sin embargo, en ocasiones, estas fases pueden estar conformadas por compuestos puros cada una: a este fenómeno se le denomina inmiscibilidad [4].

Cuando los componentes de un sistema binario son parcialmente miscibles, el sistema puede presentar cuatro diferentes comportamientos [3-5]:

1. Las fases líquidas forman una isla (Figura 1.1):

Los puntos consolutos son análogos a los críticos [3] de un compuesto puro. Estos puntos corresponden a estados limitantes del equilibrio de dos fases para los cuales todas las propiedades en equilibrio son idénticas.

Por debajo del punto UCST y por arriba del punto LCST los dos componentes son completamente miscibles y forman una sola fase líquida. Este tipo de comportamiento se observa con poca frecuencia.

2. El sistema sólo presenta el punto LCST (Figura 1.2).

Este comportamiento se debe a que una línea de unión de la región $L_1 + L_2$ se junta a una línea de unión de la región de dos fases $L + G$ [4], lo cual provoca que el punto UCST no se presente.

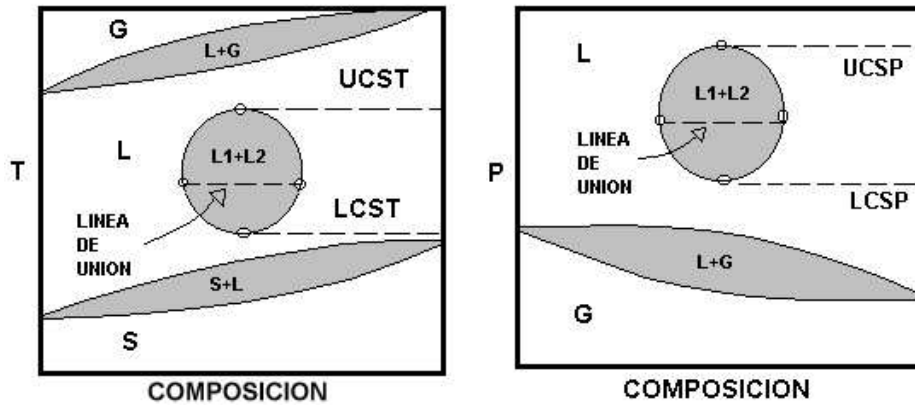


Figura 1.1: a) Temperatura en función de la Composición. UCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Superior LCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Inferior; b) Presión en función de la composición. UCSP: Presión Crítica Consoluta (o de solución) Superior LCSP: Presión Crítica Consoluta (o de solución) Inferior.

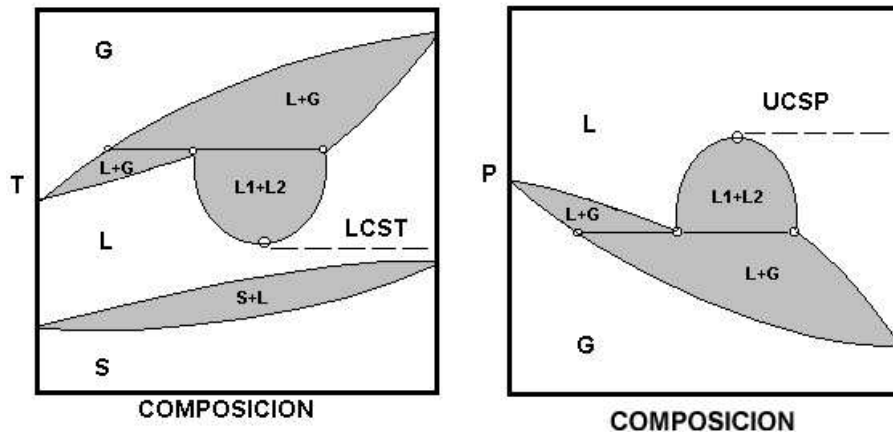


Figura 1.2: a) Temperatura en función de la Composición. LCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Inferior; b) Presión en función de la Composición. UCSP: Presión Crítica Consoluta (o de solución) Superior.

Es muy común, en la práctica, que, al estudiar el ELG o ELL, se presente una unión de este tipo la cual corresponde a un equilibrio de tres fases de tipo líquido – líquido – gas (ELLG). En la referencia [6], al estudiar el equilibrio del sistema binario etano + eicoseno a presión atmosférica y de 304 a 310 K, se reporta un comportamiento como el que se describió.

- Sólo existe la presencia del punto UCST: esto indica que se juntan líneas de unión de las regiones $L_1 + L_2$ y $S + G$, por lo que se pierde el punto LCST (ver Figura 1.3). Existen sistemas binarios en los cuales, a temperaturas no

muy bajas, se juntan las curvas del ELL y del ESG. Tal es el caso del sistema agua + clorofenol, estudiado en la referencia [7], en el cual se encuentra sólo el punto UCST, a una temperatura menor de 250 K – 270 K, dependiendo del clorofenol utilizado.

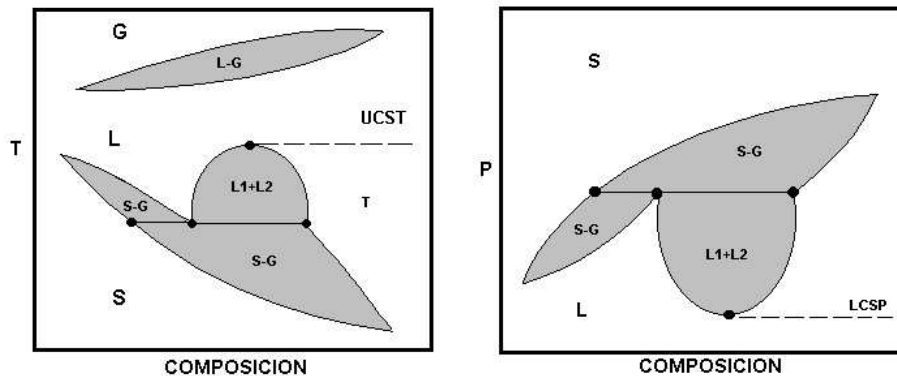


Figura 1.3: a) Temperatura en función de la Composición. UCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Superior b) Presión en función de la Composición. LCSP: Presión Crítica Consoluta (o de solución) Inferior.

4. Presencia de dos límites consolutos sin formar una isla: el último de los comportamientos, que puede presentar el sistema binario en el ELL, es la presencia de los dos límites consolutos (UCST y LCST), pero sin formar una isla como en el primer caso. Existe una unión, de la sección formada por el $L_1 + L_2$ con las curvas $L + G$ y $S + G$, lo que provoca una bifurcación de la isla y el diagrama de equilibrio se presenta como en la Figura 1.4.

Este tipo de comportamiento se presenta comúnmente en sistemas que involucran polímeros. En la referencia [8], se estudiaron diferentes sistemas, polímero + solvente, y todos ellos presentan una tendencia hacia este comportamiento.

De acuerdo con el análisis anterior de los diferentes comportamientos que presentan equilibrios líquido-líquido en sistemas binarios, en general, puede verse que los cambios entre los diagramas depende de los intervalos de presión y temperatura considerados. Es decir, un sistema binario determinado puede presentar diferentes comportamientos, en el diagrama de fase, al someterlo a diferentes presiones y temperaturas respectivamente.

1.1.2. Equilibrio líquido – líquido en diagramas P – T

Es posible generalizar el análisis antes expuesto mediante los diagramas de fases, o diagramas P – T, complementarios de los diagramas P o T – xy considerados hasta

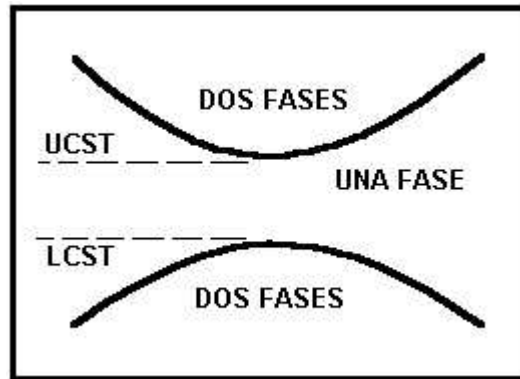


Figura 1.4: Temperatura en función de la Composición. UCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Superior LCST: Temperatura Crítica Consoluta (o de solución) Inferior.

ese punto. Los diagramas de fases globales para fases fluidas pueden ser clasificados de acuerdo a un tipo ([5]), en referencia al trabajo inicial y a la clasificación denominada de *van Konynenburg y Scott* [2]. Estos diagramas presentan la ventaja, respecto a los anteriores, de dar a conocer la evolución de un sistema con respecto a la temperatura y a la presión simultáneamente. Esto es particularmente útil para apreciar las condiciones de equilibrio de los sistemas a relativamente alta presión, > 1 bar, y entender como se desplazan estos equilibrios en función de la presión y de la temperatura, más que en función de la composición.

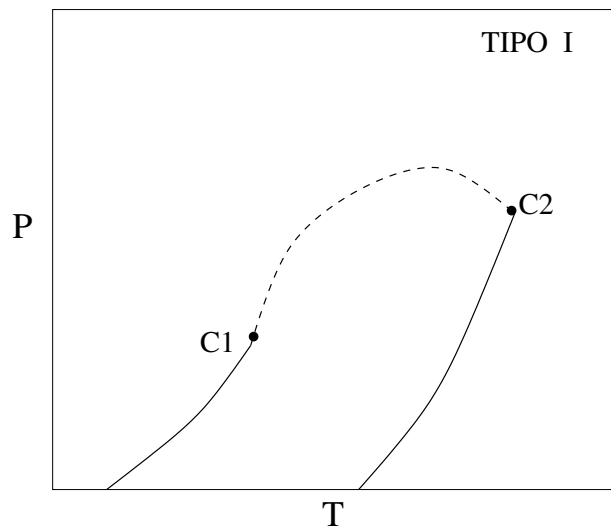


Figura 1.5: Diagrama de Fase de Tipo I.

1. Tipo I: En esta categoría, se observa que la línea crítica inicia en el punto

crítico del componente puro 1 (C1) y, conforme la mezcla se enriquece en el componente 2, la línea se desliza suavemente del punto crítico 1 al punto crítico 2 (C2) (ver Figura 1.5). Por ejemplo, la mezcla *bióxido de carbono*+ propano presenta este comportamiento así como la mezcla *bióxido de carbono*+ etanol. En general, las mezclas binarias conformadas por un fluido polar y un fluido no polar presentan este comportamiento (los fluidos son completamente miscibles a cualquier composición). Sin embargo, hay excepciones como es el caso de la mezcla etano + 1-propanol (de interés en este trabajo) que presenta un diagrama de tipo V.

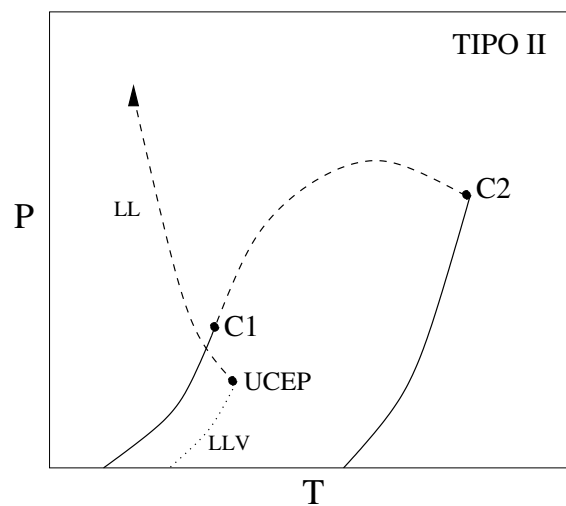


Figura 1.6: Diagrama de Fases de Tipo II.

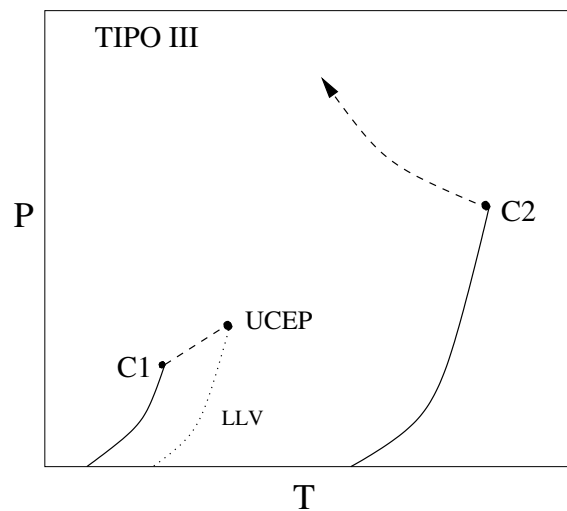


Figura 1.7: Diagrama de Fases de Tipo III.

2. Tipo II: En este comportamiento se presentan dos líneas críticas: una de puntos críticos líquido – vapor, idéntica al tipo I, y otra que inicia en un punto crítico terminal superior de equilibrio líquido – líquido – vapor (UCEP: *Upper Critical End Point*) a bajas temperaturas y presiones, y continua, con puntos críticos terminales líquido-líquido, a relativamente bajas temperaturas y hasta muy altas presiones (ver Figura 1.6).

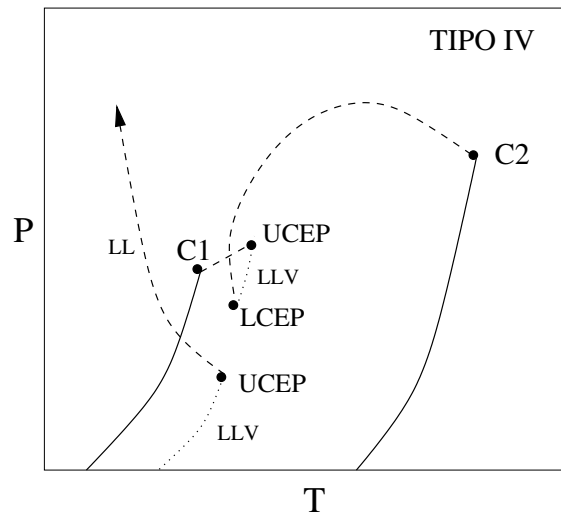


Figura 1.8: Diagrama de Fase de Tipo IV.

3. Tipo III: al igual que el tipo II, este comportamiento presenta dos líneas críticas. Se encuentra una línea crítica que inicia en el punto crítico 2 y continua con puntos críticos líquido – gas o gas – gas, dependiendo de la forma que adopta dicha línea crítica, al aumentar la presión y disminuir la temperatura. La otra línea inicia en el punto crítico 1 y continua con puntos críticos líquido – vapor hasta un punto terminal superior del equilibrio de tres fases (UCEP) a temperatura mayor que la temperatura crítica en C1 (ver Figura 1.7). Ciertas mezclas agua + alcano y la mezcla etano + metanol, por ejemplo, presentan diagramas de fases de este tipo.
4. Tipo IV: este tipo presenta un comportamiento similar al tipo V, con la diferencia de que a temperaturas más bajas que la del LCEP, existe una línea de tres fases (LLV), desconectada de la que aparece en el tipo V, con otro UCEP del cual inicia una línea de puntos críticos líquido – líquido, semejante a la que presenta el diagrama tipo II. Esta curva crítica puede existir hasta altas presiones (ver Figura 1.8).
5. Tipo V: este comportamiento es similar al tipo III, con excepción de que la línea crítica que inicia en el punto crítico 2 termina en un punto crítico terminal inferior de equilibrio LCEP (*Lower Critical End Point*), ver Figura 1.9.

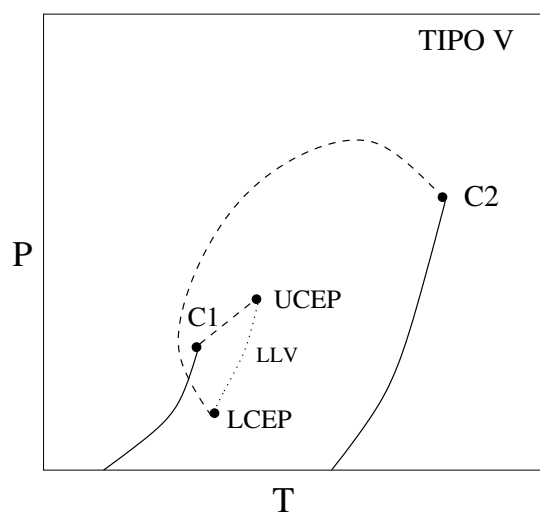


Figura 1.9: Diagrama de Fase de Tipo V.

El sistema de estudio en este trabajo, etano + 1-propanol, pertenece a este tipo de diagrama. La región de equilibrio líquido - líquido, que se va a estudiar, está restringida por los puntos terminales UCEP y LCEP a temperaturas cercanas a la temperatura crítica del etano.

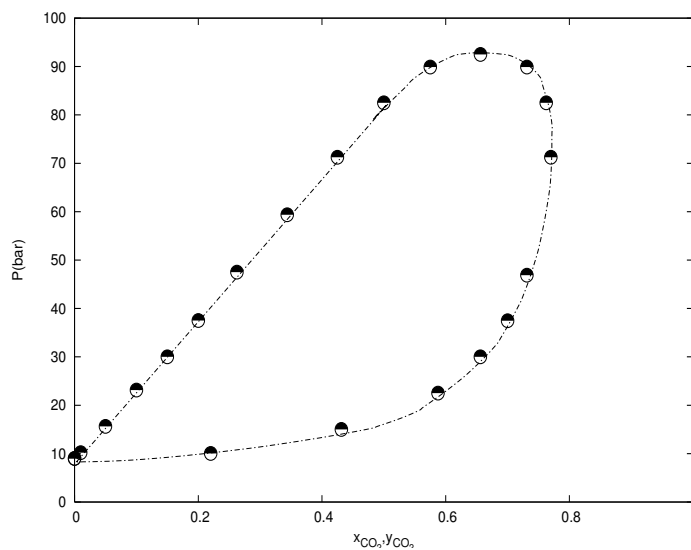


Figura 1.10: Sistema bióxido de carbono + isopentano; ● Datos Experimentales a 377.65 K. Ver [9] p.: 527. El punto crítico se encuentra en el máximo en presión de la curva.

De manera general, se debe pensar en donde se encuentran este tipo de comportamientos. Es posible encontrarlos en sistemas binarios de uso común. Con respecto al tipo I (el comportamiento más sencillo) los sistemas *bióxido de carbono*+ propano y *bióxido de carbono*+ metano, presentan un comportamiento de este tipo y son sistemas que han suscitado mucho interés en la industria petrolera; en especial para el diseño, control y optimización, de la recuperación del gas natural [10]. En lo que se refiere al tipo II, algunos sistemas binarios comunes que corresponden a este tipo son el agua +*bióxido de carbono*, n-octano +*bióxido de carbono* y el n-hexano + nitrobenzeno [11].

Es posible pensar que la presencia de comportamientos más complejos como son los del tipo III, IV y V son más inusuales que los del tipo I y II. Sin embargo, existen sistemas binarios, que son de uso común, y se comportan así. Por ejemplo, el sistema binario etano + etanol es un sistema que presenta un comportamiento del tipo V y el sistema metano + n-hexano pertenece a un diagrama de tipo IV.

En general, para diagramas del tipo I se esperan comportamientos P-xy de la forma que muestra la Figura 1.10 a temperaturas arriba del punto crítico del componente más volátil. Es relativamente fácil predecir sus comportamientos, o bien representarlos mediante ecuaciones de estado, haciendo uso de reglas de mezclado apropiadas. Desde el punto de vista práctico, los fluidos con este comportamiento presentan las mismas características, volumétricas y en su comportamiento de equilibrio, en todo el intervalo de temperatura entre los puntos críticos de los componentes. Tratándose de una mezcla utilizada como solvente supercrítico, solvente + co-solvente, se sabe que se tendrá siempre una transición líquido – gas, a temperaturas cercanas y superiores al punto crítico del solvente, es decir a las condiciones de operaciones usuales de esos fluidos (ver Figura 1.10).

Sin embargo, en sistemas binarios que presentan comportamientos más complejos, tipos III hasta V, los diagramas P-xy se presentan en las Figuras 1.11 [12] y 1.12 [13] a ciertas temperaturas. La diferencia entre ellos sólo se puede apreciar si se tiene una idea de como evolucionan estos diagramas isotérmicos en función de la temperatura. Estos sistemas presentan una situación más complicada ya que, a una temperatura dada, sólo existe un equilibrio líquido-vapor a presión relativamente baja. A presión más alta, se tiene una región donde se presentan simultáneamente equilibrios líquido – vapor y líquido – líquido dependiendo de la composición. A una sola presión y a temperatura dada se presenta el equilibrio entre tres fases simultáneamente: líquido – líquido – vapor. A esa presión se tiene una frontera entre dos comportamientos diferentes.

Para estos comportamientos (tipo IV o V), tomando como ejemplo el caso de un solvente supercrítico, resulta difícil ubicar las condiciones adecuadas de temperatura de operación por ejemplo para una separación. En las Figuras 1.11 y 1.12, en un pequeño intervalo de temperatura, ocurren transiciones entre fases, de varias naturalezas, las cuales suelen tener características volumétricas diferentes, que no son forzosamente las deseadas si lo que se busca es el comportamiento volumétrico típico

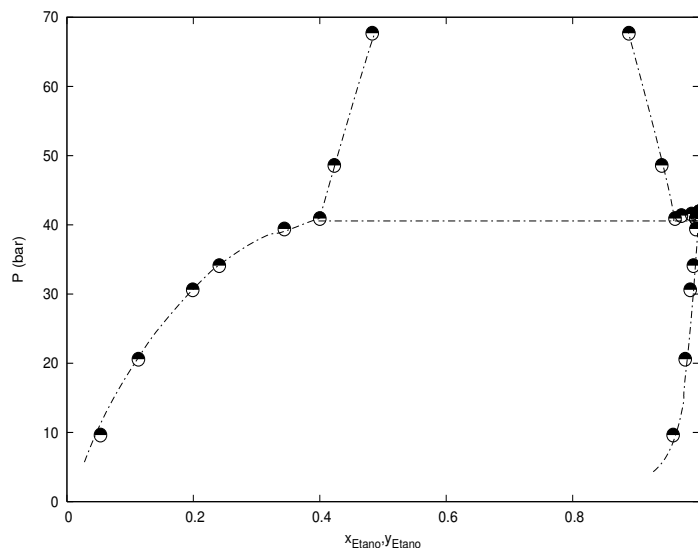


Figura 1.11: Sistema binario: etano + metanol a 298.15 K [12].

de un fluido supercrítico, es decir, fuertes variaciones de la densidad con pequeños cambios de presión. Si durante una compresión, o descompresión isotérmica, el fluido pasa por una zona de inmiscibilidad, la densidad de la mezcla deja de tener el comportamiento deseado de un fluido supercrítico (alta compresibilidad y alta selectividad) y presenta las características de un líquido. Asimismo, es importante poder caracterizar las fronteras y condiciones donde ocurren tales cambios. Esto resalta el interés que existe, entre otros, en el estudio de las propiedades de equilibrio de mezclas de solvente + co-solvente, aun si estos fluidos se utilizan normalmente en condiciones supercríticas.

1.1.3. Relevancia de los diagramas de fases a alta presión

El interés en el estudio de los equilibrios, en particular líquido – líquido a relativamente altas presiones, en el ámbito de la ingeniería de procesos químicos, [14, 15], radica principalmente en encontrar condiciones de operación (temperatura, presión y composición) que permitan llevar a cabo las extracciones, destilaciones, etcétera usando fluidos de trabajo, ya sean solventes o acarreadores, que proporcionen características fisicoquímicas adecuadas para lograr la separación. Las propiedades de interés son por ejemplo, la selectividad, puntos de ebullición, capacidad calorífica, densidad, viscosidad, etcétera. Se tienen que considerar también los aspectos ambientales, económicos y la seguridad. Sin embargo, los criterios aquí conciernen, sobre todo, a la naturaleza química de los compuestos y no tanto a sus características físicas.

Actualmente, los sistemas que más se estudian para las operaciones mencionadas,

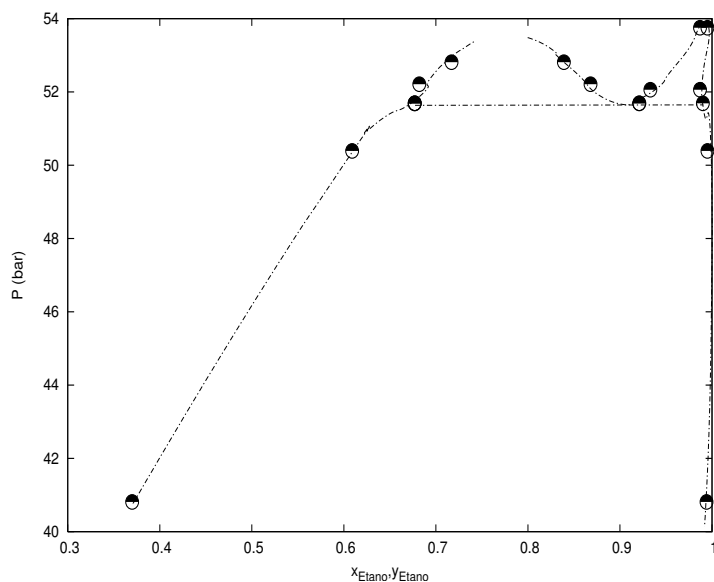


Figura 1.12: Sistema binario: etano + etanol a 311.15 K [13].

son bióxido de carbono + alcohol (extracción supercrítica) [16–18], bióxido de carbono + alcano (industria petrolera, en la recuperación del gas natural) [19], alcano + alcohol (extracción y separación de los alcoholes del agua) [18,20], agua + alcano (remediación de suelos en y recuperación del petróleo), bióxido de carbono o alcanos ligeros + productos naturales (extracción supercrítica).

La necesidad de contar con datos $P - T - xy$ experimentales de esos sistemas altamente no ideales, para determinar sus comportamientos en extendidos intervalos de temperatura y presión, es una consecuencia de la búsqueda de las condiciones de operaciones óptimas. Para el diseño de los procesos que funcionan en base a las variaciones de la selectividad, y de la solubilidad controlada por la densidad del solvente, se requieren las propiedades volumétricas de las mezclas involucradas así como de las propiedades de transporte como la viscosidad dinámica. En consecuencia, la información $P - T - \rho - xy$ experimental es muy necesaria.

Algunos estudios interesantes para la justificación de este trabajo, concierne a la extracción de aceites cítricos [21–23]. Para remover sus altos contenidos de hidrocarburos, se estudiaron diferentes solventes supercríticos distintos al bióxido de carbono, con el fin de sustituirlo en la operación de extracción. Tales solventes deben ser no tóxicos, y sus temperaturas críticas deben ser baja, con el fin de evitar la degradación térmica de esos materiales biológicos. Entre estos solventes de estudio se seleccionó el etano, ya que cubre las características suficientes para reemplazar al bióxido de carbono aún si no se ha reportado nada referente a la flamabilidad del etano como una limitante de su uso.

El etano como fluido supercrítico se está estudiando para su posible aplicación en

la extracción de productos farmacéuticos, cosméticos y relacionados con la industria alimenticia [24]. El etano puede sustituir al bióxido de carbono con grandes ventajas como son: no generar residuos tóxicos, se alcanzan sus propiedades críticas a condiciones de operación más accesibles (principalmente en presión, $P_c(\text{etano}) = 48.8$ bar contra $P_c(\text{bióxido de carbono}) = 73.8$ a $T_c(\text{etano}) - T_c(\text{bióxido de carbono}) = 1.25$ K según [11]). En la cuestión económica, a pesar de que el etano es un fluido más caro, su presión crítica siendo notablemente menor a la del bióxido de carbono, se reduce la cantidad de energía requerida para alcanzar las condiciones de operación. En el ámbito de los procesos de extracción supercrítica, se ha estudiado el etano en comparación con el bióxido de carbono como solventes en particular en la extracción de cafeína, teobromina y mantequilla de cacao de la semilla de cacao [24, 25]. En este estudio, se utilizó etano a 152 bar y 248 bar, y bióxido de carbono a 200 y 400 bar a 343.2 K. Se concluyó que el etano tiene una mayor eficiencia que el bióxido de carbono, para la extracción de los tres componentes mencionados, en base a la fracción entre la masa de extracto y la masa del solvente.

Se ha encontrado que el etano supercrítico puede usarse también en el área de catálisis (básicamente en la etapa de hidrogenación de compuestos orgánicos) donde se busca optimizar las reacciones químicas. Resulta importante destacar que durante la reacción de hidrogenación, por ejemplo en la hidrogenación de etil-piruvato [26], se presentan equilibrios de tres fases, equilibrio líquido – vapor y líquido – líquido, dependiendo de las condiciones de operación.

De lo anterior, es posible destacar la necesidad de generar datos sobre sistemas que involucren al etano a altas presiones, en especial mezclado con los cosolventes comunes como son los alcoholes de cadena corta (C1 hasta C4) utilizados como arrastradores o modificadores por su fuerte polaridad, y de conocer el comportamiento de estas mezclas con respecto a la presión y temperatura. Las composiciones en alcohol usualmente no rebasan el 5% en fracción molar y las condiciones de las mezclas utilizadas como solventes se encuentran en la región crítica y crítica extendida (gas denso comprimido) de estado.

La mayor diferencia que existe entre las mezclas solventes de un alcohol + bióxido de carbono o etano supercríticos, es que los dos tipos de mezclas no pertenecen al mismo tipo de diagramas de fases. Ocurren inmiscibilidades en las mezclas etano + alcohol que se encuentran, en las mezclas con bióxido de carbono (ver [27]), sólo con alcoholes de alto peso molecular (a partir del hexanol). La presencia de esas inmiscibilidades en las mezclas con etano + alcohol, desde el metanol (ver [28]), son un fenómeno que merece atención.

Existen pocos sistemas caracterizados de esta índole, debido a que los estudios de los equilibrios líquido – líquido, frecuentemente, han sido efectuados a presión y temperatura estándar y, sólo en algunos casos, con variación de la temperatura. El estudio de los equilibrios líquido – líquido a altas presiones se realiza no muy frecuentemente. Además, se involucran presiones muy altas (por arriba de 1000 bar) en sistemas de tipo II, III o IV. La existencia de datos es limitada a unos cuantos

sistemas. Para sistemas en los cuales la inmiscibilidad es más restringida, tanto en términos de temperatura como en términos de presión, se cuenta, por ejemplo, con las mezclas etano + 1-propanol [29], etano + metanol [12], agua + 1,1-difluoroetano [30], entre otros, que han sido estudiadas a una sola temperatura. Son contribuciones al conocimiento de los comportamientos experimentales que, muchas veces, no son suficientes para establecer correctamente un modelo de estado y permitir el acceso a las propiedades en otras condiciones que las reportadas. Es en general necesario contar con datos experimentales repartidos adecuadamente en el espacio de estado, para este tipo de sistemas no ideales, con el fin de cubrir la carencia de información en las modelaciones. En ese ámbito, en el Laboratorio de Termodinámica de la ESQIE-IPN (entre algunos otros), se están generando bases de datos de equilibrio y volumétricos ya ampliamente reportados en las referencias [31–39]. Hasta ahora, se han estudiado de manera sistemática mezclas de bióxido de carbono con alcoholes. Estos sistemas son básicamente del tipo I o II, y no han sido estudiados en la región del equilibrio líquido – líquido en el caso del tipo II. Las mezclas de etano con alcohol pertenecen, según [28] y [40] a los tipos III, IV y V. En estos sistemas, la región de miscibilidad parcial entre dos líquidos se encuentra generalmente cerca del punto crítico del etano lo cual hace necesario su estudio, en especial si se pretende utilizar tales mezclas como un solvente.

Los estudios volumétricos sobre mezclas, tan solo binarias, son muy restringidos. El laboratorio contribuyó (ver [33], [36], [37]) en la caracterización volumétrica de algunos sistemas en amplios intervalos de presión y temperatura; sin embargo, la gran mayoría de la literatura disponible, sobre este tipo de mediciones, se encuentra en intervalos de presión y temperatura a veces muy reducidos. Por ejemplo, el sistema etano + metanol que se estudió solo a la temperatura de 298 K [12]. En el caso de las mezclas etano + alcohol no se cuenta en la actualidad con comportamientos volumétricos experimentales en función de T y P.

Desde un punto de vista teórico se requieren también modelos para representar estos comportamientos, y para predecirlos, ya que es imposible llevar a cabo todos los experimentos deseados por razones tanto económicas como de factibilidad. Ya existen algunos modelos (ecuaciones de estado) para el objetivo mencionado, los cuales cuentan con reglas de mezclado adecuadas para poder modelar las transiciones líquido – líquido a altas presiones. Los sistemas a los que se ha hecho referencia exhiben comportamientos altamente no ideales y, por muy moderna que sea la ecuación de estado, no se logra una representación ni tan solo cualitativa de sus comportamientos; en especial en el caso de la mezcla etano + 1-propanol (ver [29]). Para mejorar o validar un modelo con el objetivo de que su representación y predicción del comportamiento de los sistemas sea más eficiente, es necesario contar con datos de equilibrio $P - T - \rho - xy$ y datos volumétricos $P - T - xy$ que presenten características de confiabilidad y que sean lo suficientemente representativos del sistema.

Ante la necesidad de obtener información experimental, se tienen que contemplar cuales son las técnicas experimentales disponibles.

1.2. Técnicas experimentales para EL(L)V y PVT

Los datos de equilibrio entre fases pueden describirse completamente por la determinación, tanto de propiedades $P - T - xy$, como por propiedades volumétricas ($P - \rho - T$). Estos dos tipos de propiedades pueden ser obtenidos independientemente. Existen técnicas experimentales distintas para determinarlas y el caso de los equilibrios líquido - líquido es sólo un caso particular [15, 41, 42]. Sin embargo, las particularidades de estos equilibrios hacen que no cualquier técnica experimental pueda servir. También existen técnicas para medir los conjuntos de propiedades mencionados simultáneamente. Son muy pocas y, en general, son técnicas acopladas donde se determinan, por una parte, los datos de equilibrio entre fases (temperatura, presión, composición) y, por otra parte, las propiedades volumétricas ya sea por medición directa del volumen de las fases, o *ex-situ*, por métodos gravimétricos, o de manera indirecta.

En general, los equilibrios entre fases pueden determinarse mediante métodos estáticos analíticos o dinámicos. Se definen a los métodos estáticos analíticos como aquellos en los cuales los fluidos de estudio permanecen en una celda donde alcanzan su estado de equilibrio. El análisis se hace mediante un muestreo de las fases que se manda a un equipo de análisis (por ejemplo, un cromatógrafo de gases). En cambio, en los métodos dinámicos, los fluidos de estudio son puestos en condiciones de equilibrio entre fases y recirculados continuamente fuera de la celda. El análisis se hace, en estas condiciones, tomando muestras directamente en las líneas de recirculación. Dependiendo de cual es el instrumento de análisis, este tipo de método se presta a un acoplamiento con instrumentos que permiten tener acceso a las propiedades volumétricas de las fases. Un ejemplo de tales instrumentos, frecuentemente utilizado, es el densímetro de tubo vibrante. Para esas técnicas ver [29, 31, 32, 36, 39] entre otros.

Los métodos para determinar propiedades PVT pueden ser directos o indirectos:

- En los métodos directos se realiza una medición directa de alguna de las propiedades termodinámicas; por ejemplo, la densidad o volumen de una fase homogénea, fijando a las otras propiedades, por ejemplo la temperatura, presión y composición de la mezcla (método sintético, o recirculación de fases en equilibrio).
- En los métodos indirectos, se determinan propiedades termodinámicas a partir de la medición de una cantidad relacionada por algún principio físico; las demás propiedades manteniéndose. Por ejemplo, se fijan temperatura, presión y composición, y la densidad se determina mediante la medición del periodo de vibración de un tubo lleno del fluido de estudio: es el principio del tubo vibrante.

En la actualidad, para la determinación de datos PVT de un fluido líquido, se utilizan diferentes métodos, o diversas modificaciones de algunos de ellos, dependiendo

de las condiciones de operación (P-T) a las cuales se requiere medir. Las características y complejidad de los dispositivos experimentales dependen de estas condiciones de operación.

1. **Métodos utilizados a condiciones isotérmicas: altas presiones y temperatura constante.**

Para la determinación de los equilibrios a altas presiones, se utilizan comúnmente dos métodos: el método estático analítico, [31,39], y el método dinámico con recirculación de fases, ver [12, 13] etcétera. Por ejemplo, un estudio realizado mediante el método estático a altas presiones fue la determinación de datos de equilibrio de los sistemas de bióxido de carbono + etanol y bióxido de carbono + 1-propanol, llevado a cabo en la referencia [39]. La toma de muestras se lleva a cabo mediante un tubo capilar móvil y las muestras se envían automáticamente, para su análisis, a un cromatógrafo de gases. En la referencia [30] se usa el método estático para el estudio de equilibrios líquido – líquido a altas presiones y condiciones isotérmicas. El error en los análisis de composición por cromatografía de gases es generalmente entre 0.02 y 0.07 % molar en fase líquida, dependiendo de los sistemas estudiados.

2. **Métodos de determinación simultánea de datos de equilibrio y datos volumétricos**

- a) En el método de volumen variable (ver [43]), el equilibrio entre fases se lleva a cabo en una celda de zafiro transparente de volumen variable, o en una celda de volumen variable que cuente con una ventana para determinar ópticamente los volúmenes de las fases presentes en el equilibrio (método directo). Posteriormente, a partir del número total de moles de cada componente determinado por pesadas sucesivas a una presión y temperatura dada, y de los volúmenes totales de cada fase en equilibrio, pueden determinarse las composiciones, así como los volúmenes molares saturados, mediante un balance de masa para cada compuesto (ecuación 1.1)

$$n_i = \sum_1^g x_{ik} \left(\frac{V_k}{v_k^s} \right) \quad (1.1)$$

x_{ik} : fracciones mol desconocidas;

v_k^s : volúmenes molares en la saturación para la fase k;

V_k : volúmenes de cada fase

El arreglo de la referencia [44], consta de una celda de volumen variable de zafiro para las mediciones de equilibrio de fases, acoplada a un densímetro de tubo vibrante para realizar mediciones de densidad en la fase líquida homogénea. Se concluye, en este trabajo, que la técnica es adecuada para

obtener simultáneamente mediciones en la saturación y en fase homogénea líquida, y se obtienen incertidumbres de 0.1 – 0.5 % en las densidades.

Recientemente se cuenta con un estudio, [36], donde el densímetro de tubo vibrante ha sido empleado para obtener la densidad, cerca de la saturación de la fase líquida, en transiciones sólido – líquido en el momento de la precipitación del sólido en la mezcla. Las condiciones de equilibrio para mezclas sintéticas (en particular la presión de precipitación) se obtienen dentro de una celda visual de volumen variable a la cual está acoplado el densímetro.

b) Otros Métodos

En la referencia [45] se realizó un estudio del equilibrio líquido – líquido – vapor de sistemas hidrocarburo + bióxido de carbono. Se utilizó un aparato PVT sintético isotérmico visual de volumen variable con dos celdas: una donde se lleva a cabo el equilibrio y otra donde se almacena el fluido después del análisis. El análisis de composición se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gas usando un diseño especial para el muestreo de las fases en equilibrio. La transferencia de las fases entre las dos celdas se hace a presión constante. El volumen de cada fase se determina visualmente a través de una ventana, con la que cuenta la celda, y un catetómetro. El estudio se llevó a cabo hasta 270 bar y temperaturas hasta 500 K. La incertidumbre que se alcanzó en lo que respecta a los datos de equilibrio fue de ± 1 % para las constantes de equilibrio, y ± 5 % para las densidades.

En un estudio, llevado a cabo en la referencia [46], del sistema bióxido de carbono + nitrógeno para determinar datos P, ρ , T, se utilizó un aparato sintético isocórico acoplado a un picnómetro. El aparato mide P y T de fluidos no corrosivos en un intervalo de presión y temperatura de 70 bar hasta 1005 bar y de 100 K hasta 450 K, respectivamente. A partir de los datos de P y T medidos, se puede calcular el volumen, en función de un volumen de referencia, mediante el cual, finalmente, se pueden obtener datos de ρ , en función de una densidad de referencia determinada con un picnómetro pesado continuamente.

En la referencia [47], se diseñó un equipo para determinar composiciones de fases en equilibrio y densidades. El equipo consta de una celda PVT de volumen variable acoplada a un densímetro de tubo vibrante y a una celda de medición de tensión interfacial (IFT). El equilibrio se lleva a cabo en la celda y las composiciones se determinan con un cromatógrafo de gas. Las densidades se determinan mediante un densímetro de tubo vibrante (DMA-512 en este caso). Para realizar las determinaciones anteriores, primero se deja que se alcancen las condiciones del equilibrio, y entonces, por recirculación de las fases en el densímetro, se miden las densidades. Posteriormente, se toman muestras para determinar la composición de

las fases, y se envían las muestras a un cromatógrafo de gases mediante válvulas de muestreo.

Kodama. et al. [29] realizaron un estudio del equilibrio líquido – líquido del sistema etano + 1-propanol a altas presiones con una incertidumbre en la densidad experimental de $\pm 0.7 \text{ kg m}^{-3}$. Se usó un arreglo experimental del tipo dinámico con recirculación de las fases de la referencia [48], que consta de tres densímetros de tubo vibrante, Antón Paar DMA 512S, donde las fases son continuamente recirculadas. El arreglo puede operar a presión y temperatura hasta 200 bar y 400 K respectivamente.

3. Métodos de determinación de datos volumétricos

a) Técnica de densimetría de tubo vibrante:

Como se puede observar, en los métodos descritos en la sección anterior, muchos de los equipos en los cuales se llevan a cabo mediciones de equilibrio y PVT simultáneamente, hacen uso de densímetros de tubo vibrante acoplados con una celda de equilibrio. La utilización común del densímetro de tubo vibrante se encuentra en estudios en fase líquida homogénea de compuestos puros o mezclas, por ejemplo en [33, 49–57], entre muchos otros.

El densímetro de tubo vibrante se ha utilizado como instrumento principal para llevar a cabo mediciones simultáneas de datos PVT y equilibrio líquido – vapor para algunas mezclas sintéticas de refrigerantes, ver [58]. Anteriormente, en la referencia [59], se ha descrito un método de detección para medir presiones de saturación de soluciones salinas mediante un densímetro. En ambos casos se efectúa la detección de las condiciones de equilibrio directamente dentro del mismo instrumento, aunque bajo principios diferentes. El método de medición de densidades por medio del densímetro de tubo vibrante, como tema central en este trabajo, se detallará adelante en la sección 1.3.

b) Otro Método:

En la referencia [60] se realizaron mediciones de densidades, de una mezcla binaria y una ternaria, haciendo uso de un equipo cuyo elemento central para las mediciones de la densidad es una microbalanza de suspensión magnética; la cual realiza determinaciones directas de la masa mediante hundidores (dispositivos de hundimiento basados en el principio de Arquímedes). En la referencia [61], también, se desarrolló un densímetro capaz de medir las densidades de gases y líquidos homogéneos en amplios intervalos de presión y temperatura mediante el método de los hundidores duales. Esos hundidores tienen la misma masa y área superficial. Sin embargo, tienen un volumen diferente. La superficie de ambos es del mismo material: oro. Uno tiene forma esférica ($V_S = 24.5 \text{ cm}^3$, $m_S = 54 \text{ g}$) y el

otro tiene la forma de un disco ($V_D = 2.8 \text{ cm}^3$, $m_D = 54 \text{ g}$). Ambos hundidores se encuentran dentro de una celda de medición. Para la medición de la densidad uno de los hundidores se coloca sobre un elevador y el otro sobre un soporte que se conecta a una balanza analítica por medio de una suspensión magnética. Cuando la celda se llena con un fluido, a través de la suspensión magnética, se registra una diferencia de masa entre los dos hundidores (Δm^*). De esta diferencia de masa puede evaluarse la densidad como lo expresa la ecuación 1.2:

$$\rho = \frac{(\Delta m^*) - (\Delta m_{VAC})}{(V_S - V_D)} \quad (1.2)$$

donde: $\Delta m_{VAC} = (m_D - m_S)$, es la diferencia de masa entre los hundidores cuando la celda esta vacía.

En la referencia [60], se estudiaron dos mezclas: primero metano + propano para la cual se obtuvieron incertidumbres en la medición de la densidad del vapor de: $\pm 0.036 \%$, $\pm 0.013 \text{ kg m}^{-3}$, y luego la mezcla metano + propano + hexano para la cual las incertidumbres en las mediciones de densidad del vapor son de $\pm 0.058 \%$. Estas incertidumbres ubican este método para las determinaciones de densidades de gases a un nivel claramente superior al densímetro de tubo vibrante que, por un límite en sensibilidad, sólo puede medir densidades de vapor con un error absoluto fijo, provocando incertidumbres muy altas en fase gas a baja presión (del orden de 10 a 30 % a 1.0 kg m^{-3}).

Una revisión actual de los métodos que permiten tener acceso a las propiedades de fluidos en fases homogéneas, en especial las densidades, se encuentra ampliamente documentada en las referencias [42] y [61].

En los párrafos anteriores, se han descrito técnicas relevantes de uso actual. No se pretendió hacer una revisión extensiva de las técnicas que se pueden emplear para los propósitos considerados, sino ubicar la técnica de densimetría por tubo vibrante como una técnica de gran importancia en el área de las mediciones experimentales en termodinámica a altas presiones actualmente.

1.3. Densimetría de tubo vibrante

El principio de la densimetría se basa en la relación que existe entre el periodo de vibración (o resonancia) de un tubo hueco y la masa del fluido que se encuentra dentro. La diferencia que existe entre el densímetro de tubo vibrante (DTV) y otros métodos de medición de propiedades PVT, radica en que, en el DTV, varía la masa del fluido de estudio y no su volumen.

La densimetría por tubo vibrante se considera como un método indirecto, ya que se mide una propiedad física, el periodo de vibración del tubo a una presión y temperatura dada, y a partir de ella, y a través de principios básicos de mecánica de vibraciones, es posible determinar la propiedad termodinámica de interés: la densidad. La relación que existe entre el periodo de vibración y la densidad esta dada mediante una expresión matemática llamada *modelo de calibración* como en la ecuación 1.3:

$$\tau^2 = \frac{4\pi^2 V_i}{K} \rho + \frac{4\pi^2 M_0}{K} \quad (1.3)$$

donde M_0 , K y V_i son parámetros característicos del instrumento, de los cuales K y V_i dependen de la presión y de la temperatura (debido a las propiedades mecánicas del instrumento), así como la densidad ρ (debido a las propiedades de los fluidos). Esto hace que el periodo de vibración τ dependa también de la presión y de la temperatura: $\tau = \tau(P, T, \rho)$.

Para establecer el *modelo de calibración*, se requiere estimar algunos parámetros intrínsecos del instrumento a cada temperatura y presión. La determinación de los parámetros se hace mediante una calibración con uno o varios fluidos de referencia de densidad conocida a las condiciones de T y P de interés. La calibración del DTV puede realizarse de diversas formas [62] [56]. La forma más común es el *método clásico* que consiste en utilizar dos fluidos de referencia, con densidades conocidas a las condiciones de temperatura y presión a las cuales se va a estudiar el fluido de interés. Un ejemplo de dos fluidos de referencia, comúnmente utilizados en algunos estudios, son el agua y el nitrógeno [33]. Otra forma de calibración son los métodos que toman como referencia el tubo vacío o modelos de calibración *continuos de trayectorias mecánicas forzadas* (FPMC) [56] tomando diferentes consideraciones en cuanto a la física del tubo vibrante. Con cualquier modelo, o método, de calibración se tienen incertidumbres debido a los procedimientos y errores generados por dicha calibración. En general esta incertidumbre es del orden de 0.1 a 0.5 $kg\ m^{-3}$. Si no fuera por estos errores, el método es capaz de proporcionar densidades precisas hasta de una parte por millón.

El uso del densímetro de tubo vibrante, actualmente, se ha extendido para realizar estudios a altas presiones y diferentes temperaturas, generalmente para sistemas líquido – vapor, con diferentes arreglos de equipos experimentales. Algunos arreglos, como se ha comentado, involucran al DTV o a varios DTVs acoplados con otra técnica [29]. Otros arreglos contemplan sólo el DTV y, en estos casos, se ha buscado extender sus posibilidades de medición. El presente trabajo es una contribución en ese sentido.

En este ámbito, se ha logrado caracterizar, con un solo instrumento, zonas de importancia del estado termodinámico de los sistemas como, por ejemplo, mediciones de densidades de fluidos comprimidos en la cercanía de la zona crítica de fluidos puros y mezclas, o datos simultáneos de densidades y presiones de saturación de fluidos

puros y mezclas que presentan equilibrios del tipo líquido – vapor o líquido – sólido. En el caso de los equilibrios líquido – vapor, la determinación de los datos de densidad a la presión de saturación se hace mediante una detección *in situ* de las condiciones de equilibrio aprovechando una metodología *casi* continua de medición y la posibilidad de detectar cambios apreciables del comportamiento vibratorio del instrumento en estas situaciones. Aún así, el DTV tiene limitación en lo que se refiere a su intervalo de temperatura de operación, de 253 a 423 K, y presión, hasta 400 bar o 700 bar, dependiendo del tubo vibrante que se utilice.

Aun con estas limitaciones, el DTV tiene ciertas ventajas sobre algunos otros métodos. Por ejemplo, el DTV utiliza un volumen de muestra pequeño (alrededor de 1.8 cm^3). Esto es de interés en varios aspectos: uno es que, si se trata de un componente de alto costo o de síntesis delicada, se reduce el gasto del mismo. También, si se está estudiando un fluido de naturaleza peligrosa, lo mejor es utilizar la menor cantidad posible además de los cuidados usuales.

En el laboratorio de termodinámica de la SEPI ESIQIE–IPN existen dos arreglos experimentales disponibles basados en un densímetro de tubo vibrante. El primero es acoplado con una celda de volumen variable [36] y el segundo consta de un densímetro solo [57], como el utilizado en la referencia [58], pero de un modelo diferente para alcanzar presiones hasta 700 bar. El segundo arreglo experimental es el que se utiliza en el presente trabajo, el cual ha sido utilizado para desarrollar estudios PVT de mezclas en fase homogénea para diversos sistemas binarios [37]. El principal objetivo de utilizar dicho equipo es nuevamente extender la técnica para estudiar la detección del equilibrio entre fases en el caso de mezclas que presentan un equilibrio líquido – líquido y así obtener la información simultánea de las densidades de las fases líquidas coexistentes y de las condiciones de presión de saturación de los líquidos en equilibrio.

Actualmente, el DTV se ha utilizado extensamente en estudios para describir el comportamiento PVT de sistemas homogéneos. En cuanto a la obtención de datos de equilibrio líquido-vapor, algunos estudios han utilizado esta técnica para determinar simultáneamente la curva de saturación (presión de burbuja, presión de rocío) y densidades de líquido y vapor saturados [63–65], mediante una detección directa de las condiciones de equilibrio dentro del densímetros de tubo vibrante. Actualmente, la determinación de equilibrios mediante esta técnica sólo existe para el caso del equilibrio líquido-vapor.

La detección y medición del equilibrio líquido-vapor mediante la técnica de densimetría de tubo vibrante para un punto de rocío, se presenta como en la Figura 1.13. La Figura 1.13 muestra los datos experimentales de una fase vapor, la cual se mide partiendo de una baja presión hasta la presión de saturación. Como se puede observar, se presenta un comportamiento creciente del periodo de vibración conforme aumenta la presión.

Existe un quiebre característico del comportamiento el cual indica que se inicia la etapa de transición de fase donde coexisten una fase líquida formándose en una fase

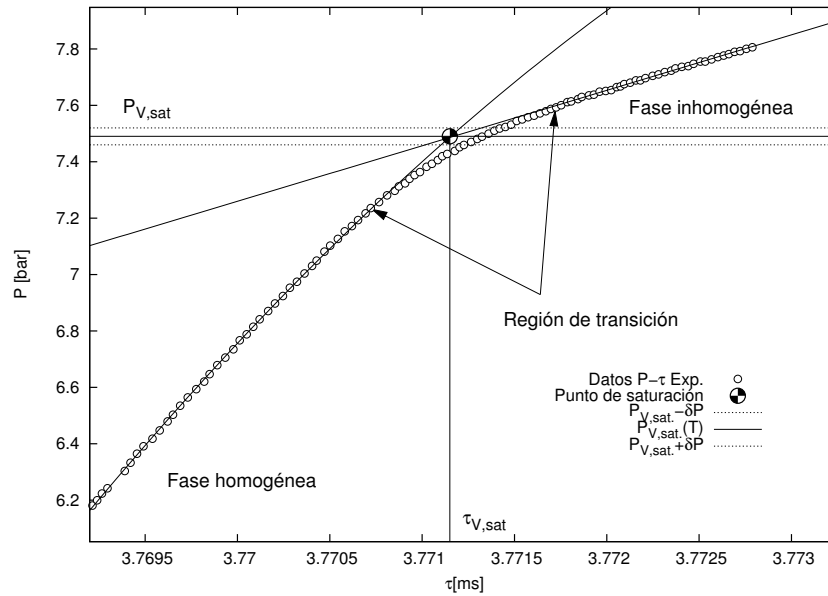


Figura 1.13: Presión en función del Periodo de vibración (τ) en un punto de rocío. [63]

vapor. El quiebre es un indicador del inicio de la transición y, por lo tanto, de las condiciones del equilibrio. Con lo anterior, es posible determinar el punto de rocío que se localiza en la intersección de la curva de una correlación $P(\tau)$, ligeramente extrapolada, y la línea de transición estimada por una correlación local de algunos datos pertenecientes a una fase no homogénea. Los datos registrados en fase no homogénea son muy inestables y sus composiciones no se conocen. Por lo tanto, el comportamiento aquí no corresponde a un comportamiento físico cuantificable. Lo único que se busca es tener una idea razonable de que existe un cambio en el comportamiento $P(\tau)$. Lo que provoca una pendiente en la línea de transición, es que, en una mezcla, existe usualmente una diferencia entre la presión de rocío y la presión de burbuja. Una vez que se alcanza el punto de rocío, en la región de transición, la composición se modifica al elevar la presión por condensación preferencial de los compuestos pesados; de manera que esta pendiente no es representativa del cambio de presión entre rocío y burbuja a temperatura constante y no corresponde a una isoterma a la composición definida de la mezcla.

A diferencia del punto de rocío, la medición de un punto de burbuja se inicia con una presión mayor a la saturación. Se inicia un decremento hasta el punto de saturación, por lo cual la detección del equilibrio se manifiesta como en la Figura 1.14 de la referencia [63].

Al igual que en el caso del punto de rocío, el punto de burbuja se detecta experimentalmente mediante un quiebre en la isoterma que se está midiendo. El punto de burbuja se localiza en la intersección de la curva con el principio de la línea de

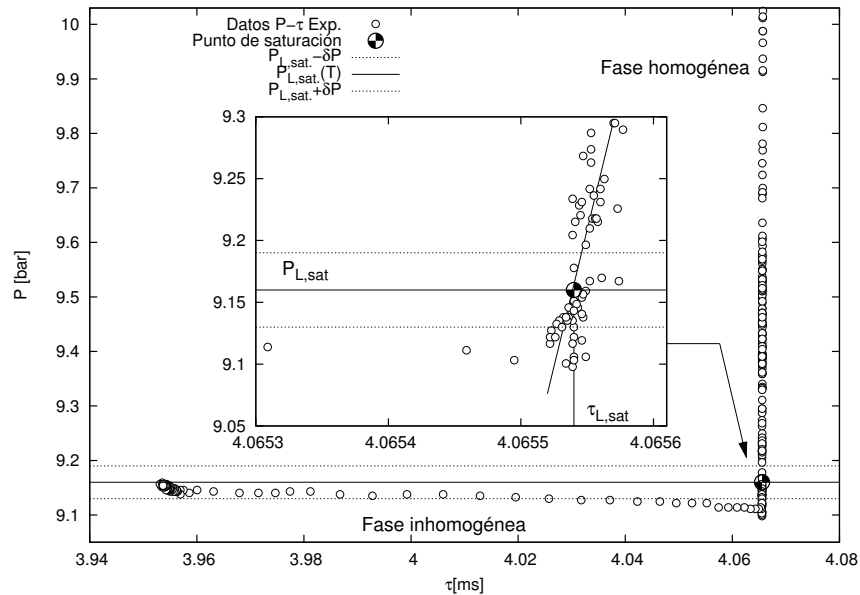


Figura 1.14: Presión en función del Periodo de vibración (τ) en un punto de burbuja, [63]

transición líquido \rightarrow vapor. En este caso, debido a la formación de burbujas de vapor dentro del líquido, el fenómeno de transición es muy notable, por lo que se deben obtener puntos experimentales en la zona de transición muy cercanos al comportamiento homogéneo (para evitar inestabilidades fuertes de la presión). La tendencia decreciente en la región no homogénea, en este caso, no se puede observar de manera confiable.

La Figura 1.14 muestra un comportamiento muy local, alrededor del punto de saturación, en el cual no es posible observar una tendencia regular; se encuentran fuertes fluctuaciones de la presión y del periodo, y hasta se nota un ligero subenfriamiento del líquido.

En general, el quiebre que se presenta en la curva $P(\tau)$ es la característica que permite la detección del equilibrio líquido – vapor en la técnica de densimetría de tubo vibrante. De manera similar, en la referencia [66] se detecta el equilibrio L – V en curvas isotérmicas de Presión en función del Volumen ($P-V$). La curva $P(V)$ presenta un quiebre en un punto de separación de las fases (equilibrio) localizado en su intersección con la línea de transición de las fases. A diferencia del tubo vibrante, el arreglo experimental utilizado en la referencia [66] (método estático de volumen variable) permite medir la presión en la etapa de transición, manteniendo la composición de la mezcla, y entonces se puede observar el comportamiento lineal decreciente real que se espera entre la presión de burbuja y de rocío a composición y temperatura constante.

En el caso del tubo vibrante, que no es exactamente estático porque su principio (vibración del tubo) es dinámico, no es posible mantener el sistema en equilibrio termodinámico estático en la región de dos fases. En la región homogénea, este equilibrio se puede obtener considerando que la vibración es estable y uniforme. En la región de dos fases, no hay manera de saber donde se encuentra la interfase en cualquier momento; la dinámica del tubo se vuelve inestable.

La implicación que eso tiene en la detección con el tubo vibrante es que, al contrario del método empleado en la referencia [66], la detección tiene que ser dinámica. Es decir, llevar a cabo mediciones en flujo continuo, a partir de una cierta presión de la fase homogénea, hasta que se pueda observar, dinámicamente, un cambio en el comportamiento. Una implicación fuerte de eso es la necesidad de contar con una adquisición automática de datos lo suficientemente rápida para poder capturar localmente el fenómeno de cambio esperado.

1.4. Síntesis y planteamiento del problema

Resumiendo la información anterior a partir de las diversas referencias bibliográficas indicadas, los sistemas que presentan equilibrios líquido – líquido son estudiados desde varias perspectivas, notablemente en el ámbito de los procesos de extracción. Los diagramas de fases han sido, y continúan siendo, determinados experimentalmente, sobre todo en las condiciones de operación de los procesos donde se utilizan y, más que todo, en función de T a presión baja.

Con la aparición de procesos u operaciones de extracción a más altas presiones, los estudios de los diagramas de fases a altas presiones parecen necesarios para entender el comportamiento complejo de ciertas mezclas y, también, para poder establecer modelos termodinámicos capaces de predecir sus propiedades. Los estudios de las propiedades de estas mezclas, que presentan inmiscibilidades parciales relativamente importantes en sus comportamientos de equilibrio, involucran muchas veces presiones muy altas. Esto no facilita ni la experimentación ni la modelación. Pues las interacciones entre líquidos son más bien conocidas a presión baja y poco se sabe de como les afectan las presiones elevadas. Los temas de experimentación y de modelación para esos sistemas son entonces inseparables y el presente trabajo los contempla.

En las cuestiones de experimentación, existen técnicas que permiten, con más o menos dificultades, determinar las condiciones de equilibrio multifásico de las mezclas consideradas o sus propiedades volumétricas. Algunas veces estas técnicas permiten obtener ambas informaciones de manera simultánea.

Dentro de esas técnicas, la técnica de *densimetría de tubo vibrante* es un método sencillo, que actualmente llama la atención porque es económica y, sobre todo, precisa y sencilla de utilización. Esta técnica es para determinar densidades de fases homogéneas y, pocas veces, ha sido utilizada para medir condiciones de equilibrio.

La razón de esto es que el funcionamiento del instrumento con fases no homogéneas es altamente inestable.

El presente trabajo se apoya sobre estudios previos (estudio LV de mezclas de refrigerantes) en los cuales se muestra que es posible detectar, directamente dentro del instrumento, los límites de funcionamiento cuantificables del mismo, y así relacionar este límite con la aparición de una fase no homogénea. Es decir, se detecta una falla (cambio) del comportamiento del instrumento la cual se relaciona con condiciones de equilibrio entre fases en el fluido. La ventaja de la técnica es que se obtienen, para mezclas sintéticas, las presiones y las densidades en la saturación simultáneamente, con un sólo instrumento. Las transiciones estudiadas *in situ*, hasta ahora con esta técnica, son transiciones: vapor – líquido y líquido – vapor. El reto de este trabajo es, por consiguiente, explorar si es posible detectar en un densímetro de tubo vibrante, transiciones de fases, las cuales no presentan propiedades volumétricas muy diferentes entre ellas como, por ejemplo, las que ocurren cuando dos líquidos están en equilibrio. La hipótesis es que el instrumento es lo suficiente sensible a cambios muy leves en el estado termodinámico del fluido como para poder detectar la aparición de una gota de líquido más ligero en un líquido menos ligero y viceversa.

Se aprovecha lo anterior para llevar a cabo la detección *in situ* de varios tipos de equilibrios líquido – líquido (y en dados casos líquido – vapor) en un densímetro de tubo vibrante y la determinación simultánea de los datos $PT - \rho_{LL}, z$ o $PT - \rho_{LV}, z$ y $P - T - z$ en condiciones de equilibrio de un sistema binario de interés. El estudio está enfocado al sistema etano + 1-propanol, tomado como sistema de prueba, porque se sabe que este sistema es de tipo V y presenta características que permiten pensar que se puede estudiar en el densímetro. Por otra parte, se eligió también este sistema por el interés que presenta técnicamente, como se comentó en este capítulo de antecedentes.

En el siguiente capítulo se presenta el método experimental que se estableció para este trabajo, con consideraciones sobre las metodologías empleadas y los procedimientos utilizados y desarrollados.

Capítulo 2

Método experimental

2.1. Diseño Experimental

2.1.1. Equipo Experimental

El equipo en el cual se llevaron a cabo las mediciones para la obtención de datos experimentales del equilibrio líquido – líquido, es básicamente el mismo que se desarrolló y utilizó para las mediciones de densidades en fases homogéneas de diversos sistemas binarios [37] y fluidos puros [62]; trabajos en los cuales se describe a detalle el equipo a utilizar.

La presente descripción volverá a dar algunas bases del método experimental y se enfocará en las modificaciones de metodología aportadas en este trabajo.

La herramienta básica del equipo es un tubo vibrante modelo Anton Paar DMA-512P, que puede operar en un intervalo de temperatura de 263 K hasta 423 K y presiones de 0 hasta 700 bar. El arreglo experimental se muestra en la Figura 2.1. El equipo consta de tres partes principales que son:

1. Una línea de carga y presurización,
2. La celda Anton Paar DMA-512P,
3. Circuito de medición de presión y relevo.

La línea de carga y presurización consta de dos partes principales: la *celda de carga* y un *generador de presión hidráulico* (ver Figura 2.1). En la celda se llevan a cabo dos funciones básicas para iniciar la medición de cualquier sistema. Primero, la celda se utiliza para preparar mezclas mediante la técnica de pesadas sucesivas [37, 50]. La segunda función es presurizar la mezcla hasta una presión dada mediante un piston interno que aísla el agua de presurización del fluido de estudio y el generador de presión hidráulico. La celda soporta como límite de presión 800 bar.

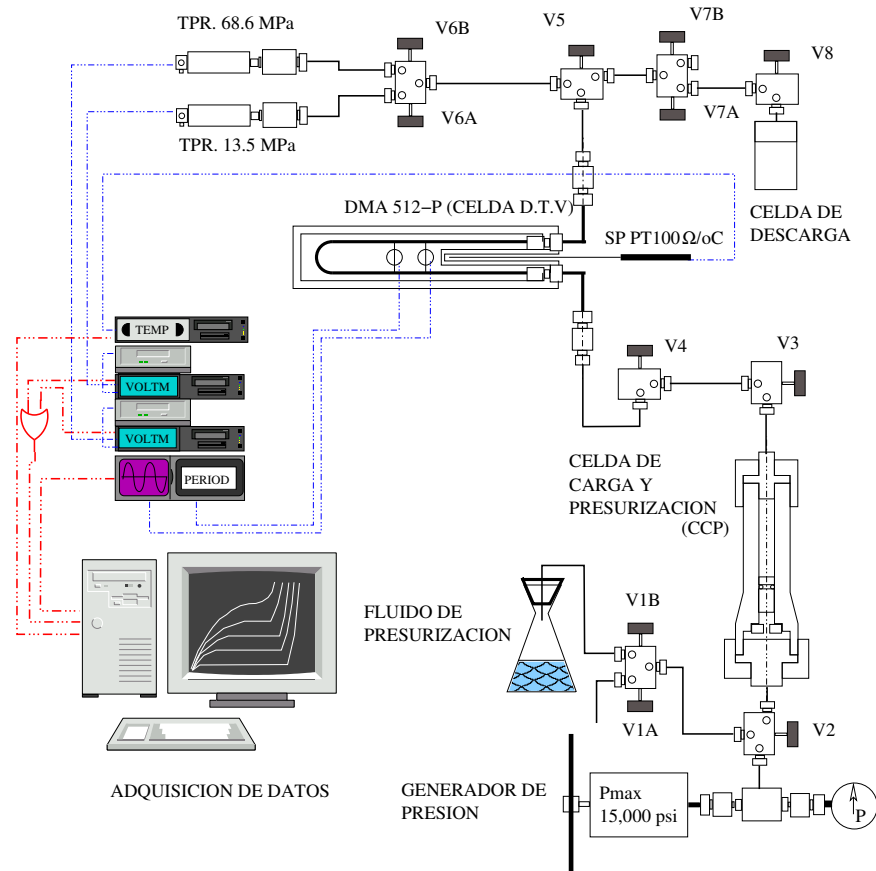


Figura 2.1: Arreglo experimental. *Reproducido con autorización del autor [37].*

La celda Anton Paar DMA-512P se puede considerar como la parte central del equipo. En ella, se mide el periodo de vibración a ciertas condiciones de presión y temperatura.

El circuito de medición de presión se encarga básicamente de medir las condiciones de presión y temperatura que existen en el DTV. La presión se mide utilizando dos transductores de presión DRUCK PMP 4060; uno con un intervalo de medición de 0 a 138 bar (TRP1) y otro con un intervalo de medición de 0 a 687 bar (TRP2) (estos transductores se calibran antes de empezar las mediciones), ambos con una exactitud de $\pm 0.04\%$ en plena escala según el fabricante; mientras que la temperatura se mide mediante una sonda de resistencia de platino la cual fue calibrada de acuerdo a la *EIT90* con certificado referido al NIST, con una incertidumbre de ± 0.005 K. La sonda esta conectada a un termómetro (F250 AΣL) con una incertidumbre propia de ± 0.015 K. La incertidumbre total sobre la temperatura es de ± 0.02 K.

Estos medidores (de presión y temperatura) están conectados a una interfaz de adquisición de datos mediante la cual se registran datos de presión, temperatura,

periodo de vibración, tiempo y número de dato. El programa de adquisición regresa archivos de la forma que se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Ejemplo de un archivo generado por el programa de adquisición de datos.

No. Dato	Temperatura (°C)	$\tau(ms)$	Tiempo (s)	Presión (bar)
1	39.007	4.0419354	19.09	398.090
2	38.997	4.0419146	22.55	397.915
3	38.990	4.0418984	25.94	397.754
.				
.				
.				
1330	38.851	4.0385444	4814.58	299.824
1331	38.851	4.0385435	4818.28	299.826
1332	38.851	4.0385439	4821.99	299.827

Es importante que el programa de adquisición devuelva las variables con el número de dígitos necesarios para el tratamiento numérico posterior de los datos. El número de dígitos en los datos de la Tabla 2.1, corresponde al límite de la estabilidad de las variables T y P durante las mediciones.

La temperatura T se registra con 3 dígitos porque el (mK) corresponde al nivel de fluctuación de T por la regulación térmica. Es 10 veces menor que el nivel de incertidumbre en temperatura, pero, lo interesante aquí es aprovechar la sensibilidad de la sonda de resistencia de platino más que su exactitud. Se recuerda que es necesario tener fluctuaciones del orden del (mK) para obtener una estabilidad del orden de 10^{-6} ms en los periodos de vibración.

La incertidumbre sobre las presiones son del orden de la centésima de bar, en especial para el transductor de escala 138 bar. Se registran datos con 3 dígitos para evitar errores de redondeo más allá de la precisión de los instrumentos en los tratamientos de datos posteriores.

La estabilidad de las mediciones de periodos cuando T y P son mantenidas estables (con fluctuaciones del orden del *mbar* en presión y del *mK* en temperatura) es del orden de 10^{-6} ms. La séptima decimal se registra para poder redondear la sexta y saber donde exactamente se encuentra el nivel de fluctuaciones en condiciones definidas. Se puede mostrar que las fluctuaciones del orden de 10^{-6} ms son producidas por fluctuaciones de 1 mbar en la presión de un líquido alrededor de 60 bar, por ejemplo en las regiones donde las mediciones de periodo se efectúan en régimen de flujo continuo. Se puede imaginar un líquido que localmente tiene un comportamiento tal que $P \propto \rho$. El modelo de calibración del densímetro permite evaluar en estas condiciones la influencia de una fluctuación de presión a temperatura perfectamente estable, debida, por ejemplo, a un flujo de materia controlado

en el circuito: $P \propto (\tau^2 - \tau_0^2)$, donde la proporcionalidad depende de la estabilidad térmica del instrumento. En términos de error la ecuación anterior se puede escribir en la forma: $\delta\tau \approx (\tau^2 - \tau_0^2)/(4\tau) (\delta P/P)$.

Las siguientes condiciones numéricas son típicas de las mediciones y fueron tomadas en un punto cercano a las condiciones de saturación a $x_{etano} = 0.7607$: $T = 313.504 \text{ K} \pm 0.0008 \text{ K}$, $P = 57.991 \pm 0.017 \text{ bar}$, $\tau = 4.0229346 \pm 0.000004 \text{ ms}$, $\tau_0 = 3.9249457 \pm 0.0000004 \text{ ms}$. Las desviaciones mencionadas aquí no son las incertidumbres sobre los datos sino las dispersiones que presentan en una población de mas de 200 puntos tomados a condiciones estables de temperatura, es decir, cuando la temperatura no se aleja de mas de 1 mK de su valor promedio en la población. El resultado del calculo para una variación de 1 mbar produce $\delta\tau \approx 8.3 \times 10^{-7} \text{ ms}$.

2.1.2. Procedimiento experimental general

El procedimiento general de medición para la obtención de densidades en fase homogénea de mezclas es básicamente el mismo que el utilizado por De la Cruz de Dios [37]. Dicho procedimiento es isotérmico y consta de los siguientes pasos:

1. Se fija la temperatura en el DTV, a la cual se va a llevar la medición, y se regula mediante un baño termostático con recirculación de trietilenglicol en una chaqueta aislada térmicamente alrededor del tubo vibrante.
2. Se calibra el densímetro de tubo vibrante a la temperatura de medición utilizando como fluido de referencia al agua y el modelo de FPMC [62] con referencia a vacío (ver más adelante).
3. Preparación de la mezcla binaria deseada a una composición establecida mediante el método de pesadas sucesivas [37, 50] en la celda de carga y presurización (ver adelante).
4. Se coloca la celda de carga y presurización en el circuito experimental, posteriormente se presuriza la mezcla a una presión dada.
5. Se hace vacío al circuito experimental, con el fin de asegurar que éste no contenga aire o alguna sustancia que pueda contaminar la mezcla (la válvula que conecta la celda de carga al circuito debe permanecer cerrada – V4 en la Figura 2.1).
6. Se alimenta la mezcla desde la celda de carga y presurización hacia el DTV a una presión determinada P1 (un poco menor de 138 bar para no rebasar el límite del TRP1). Esto se hace abriendo la válvula de la celda de carga –V3–, posteriormente se abre la válvula de entrada al DTV – V4 – y se mantiene cerrada la válvula que conecta la celda de desfogue – V7A–. Se determina que el DTV esta lleno una vez que la presión desde la celda de carga se mantiene estable a P1. Sin embargo, como el llenado se hace desde el vacío, la mezcla que

se encuentra en ese momento en el circuito presenta una separación de fases; la composición de las fases no es la misma que en la celda de reserva.

7. *Fase de rehomogeneización.* Se genera un flujo estacionario a la salida del tubo vibrante, abriendo ligeramente la válvula de la celda de desfogue – V7A y V8 –, manteniendo la presión en la celda de carga y presurización (la presión se regula con el generador de presión hidráulico); hasta que se logra tener una mezcla homogénea dentro del DTV, lo cual se determina observando continuamente la estabilidad del periodo de vibración alrededor de la presión de alimentación ($\approx P1$). Al tener una mezcla homogénea en el DTV; es decir, que a presión constante, manteniendo el flujo a la salida del circuito no se observan fluctuaciones del periodo de vibración más allá de sus fluctuaciones normales, se cierra la válvula de conexión a la celda de descarga – V7A –. Como el fluido fresco, a la composición inicial, ha recorrido varias veces el circuito durante esta operación, obtener la estabilidad del periodo de vibración indica que el fluido fresco ocupa ahora todo el circuito de medición.
8. Se cierra la válvula del TRP1.
9. Se incrementa y establece la presión a la cual se va a iniciar la medición en el DTV (para este trabajo, a 400 bar). Esta presión es mucho mas alta que la presión donde se tiene estimado (mediante la modelación como se explicará en la sección 2.2.3) la presión de saturación de la mezcla a la temperatura de medición.
10. Se deja que se estabilice la presión y temperatura en el DTV. Una vez que se tienen condiciones de medición estables, se adquiere una serie de datos estables (usualmente entre 100 y 200 datos a cada presión establecida) mediante el programa de adquisición de datos.
11. Se procede a tomar el siguiente punto, el cual se establece a una presión menor que en el punto anterior. Para llegar a dicho punto, se depresuriza el DTV a través de la celda de descarga mediante un flujo de materia a través de las válvulas V7A y V8; y se repite el paso anterior.
12. Se repite el paso de depresurización (paso 11) deteniendo el flujo en los puntos de interés fijados (permitiendo que cada punto se estabilice), hasta alcanzar un punto a aproximadamente 10 bar arriba de la presión estimada de saturación. Esto termina el procedimiento para los datos en fase homogénea.
13. Para alcanzar la presión de saturación a partir del último punto, la metodología cambia a mediciones continuas según ciertas características que de detallarán en la sección 3.3.

2.1.3. Calibración de los transductores de presión

Como se mencionó en el párrafo anterior, los transductores de presión deben calibrarse. No existe un periodo de tiempo determinado en el cual deban calibrarse, sin embargo, la calibración de éstos se lleva a cabo al menos una vez cada seis meses o cada vez que se observa una variación a presiones de referencia establecidas. El comportamiento de los transductores se vigila continuamente. La calibración se hace utilizando una balanza de pesos muertos Desgranges & Huot modelo 5304 clase S2, la cual tiene una precisión de $\pm 0.0054\%$. Durante la calibración, se compara la presión real con la señal de salida de los transductores. El transductor TRP1, se calibra aumentando la masa en la balanza, mientras que la calibración del transductor TRP2 se hace empezando con una masa de 50 kg y se va disminuyendo esta masa [37].

Para comparar la presión real P con respecto a la señal de salida de los TRPs (U_{TRPxxx}), se ajusta, usualmente, una función polinomial de segundo orden para establecer una presión $P_{calc.}$ que será la indicación del transductor a los datos obtenidos U_{TRPxxx} en mV.

En este trabajo, se establece una forma de cálculo distinta, con el fin de tomar menos puntos de referencia durante la calibración y, lo más importante, lograr empatar las mediciones de los dos TRPs a dos puntos en común en sus escalas con el fin de asegurar una consistencia entre las calibraciones de cada transductor y permitir una comparación directa de la estabilidad de esas calibraciones con base a datos de referencia del TRP1. Esto se hizo fijando dos presiones comunes a las escalas de los TRPs: alrededor de 1 bar y alrededor de 100 bar; donde el voltaje correspondiente de cada TRP se midió a un mismo tiempo, es decir, se registró simultáneamente la señal de los dos transductores durante la calibración.

Para obtener el voltaje de los TRPs de forma simultánea, se elaboró un nuevo programa de adquisición de datos, que genera archivos con datos de tiempo, voltaje del TRP1, voltaje del TRP2 y presión real P de la calibración, como se muestra en la Tabla 2.2.

Tomando como referencia a los dos puntos de presión establecidos, para igualar la medición de los dos transductores se genera una expresión en función de dos parámetros ajustables y los datos de los puntos de referencia (ver ecuación 2.1).

$$P_{cal} = \frac{F_0 U_{100} - F_{100} U_0}{U_{100} - U_0} + \left[\frac{F_{100} - F_0}{U_{100} - U_0} \right] U_{TRPxxx} + C U_{TRPxxx}^2 + D U_{TRPxxx}^3 \quad (2.1)$$

donde:

- U_{TRPxxx} : Voltaje de salida del TRP1 o TRP2 a cualquier presión P
- U_0 : Voltaje de salida a $P = P_{atm.} \approx 0.78$ bar
- U_{100} : Voltaje de salida a $P_{ref.} \approx 83$ bar

Tabla 2.2: Ejemplo de archivo generado por el programa de adquisición de datos de calibración de los transductores.

Tiempo (s)	U_{TRP2}, mV	U_{TRP1}, mV	P_{REAL}, bar
65.39	0.7250	3.5754	99.798
66.30	0.7249	3.5759	99.798
67.09	0.7251	3.5757	99.798
.			
.			
.			
85.84	0.7251	3.5756	99.798
86.63	0.7250	3.5761	99.798
87.43	0.7249	3.5753	99.798

- C, D : Parámetros ajustables para cada transductor
- $F_0 = P_0 - C U_0^2 - D U_0^3$ donde P_0 es la presión real correspondiente a la medición a P_{atm} .
- $F_{100} = P_{100} - C U_{100}^2 - D U_{100}^3$ donde P_{100} es la presión real correspondiente a la medición a P_{ref} .

Tabla 2.3: Parámetros de calibración de los transductores.

Fecha	Transductor	a	b	C	D
Oct.,2003	138 bar	0.95602	0.027662	-5.15×10^{-9}	0.0
Oct.,2003	687 bar	-0.3307	0.138215	-8.57×10^{-8}	1.75×10^{-11}

Los últimos parámetros obtenidos de la calibración de los transductores se muestran en la Tabla 2.3. Donde se definió $a = (F_0 U_{100} - F_{100} U_0) / (U_{100} - U_0)$ y $b = (F_{100} - F_0) / (U_{100} - U_0)$.

Se nota, en la Tabla 2.3, que los valores de C y D , para una de las últimas calibraciones, son muy pequeños lo que revela que la curvatura de la curva de calibración es casi nula; sin embargo se toma en cuenta. Se pueden usar pocos puntos de calibración a posteriori sabiendo que el comportamiento de los transductores es *casi* lineal. Los datos a P_{atm} .¹ y a P_{ref} . sirven para la recalibración de los dos transductores y para verificar, en continuo, que sus indicaciones no varían y son coherentes. Sólo algunos puntos adicionales de referencia, en el medio y extremo de la escala de medición, son necesarios para recalcular el valor de C y D . Usualmente, los puntos de calibración,

¹La presión atmosférica se mide mediante un barometro digital DRUCK DPI 140 con una precisión de $\pm 0.01\%$ de la lectura.

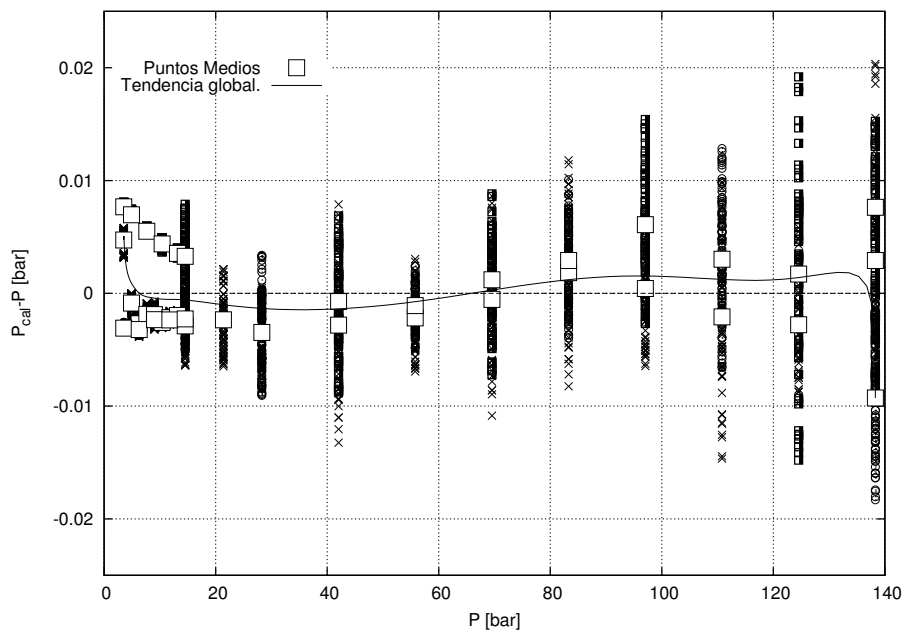


Figura 2.2: Residuos respecto a la presión de referencia en la calibración del transductor TRP1.

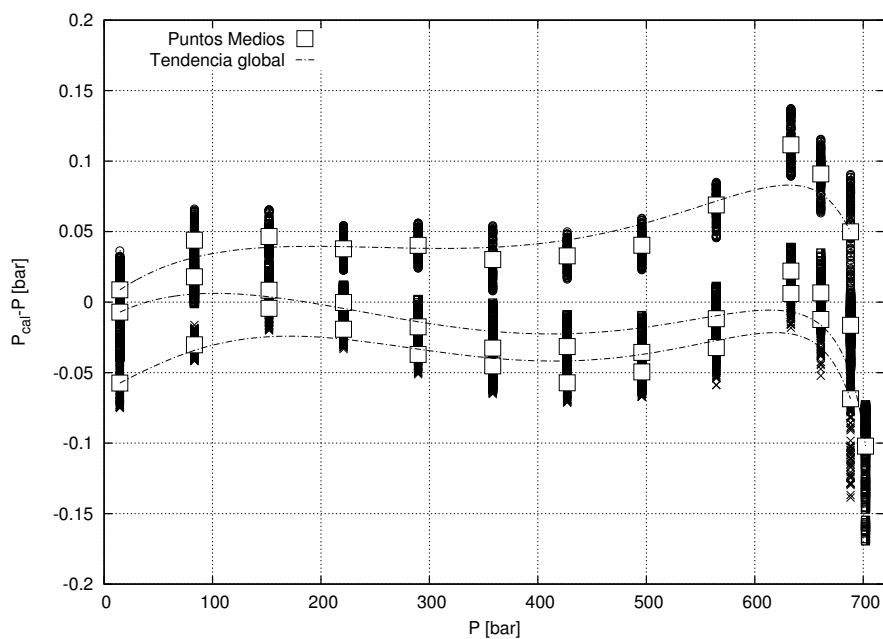


Figura 2.3: Residuos con respecto a la presión de referencia en la calibración del transductor TRP2.

en terminos de masa utilizada en la balanza de pesos muertos y la presión correspondiente, son: 0 kg ($\approx P_{atm}$), 2 kg (≈ 28 bar), 4 kg (≈ 56 bar), 6 kg (≈ 83 bar) y 10 kg (≈ 138 bar) para el TRP1 y 0 kg ($\approx P_{atm}$), 6 kg (≈ 86 bar), 16 kg (≈ 221 bar), 36 kg (≈ 495 bar) y 50 kg (≈ 687 bar) para el TRP2.

En las Figuras 2.2 y 2.3 se muestran las desviaciones de la presión calculada respecto a la presión de referencia dada por la balanza. Los valores de C y D se ajustan sobre los puntos de calibración. Las Figuras 2.2 y 2.3 corresponden a tres calibraciones para cada transductor respectivamente, tomando 17 puntos de referencia para el TRP1 y 13 para el TRP2, dentro de los cuales están los de referencia. Los datos adicionales fueron tomados para averiguar la consistencia de las correlaciones. Los *puntos medios*, que aparecen en estas figuras, corresponden al centro estadístico de toda una serie de datos, tomados en cada punto de calibración. La posición de estos puntos toma en cuenta la dispersión de la indicación de los transductores, sobre un tiempo del orden de una hora, debido a los límites de sensibilidades de los multímetros (HP34401A) que miden sus respuestas: ± 2 a $\pm 4 \mu V$. Las calibraciones pasan adecuadamente por estos puntos.

La incertidumbre del TRP1 es del orden de ± 0.01 bar y la desviación relativa se encuentra entre 0.5 % a 1 bar y 0.014 % de la escala completa. La dispersión del TRP2 es del orden de ± 0.12 bar y la desviación relativa se encuentra entre 0.05 % a 80 bar (presión mínima a la cual se utiliza este transductor) y 0.03 % de la escala completa. Estos datos son conformes con lo especificado, en plena escala, por el fabricante: ± 0.04 %, incluso un poco mejor por la ligera no linealidad que se toma en cuenta en el modelo adoptado.

2.1.4. Calibración del DTV

Con el equipo experimental se obtienen datos de temperatura, presión y periodo de vibración. A partir del periodo de vibración se obtiene la densidad, a una temperatura y presión dadas, mediante un modelo físico de calibración llamado FPMC (ecuación 2.2) [56, 62].

$$\rho = \frac{M_0}{V_i} \left[\frac{K}{K_0} \frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right] \quad (2.2)$$

En la ecuación 2.2, los parámetros son γ_t y γ_2 que son contribuciones a la variación relativa de longitud del tubo vibrante, L , debido a una variación de P (ver [62]) expresada por:

$$L = L_{00} \exp \left[\int_{T_0}^T \alpha(T) dT + \gamma_t (P - P_0) + \frac{\gamma_2}{2} (P^2 - P_0^2) \right] \quad (2.3)$$

L_{00} es la longitud del tubo a condiciones de referencia T_0 y P_0 , y $\alpha(T)$ es el coeficiente de dilatación térmica del acero del tubo vibrante, que no involucra más

parámetros ajustables, para un instrumento dado. Poniendo:

$$\frac{M_0}{V_i} = \frac{M_0}{L_{00}} \left(\frac{L_{00}}{V_i} \right) \quad (2.4)$$

se demuestra, ver [62], que L_{00}/V_i no depende de L_{00} . Así, el tercer parámetro a determinar es la fracción M_0/L_{00} . Para llevar a cabo la calibración del densímetro [62], se necesita sólo un fluido de referencia el cual se trata experimentalmente de forma análoga al fluido de estudio en fase homogénea líquida:

- Con el TRP1, se toman 5 puntos a aproximadamente 1, 20, 50, 100 y 140 bar de la siguiente forma:
 1. Se establece la temperatura a la cual se va a calibrar y se hace el vacío al circuito experimental,
 2. Se carga el DTV con el fluido de calibración: en este caso agua destilada pura para análisis,
 3. Se establece la presión del primer punto de calibración (≈ 1 bar),
 4. Se deja que se estabilice la presión y temperatura, y se toma una serie de datos,
 5. Posteriormente, se incrementa la presión en el DTV hasta el siguiente punto de calibración, y se repite el paso anterior,
 6. Se repite el paso anterior hasta medir todos los puntos de calibración establecidos para este transductor (TRP1).
- Con el TRP2, se toman 6 puntos a aproximadamente 700², 500, 300, 200, 100 y 50 bar. El procedimiento de medición es el mismo que para el TRP1, con excepción que se inicia en el punto de mayor presión (700 bar) y se despresuriza el DTV para pasar de un punto de calibración a otro.

En este trabajo se utiliza agua pura de grado análisis (MERK®) como fluido de referencia, lo cual permite determinar los coeficientes que dependen de la temperatura y de la presión en el modelo de calibración (ecuación 2.2), ver la referencia [62] para los detalles.

La incertidumbre en las densidades se obtiene de la propagación de las incertidumbres en la presión, temperatura y periodo de vibración, en la Ecuación 2.2. El cálculo de la incertidumbre en la densidad se puede hacer utilizando una fórmula de propagación (ver [37]) o mediante una aproximación de la diferencial de la densidad dada por la Ecuación 2.2. En este trabajo, las incertidumbres en ρ se estimaron con el segundo método.

²El TRP2, PMP4060 de DRUCK®, admite 40 % de sobrecarga en presión respecto a su escala de medición (≈ 687 bar). Una medición a 700 bar representa una sobrecarga de sólo 1.6 % de la escala completa.

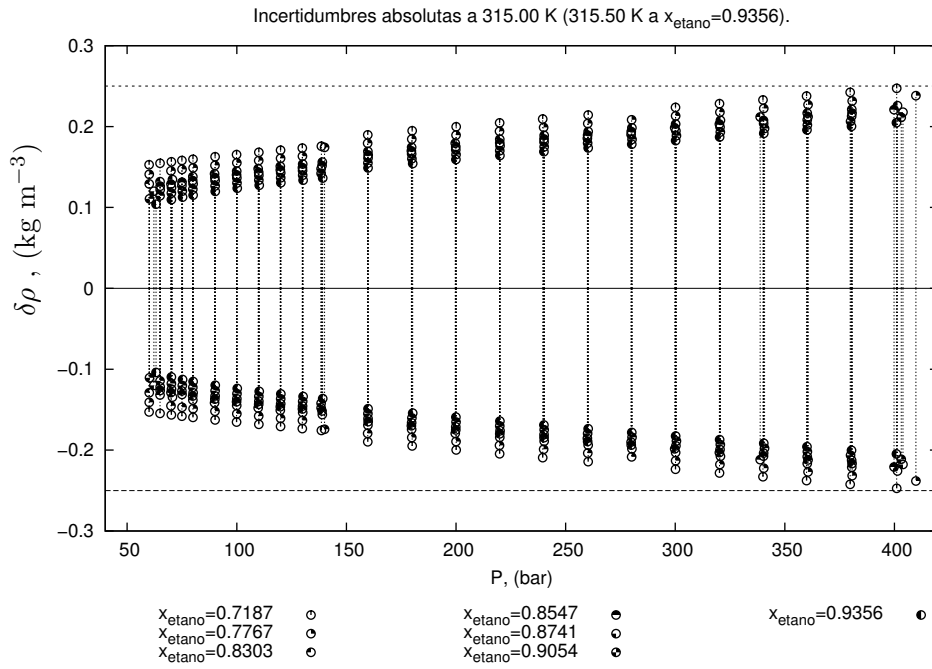


Figura 2.4: Incertidumbre absoluta en ρ .

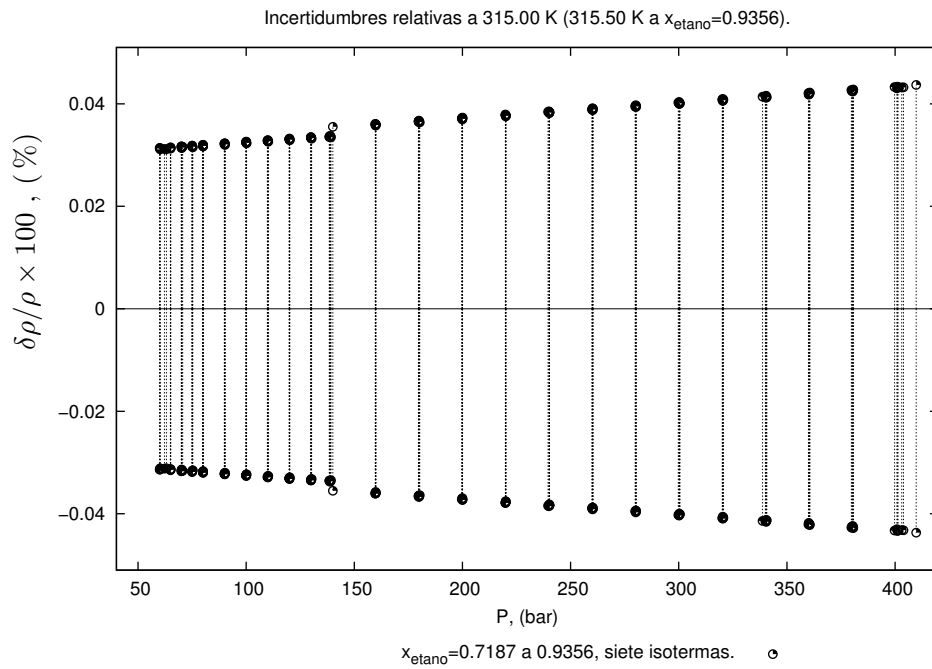


Figura 2.5: Incertidumbre relativa en ρ .

A partir del trabajo de la referencia [62], la incertidumbre en ρ se puede aproximar mediante:

$$\delta\rho \leq \delta \left[\frac{M_0}{V_i} \right] + \delta \left[\frac{M_0}{V_i} \right] \frac{K}{K_0} \frac{\tau^2}{\tau_0^2} + \frac{M_0}{V_i} \delta \left[\frac{K}{K_0} \right] \frac{\tau^2}{\tau_0^2} + \frac{M_0}{V_i} \frac{K}{K_0} \delta \left[\frac{\tau^2}{\tau_0^2} \right] \quad (2.5)$$

donde los términos $\delta[-]$ se evalúan a partir de las expresiones de [62]. Para esto se necesitan las incertidumbres en los parámetros del modelo FPMC, que se obtienen de los resultados de su ajuste a los datos de densidad de referencia del agua. En este caso, se tomaron valores promedios de los parámetros, a partir de la Tabla 3.2, y sus incertidumbres respectivas son los valores de sus varianzas que se obtienen en el ajuste del modelo (error asintótico). Los valores son: $M_0/L_{00} = 0.331107 \text{ (g m}^{-1}\text{)} \pm 0.00002$, $\gamma_t = 1.00153 \times 10^{-6} \text{ (bar}^{-1}\text{)} \pm 0.01 \times 10^{-6}$ y $\gamma_2 = 3.45 \times 10^{-11} \text{ (bar}^{-2}\text{)} \pm 0.1 \times 10^{-11}$. Las incertidumbres en los parámetros de estado son: $\delta T = \pm 0.02 \text{ K}$, $\delta P = \pm 0.01 \text{ bar}$ para $P < 140 \text{ bar}$ y $\delta P = \pm 0.12 \text{ bar}$ para $140 < P < 400 \text{ bar}$. La incertidumbre en los periodos de vibración es $\delta\tau = \delta\tau_0 = \pm 5 \times 10^{-6} \text{ ms}$. Con estos datos, la mayoría de los términos de la Ecuación 2.5 se pueden calcular, aparte las incertidumbres en los radios interno y externo del tubo vibrante que intervienen en el término $\delta[K/K_0]$. Estas incertidumbres se evaluaron numericamente, calculando la diferencia de esos radios, a las condiciones $T \pm \delta T$ y $P \pm \delta P$. Esto es válido porque se sabe que los radios aumentan simultáneamente con aumentos de la presión y de la temperatura, [62].

La Figura 2.4 muestra el resultado de los cálculos, en valor absoluto, para 7 isothermas alrededor de 315 K y de aproximadamente 50 bar hasta 400 bar. La Figura 2.5 muestra los mismos resultados en términos de incertidumbre relativa en la densidad. En todo el intervalo de medición, contemplado en este trabajo, la incertidumbre absoluta en densidad se encuentra inferior a $\pm 0.25 \text{ kg m}^{-3}$ y la incertidumbre relativa no rebasa $\pm 0.05 \%$.

2.1.5. Preparación de Mezclas

La preparación de las mezclas se lleva a cabo en la celda de carga y presurización, mediante el método de pesadas sucesivas [50, 67], utilizando una balanza analítica modelo Sartorius LCI201S que tiene una precisión de 0.1 mg para masas hasta 1.2 kg. Este método implica que debe alimentarse primero el compuesto más pesado (de menor presión de saturación). La preparación de una mezcla consiste en lo siguiente:

1. Pesar la celda una vez que este a vacío,
2. Alimentar la cantidad de masa m_2 , estimada a partir del volumen total de la celda (expresión 2.6 [37]), del compuesto más pesado. Cuando se trata de un líquido, se calcula el volumen necesario, que corresponde a la masa deseada a partir de su densidad a temperatura ambiente:

$$m_2 = \rho_1 V_{cel} / \left[\frac{W_1 x_1}{W_2 x_2} + \frac{\rho_1}{\rho_2} \right] \quad (2.6)$$

m_2 : Masa del compuesto pesado,

W_1 : Peso molecular del compuesto ligero,

W_2 : Peso molecular del compuesto pesado,

x_1 ; Fracción molar del compuesto ligero,

x_2 ; Fracción molar del compuesto pesado,

ρ_1 : Densidad del compuesto ligero (a temperatura de carga),

ρ_2 : Densidad del compuesto pesado (a temperatura ambiente),

V_{cel} : Volumen de la celda: estimado a partir de una calibración con agua.

3. Alimentar el compuesto ligero (hasta que la celda se llene). Cuando este compuesto (el más ligero) es un gas condensable (es el caso del etano), es necesario condensarlo para alimentarlo a la celda. Esto se logra disminuyendo la temperatura de la celda, enfriándola, hasta una temperatura menor a la de ebullición del líquido, a la presión de la reserva, antes de alimentarlo a la celda. Al momento de la alimentación, se debe mantener la celda a baja temperatura con el fin de contrarrestar el calor de mezclado y alimentar al gas, en estado líquido, hasta que la celda se llene.

Con este procedimiento es posible conocer la composición real de la mezcla sintetizada en la celda de carga mediante las expresiones 2.7.

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{m_i/W_i}{\sum_{j=1}^{n_c} m_j/W_j} \quad i = 1, 2, \dots, n_c \quad (2.7)$$

donde:

n_i : número de moles del compuesto i ,

n_c : número de compuestos,

n : número de moles totales ($\sum_{i=1}^{n_c} n_i$).

En el caso de la mezcla etano + 1-propanol, la incertidumbre en x_i , donde i representa alguno de los dos componentes, se determina mediante:

$$\delta(x_i) \leq 2 \frac{\delta(M)}{W_i} \left[\frac{\sum_j (m_i + m_j)/W_j}{\left(\sum_j (m_j/W_j) \right)^2} \right] \quad (2.8)$$

donde $\delta(M)$ es la incertidumbre en cualquier medición de masa mediante la balanza analítica. Dicha balanza tiene una precisión de ± 0.0001 g. La incertidumbre, en promedio en una medición, se estimó a ± 0.0003 g. En este trabajo, las masas de los

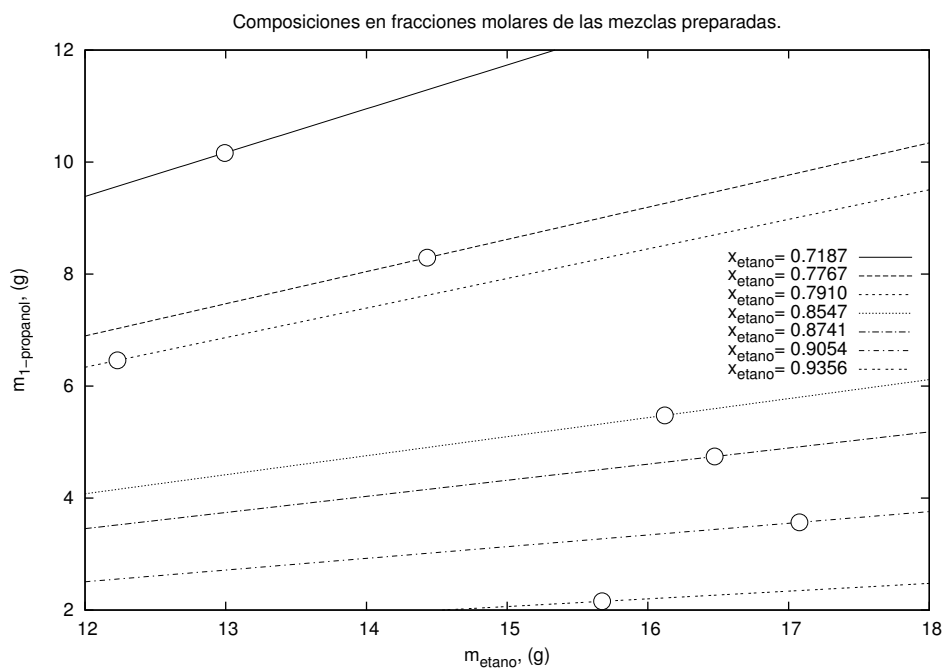


Figura 2.6: Composición, de las mezclas etano + 1-propanol preparadas, en función de las masas de los componentes.

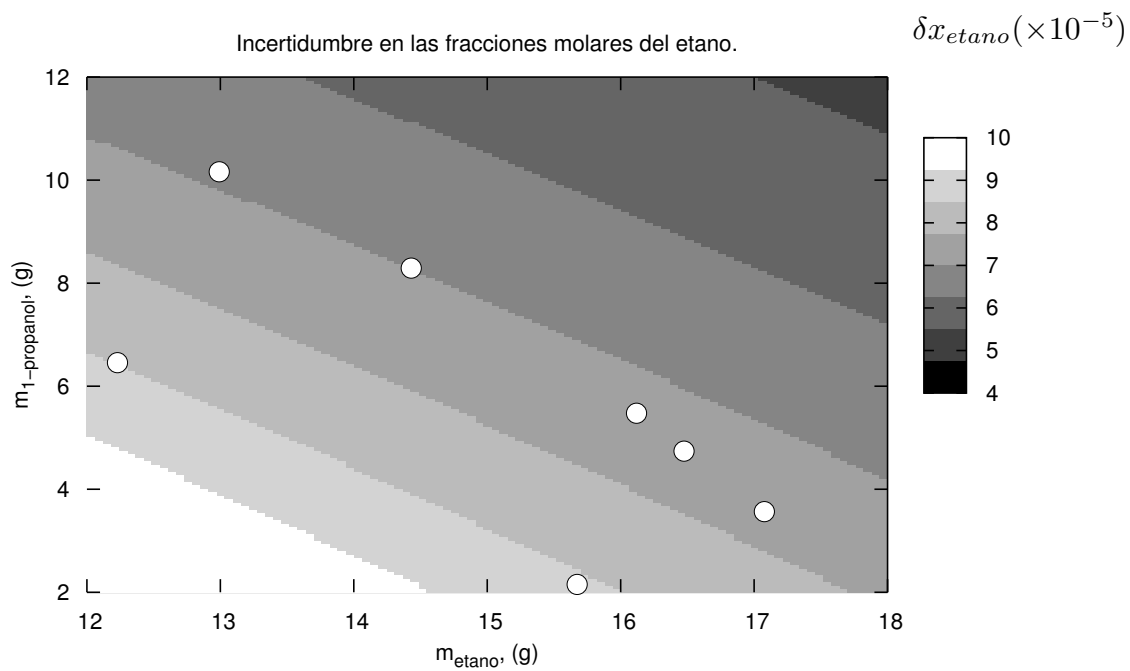


Figura 2.7: Incertidumbre en x_{etanol} .

componentes de la mezcla etano + 1-propanol se determinaron con una desviación estándar entre 0.00015 g y 0.0009 g.

La Figura 2.6 muestra las composiciones de las mezclas preparadas, en término de la fracción molar del etano, en función de la masa de los componentes cargados a la celda de presurización. La Figura 2.7 muestra la incertidumbre en la composición del etano (calculada mediante la Ecuación 2.8) como una función de las masas de cada compuesto alimentado a la celda, para cada una de las composiciones de las mezclas preparadas en este trabajo. Como se puede notar, la máxima incertidumbre en las composiciones del etano está entre 7×10^{-5} y 9×10^{-5} en fracción molar: es decir, $\lesssim 1 \times 10^{-4}$ molar.

2.2. Procedimiento de Medición

Para establecer el procedimiento de medición adecuado para la detección del equilibrio líquido – líquido y la medición de las densidades en fase homogénea simultáneamente, se estableció lo siguiente:

- Para alcanzar el equilibrio, y detectar los cambios que provoca en el funcionamiento del instrumento de medición, se necesita un procedimiento continuo de medición de los periodos.
- Se necesita estudiar la configuración térmica del equipo en función del diagrama de fase supuesto que presenta el sistema de estudio.
- Simultáneamente a la experimentación, se requieren herramientas de modelación para representar o predecir el comportamiento de equilibrio de fases, para el caso de estudio³.

Para establecer un procedimiento de medición continuo, se requiere conocer el comportamiento del sistema de interés, con respecto a la temperatura y a la presión, así como el del tubo vibrante, con respecto a las mismas variables, y cuales son las condiciones de estabilidad del periodo de vibración ante las fluctuaciones de estas variables.

Con los requisitos anteriores y lo que se sabe del comportamiento del tubo vibrante en las mediciones de equilibrio líquido - vapor [58], se definió el tipo de mediciones que se pueden alcanzar para ciertas configuraciones de equilibrio líquido - líquido. Este punto se detallará en el Capítulo 3. En las siguientes secciones se explica la relación que existe entre el comportamiento teórico del fluido y los procedimientos de medición.

³Este punto es útil pero no fundamental. Si no se tiene, para una mezcla dada, ninguna información experimental ni la posibilidad de estimar su comportamiento mediante modelos de estado, sólo queda la opción de hacer pruebas en blanco para estimar a qué condiciones ocurren los fenómenos que se desean caracterizar. Esto implica un incremento consecuente de tiempo en el estudio de una mezcla y en el gasto de reactivos.

2.2.1. Configuración Térmica del Equipo

Generalidades

Se analizaron dos situaciones para las mediciones previstas de equilibrios líquido – líquido mediante un procedimiento continuo, tomando como base los antecedentes sobre los equilibrios líquido – vapor:

- Procedimiento de medición isotérmico,
- Procedimiento de medición isobárico.

De acuerdo a la experiencia en la medición de equilibrios líquido - vapor, el equipo disponible permite alcanzar un punto de equilibrio a temperatura constante variando la presión o a presión constante variando la temperatura. Con el procedimiento de medición isotérmico, se conoce cual es el máximo intervalo de variación de la presión entre dos puntos de mediciones consecutivos que asegure que el periodo de vibración se estabilice en el menor intervalo de tiempo. Por ejemplo, a temperatura constante (con fluctuaciones del orden de ± 0.002 K) el periodo de vibración se establece a un valor estable (con fluctuaciones del orden de $\pm 2 \times 10^{-6}$ ms) en un tiempo del orden de 30 s, después de una descompresión isotérmica de 0.04 bar s^{-1} . La estabilización es un fenómeno rápido mientras se trata de un líquido o gas comprimido. Cerca de un punto crítico el tiempo de estabilización del periodo en las mismas condiciones puede llegar a ≈ 5 min o más. En estas regiones, el régimen de descompresión tiene que ser mucho más lento: $\approx 0.002 \text{ bar s}^{-1}$.

Sin embargo, cuando se hace variar la temperatura a presión constante, el régimen de estabilización del periodo de vibración es mucho más lento. Para conocer este fenómeno y no tener que estabilizar la presión se hicieron pruebas a vacío ($P = 0.0$) midiendo, en continuo y en un intervalo de temperatura dado, las variaciones de los periodos del tubo vacío y los regímenes de estabilización de los mismos.

Se hicieron varias pruebas entre 303 y 362 K, estabilizando la temperatura a un valor e incrementándola, o disminuyéndola, con intervalos de 20 K. El propósito de estas pruebas fué observar la respuesta del instrumento en amplias variaciones de la temperatura. La Figura 2.8 muestra el esquema de variación de la temperatura. En total, el tiempo de medición es de 137 horas, durante las cuales, se efectuaron estabilizaciones de la temperatura, aumentos y disminuciones de la misma a partir de puntos estables.

Estas pruebas dieron información sobre la histéresis y la relajación térmica del instrumento, en términos del periodo de vibración del DTV, cómo lo muestra la Figura 2.9. Esta figura corresponde a las diferencias en el periodo de vibración respecto a una correlación polinomial de segundo orden de los datos experimentales $\tau_0(T)$: $\tau_{calc.}(T) = 1,90547 \times 10^{-7}(T - 273,15)^2 + 0,000508(T - 273,15) + 3,9041257$. Los puntos estables del periodo a vacío se indican por círculos llenos.

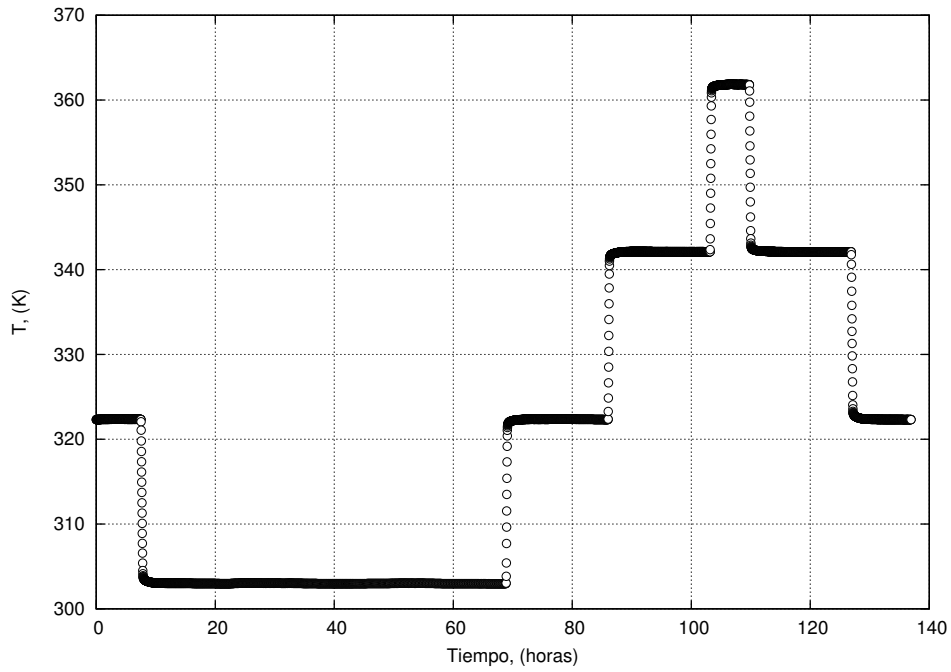


Figura 2.8: Esquema de variación de la Temperatura en función del tiempo.

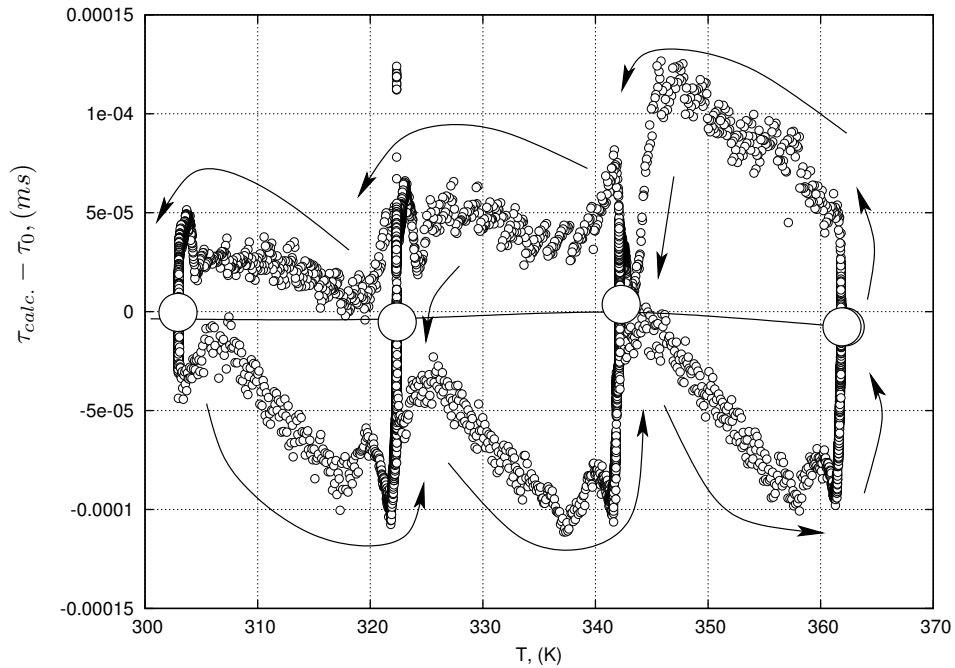


Figura 2.9: Variaciones del periodo a vacío, τ_0 , en función de la temperatura, en régimen térmico dinámico y estático.

Para poder plantear procedimientos isobáricos, en intervalos relativamente importantes de variación de la temperatura se necesitaría, por lo menos, tener una reproducibilidad de la medición del periodo después de algunas variaciones de T . Se observó que el tiempo que se requiere para que la temperatura, y en consecuencia el periodo de vibración, se estabilicen es de hasta $\approx 60000 \text{ s} \approx 16.5 \text{ h}$, después de un cambio de 20 K ; es decir se tiene que esperar aproximadamente 1 h por cada grado de variación de la temperatura. El periodo de vibración no se estabiliza hasta que la temperatura esté estable. Aparte, se observó histéresis en el comportamiento del periodo de vibración cuando, en régimen dinámico de variación de T en el DTV, la temperatura empieza a bajar o a subir. Esta histéresis es de 10 veces el orden de magnitud de la incertidumbre sobre los periodos de vibración: $\approx \pm 5 \times 10^{-5} \text{ ms}$. Esta histeresis, en régimen de variación de temperatura se nota, de manera particularmente clara, en las mediciones a temperaturas cercanas a 362 K en la Figura 2.10.

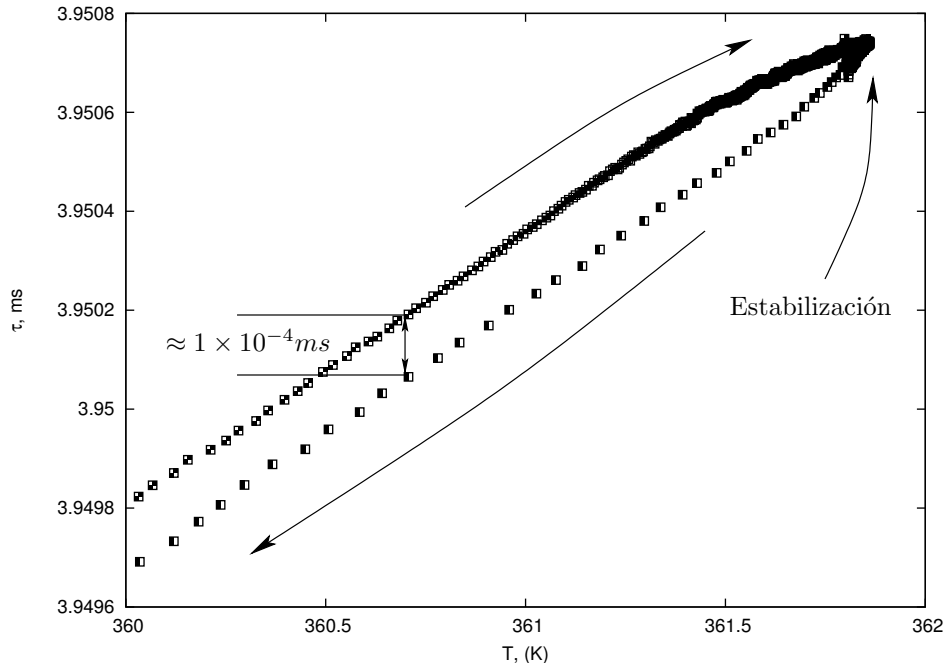


Figura 2.10: Periodo a vacío, τ_0 , en función de la temperatura, en régimen térmico dinámico y estático alrededor de 362 K .

Esto se debe a los tiempos de relajación térmica del instrumento de medición (tubo vibrante y sus aditamientos: las masas adicionales de los impulsores electromagnéticos). El fenómeno puede atribuirse a las variaciones de las propiedades de los diferentes materiales que constituyen el instrumento, con respecto al tiempo, y a cómo se reacomodan los aditamientos del tubo vibrante después de una variación de temperatura. Esto se debe a dilataciones propias del instrumento puesto que, como

se está midiendo a vacío, no existe un fluido en el tubo al cual pueden atribuirse estos fenómenos. Los fenómenos descritos son continuos y hay que tomarlos en cuenta en cualquier medición. Entonces, por los tiempos involucrados, es poco aconsejable tener variaciones grandes de la temperatura de medición a presión constante.

Este análisis muestra que operar en régimen variable de temperatura involucra una histéresis en τ en régimen térmico dinámico, y tiempos demasiados largos de estabilización (relajación), incompatibles con un procedimiento continuo de mediciones. Entonces se abandonó la opción de llevar a cabo mediciones isobáricas con variación de la temperatura para el acercamiento continuo a las condiciones de equilibrio. Como se verá en lo que sigue, esto genera una limitación en cuanto al tipo de sistemas que se pueden estudiar con esta técnica en la configuración en que se encuentra actualmente.

Configuración actual para mediciones isotérmicas

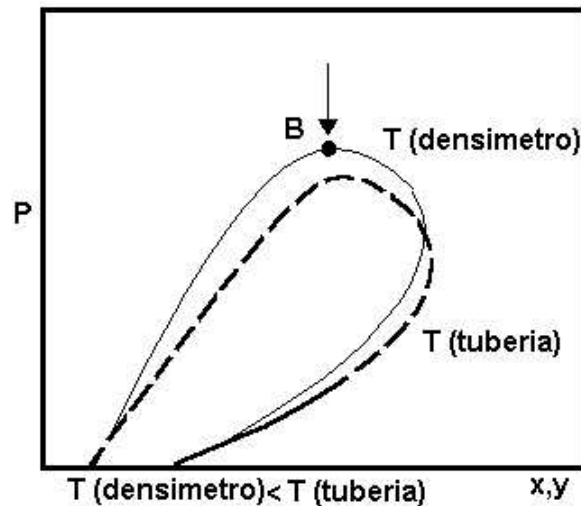


Figura 2.11: Configuración para alcanzar la medición de un punto de burbuja.

La configuración térmica del equipo experimental, actualmente, puede representarse como en las Figuras 2.11 y 2.12 para la medición de un equilibrio líquido - vapor en un sistema de tipo I. Para medir un punto de burbuja, se inicia una descompresión continua desde una presión mayor a la de burbuja estimada. Para lograrlo, se requiere que la temperatura de las tuberías, que contienen el fluido al exterior del tubo vibrante, sea menor que la temperatura del densímetro. Actualmente, no se cuenta con un sistema de enfriamiento de las tuberías externas. Por lo tanto, el intervalo de temperatura que se puede considerar es a temperaturas mayores a la temperatura ambiente.

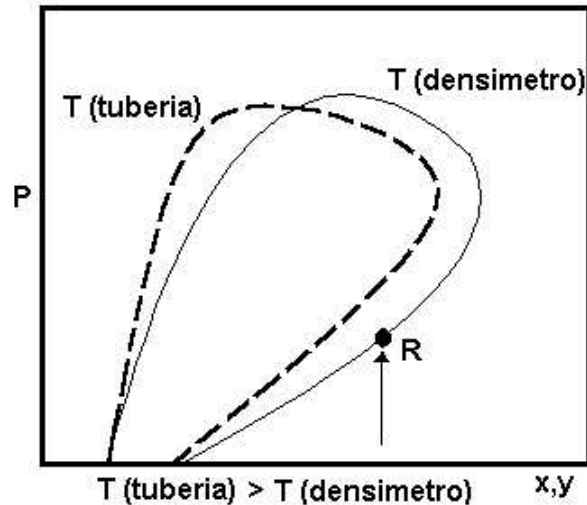


Figura 2.12: Configuración para alcanzar la medición de un punto de rocío.

Para un punto de rocío el procedimiento es análogo; sólo que se inicia la medición a una presión menor que la de rocío y se eleva la presión hasta el punto de saturación. Esto requiere que la temperatura de la tubería sea mayor que la del densímetro y así se evita una transición de fase espontánea de la mezcla fuera del tubo vibrante. En la configuración actual sólo se podrían medir puntos de rocío a temperaturas inferiores a la ambiente.

Estos procedimientos son válidos para medir una presión de burbuja mientras, a una composición dada, la presión de burbuja aumenta con la temperatura. Para saber hasta qué temperatura se pueden utilizar estos procedimientos, es necesario tener una idea relativamente precisa del comportamiento de fases de la mezcla de estudio; en particular, un diagrama de las curvas críticas en el plano P-T es muy útil. Por lo menos se tiene que saber qué tipo de diagrama de fases presenta el sistema.

El sistema binario que se pretende estudiar pertenece a la clasificación de los diagramas de fases de tipo V (Figura 1.9). Para un tipo V, a una temperatura (requerida en el densímetro) menor que la temperatura crítica que corresponde al máximo de presión en el plano P-T y mayor a la temperatura ambiente, mediciones isotérmicas con la configuración experimental actual son factibles; es decir, no se corre el riesgo de que la mezcla se separe espontáneamente en las tuberías externas al tubo vibrante durante una descompresión.

La siguiente sección aclarará los comentarios anteriores con un ejemplo práctico del comportamiento del sistema de tipo V seleccionado: etano + 1-propanol.

2.2.2. Modelación previa

Una vez que se determinó qué tipo de sistemas podían medirse con la configuración experimental actual, se tuvo la necesidad de saber si era factible la medición del sistema etano + 1-propanol en la región donde presenta un equilibrio líquido – líquido ya que hasta el momento se llevó a cabo la discusión sobre comportamientos de tipo líquido – gas.

Otro punto que justifica una modelación previa, es que se encuentran pocos datos de equilibrio disponibles, a tres temperaturas, y relativamente inconsistentes como se mostrará adelante (ver sección 2.2.3). En lo que concierne a datos de equilibrio líquido – líquido solo se cuenta con 2 datos $TPx_1, x_2 - \rho$ de Kodama et al. [29] muy cercanos a la presión de la región de tres fases, a presiones muy cercanas uno del otro y a una sola temperatura de 314.15 K. La modelación, en estas circunstancias, es particularmente difícil, porque prácticamente cualquier juego de parámetros de alguna ecuación de estado correlaciona los datos. Sin embargo, extrapolando los resultados, no cualquiera de ellos proporciona una representación conforme con el tipo de la mezcla.

Se llevó a cabo la modelación de este sistema binario con dos objetivos principales:

- Tener una idea real de su comportamiento a diferentes temperaturas, y verificar que la modelación sea capaz de predecir el tipo V de los diagramas de fases globales al cual pertenece.
- Establecer un procedimiento experimental, con base a una estimación razonable de las presiones de saturación y de sus variaciones en función de la temperatura a composición constante, localmente, en la región de la separación de los líquidos. En especial, se quería averiguar que esas variaciones de las presiones de saturación en función de T a composición constante siguen un comportamiento similar al que se presenta en la región del equilibrio líquido – gas (es decir que la presión sube con la temperatura) y en qué intervalo de composición. Sólo así era factible utilizar el equipo de medición, en la configuración actual en todo el intervalo de composición, en la zona del equilibrio de tres fases.

Para llevar a cabo la modelación previa del sistema etano + 1-propanol se eligieron dos ecuaciones de estado (EdE):

- Ecuación de Peng – Robinson [68]:

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (2.9)$$

- Ecuación de Patel – Teja [69]:

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a(T)}{v(v + b) + c(v - b)} \quad (2.10)$$

La EdE de Patel – Teja se eligió con base a su mejor representación de las densidades en fase líquida para fluidos puros. La EdE de Peng – Robinson se utilizó como comparativa ya que, en el artículo publicado por Kodama et al. [29], se muestra como se modelan los datos reportados utilizando la ecuación de Redlich – Kwong – Soave (RKS) y una ecuación *pseudo cúbica* [29]. Así, se tendrá una idea de cómo 4 ecuaciones de estado pueden representar este sistema.

Ambas ecuaciones de estado fueron implementadas con las reglas de mezclado de Wong – Sandler (WS) [9], incluyendo el modelo de solución NRTL [70], debido a que el sistema etano + 1-propanol exhibe condiciones altamente no ideales de equilibrio líquido-líquido-vapor. Por esta razón, es necesario que las reglas de mezclado que se utilicen representen mejor que las reglas de van der Waals la no idealidad del sistema.

Para resolver el problema de equilibrio entre fases se utilizó el método conocido como ϕ - ϕ que consiste en igualar las fugacidades calculadas por la ecuación de estado de las fases en equilibrio para cada compuesto. Esto produce un sistema de ecuaciones no lineales que fue resuelto con el método de Broyden [71].

Se utilizó un cálculo de presiones de burbuja (o presiones de saturación en fase líquida) para llevar a cabo los cálculos del equilibrio de fases. Debido a que el sistema de estudio presenta tres tipos de equilibrios: líquido – vapor, líquido – líquido – vapor, líquido – líquido, y que, por lo tanto, existe el riesgo de calcular equilibrios metaestables, en particular a presiones cercanas a la región de tres fases, se implementó al código una versión del *Criterio del Plano Tangente* [72] para cálculos de presiones de burbuja (ver apéndice B). Esto permitió saber, de manera sistemática, si los equilibrios calculados eran estables o no. Esta versión del criterio del plano tangente consiste en “medir” sistemáticamente la distancia que existe entre la superficie de la energía de Gibbs de las fases en equilibrio para cada cálculo de equilibrio. Para calcular esta distancia se utilizó la expresión 2.11 desarrollada en la referencia [73]:

$$D^x(y, P, T) = \sum_{i=1}^{n_c} y_i \ln [f_i(y, P, T) / f_i(x, P, T)] \quad (2.11)$$

Cuando la distancia es cero en dos composiciones de una fase 1 y de una fase 2 donde converge el cálculo de equilibrio y que, además, a cualquier otra composición la distancia es positiva, se trata de dos fases en equilibrio estable. Si la distancia es negativa en alguna composición, diferente a las del equilibrio, en todo el intervalo de composiciones, se está calculando un equilibrio metaestable (ver Anexo B). Cuando sólo existen dos fases a presiones relativamente bajas respecto a la presión a la cual se presenta el equilibrio de tres fases, la expresión 2.11 se cumple automáticamente, y entonces no es útil. Por lo tanto, con la modelación se generaron diagramas isotérmicos, P–xy o P – xx del equilibrio, conformados sólo por puntos estables. Un diagrama de flujo del algoritmo empleado se presenta en la Figura 2.13.

En cuanto a las reglas de mezclado, se desarrolló una técnica para implementar las reglas de Wong – Sandler, o cualquier otra regla involucrando la energía de

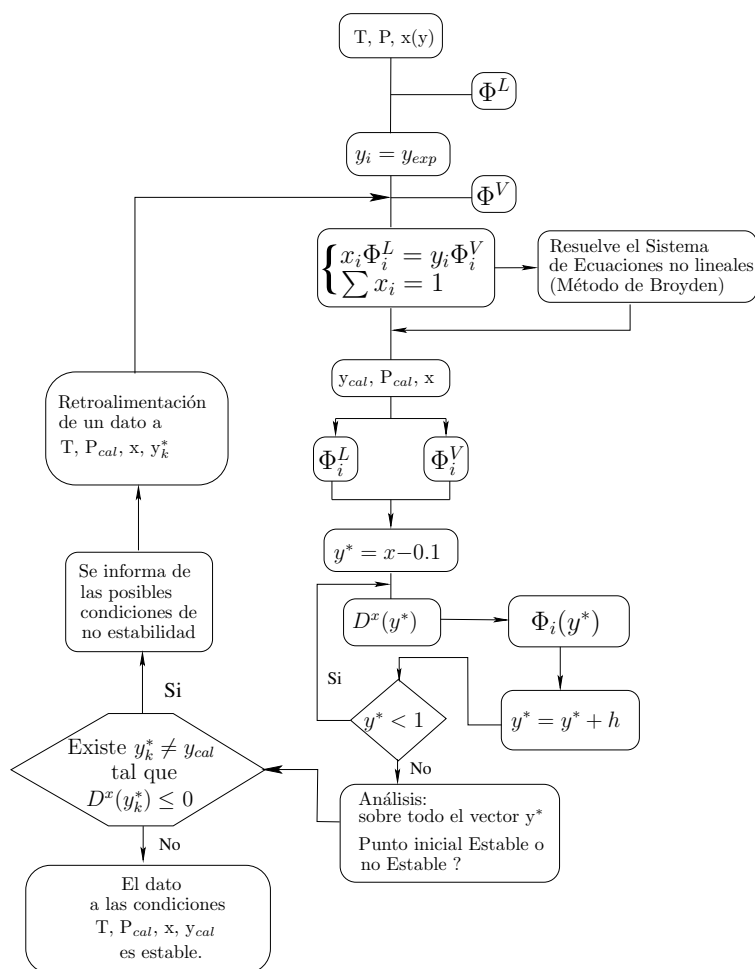


Figura 2.13: Diagrama de flujo para los cálculos de equilibrios.

Helmholtz y de Gibbs en exceso (Modelo de Solución), en la EdE de Patel – Teja sin recurrir a ninguna aproximación. Las reglas sobre los parámetros b y c se obtienen analíticamente e independientemente. La regla sobre c es arbitraria. En este trabajo, se consideró una regla lineal en composición para c . En el caso de b , éste se obtiene en función de a y del segundo coeficiente virial [9]. El parámetro a se obtiene numéricamente, mediante unas cuantas iteraciones de Newton – Raphson, apropiadamente inicializadas, con la precisión de la maquina. Las derivadas de a con respecto a las fracciones molares son explícitas (ver Apéndice C), lo cual es importante porque esas derivadas intervienen en el calculo del coeficiente de fugacidad. Siendo analíticas, estas derivadas no provocan ninguna iteración más que las usuales dentro de la resolución del problema de equilibrio y los errores en los cálculos son debidos solamente a la propagación de los redondeos en los límites del punto flotante.

2.2.3. Resultados de la Modelación

Los parámetros optimizados que requieren las reglas de mezclado: (τ_{12} ($J mol^{-1}$), τ_{21} , k_{ij}), se calcularon a partir de los datos experimentales de equilibrio líquido – vapor (cuatro datos) reportados por Kodama et al. [29] a la temperatura de 314.15 K (ver Tabla 2.4). El apéndice D presenta el detalle de los resultados en las Tablas D.1 y D.2.

Tabla 2.4: Parámetros optimizados para el sistema binario etano + 1-propanol. Ajuste sobre 4 datos de ELV [29], T, P, x, y, ρ a 314.15 K. Presiones entre 16.07 bar y 54.87 bar.

EdE	k_{ij}	τ_{12} $J mol^{-1}$	τ_{21} $J mol^{-1}$	α
Peng-Robinson	0.3609	2582.686	225.3405	0.47
Patel-Teja	0.3470	2582.686	225.3405	0.47

	% Err. Prom. P	% Err. Prom. y_{etano}	% Err. Prom. $\rho_{Liq.}$
Peng-Robinson	3.50	0.28	5.96
Patel-Teja	1.12	0.29	5.41

Cabe mencionar que se cuenta con datos experimentales de equilibrio líquido – vapor a dos temperaturas (313.4 y 333.4 K) reportados por Suzuki et al. [74]. Se intentó obtener los parámetros utilizando las tres series de datos (los reportados por Suzuki et al. y los reportados por Kodama et al.), pero se observó una inconsistencia entre los datos de ambos autores: las presiones a 313.4 K de Suzuki et al. son mas altas que las presiones a 314.15 K de Kodama et al. Utilizando ambas series de datos no se pueden calcular comportamientos coherentes.

Como segunda opción, se ajustaron los parámetros sobre los datos experimentales reportados por Suzuki et al. [74] (a las dos temperaturas mencionadas) y se encontró una serie de parámetros que representa los datos experimentales congruentemente; con un error promedio en P de 2.9% y de 1.5% en composición. Sin embargo, cuando se modela el sistema de interés a diferentes temperaturas con las dos ecuaciones de estado (Patel – Teja y Peng – Robinson), se observa que estos parámetros representan al sistema como si correspondiera al tipo IV (tal como se muestra en la Figura 2.14 para Patel–Teja), pero se sabe que el sistema etano + 1-propanol corresponde a un diagrama de fase de tipo V.

Debido a esta situación, se procedió a representar el sistema de interés con los modelos ajustados sobre los cuatro datos de ELV de Kodama et al. [29] (ver Tabla 2.4) a 314.15 K y se abandonaron los datos de Suzuki et al. [74].

Fue imposible incluir, en el ajuste, los datos de Kodama reportados en la región de tres fases y del ELL. Sin embargo, los parámetros obtenidos proporcionan una representación conforme con el tipo V con base al ajuste a una sola temperatura. La

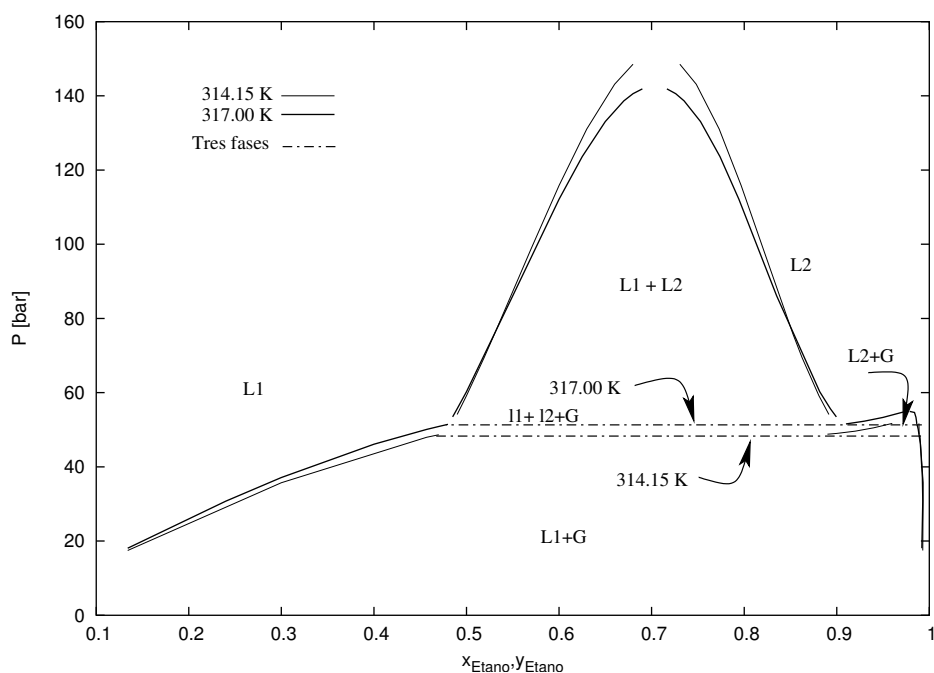


Figura 2.14: Presión en función de la Composición utilizando la EdE de Patel –Teja ajustada a los datos de Suzuki et al. [74] a 313.15 y 333.4 K.

estrategia de ajuste fue determinar primero el valor de k_{ij} a partir de los 3 datos a mas baja presión de Kodama et al. [29], con valores fijos de los parámetros τ_{ij} del modelo de solución. Estos parámetros se obtuvieron de una aproximación del cálculo de la energía de Gibbs en exceso por el modelo NRTL a su predicción mediante UNIFAC [9] para el sistema considerado.

Luego, manteniendo fijo el parámetro k_{ij} obtenido, se ajustaron los parámetros τ_{ij} del modelo de solución NRTL dentro de la EdE sobre los 4 datos de ELV hasta obtener una localización cuantitativa ($< 10\%$ de error en presión) de la presión de la región de tres fases. Finalmente, se volvieron a ajustar simultáneamente los tres parámetros sobre los 4 datos considerados. El valor de α del modelo NRTL se fijó siempre al valor de 0.47 recomendado por Renon y Prausnitz [70]. Los resultados se muestran en las Figuras 2.15 hasta 2.18.

A una de las dos temperaturas reportadas por Suzuki et al. (333.4 K) [74] la predicción se logra con el error reportado en la Tabla 2.5 (ver Figura 2.17). Los resultados detallados se encuentran en el apéndice D, Tablas D.3 y D.4.

Las presiones de burbuja no fueron representadas adecuadamente en magnitud al igual que el comportamiento en función de la composición (ver Figuras 2.17 y 2.15). Esto muestra que la opción, de sólo tomar en cuenta unos cuantos datos de Kodama et al., es eficiente y los resultados demuestran la inconsistencia que existe entre los

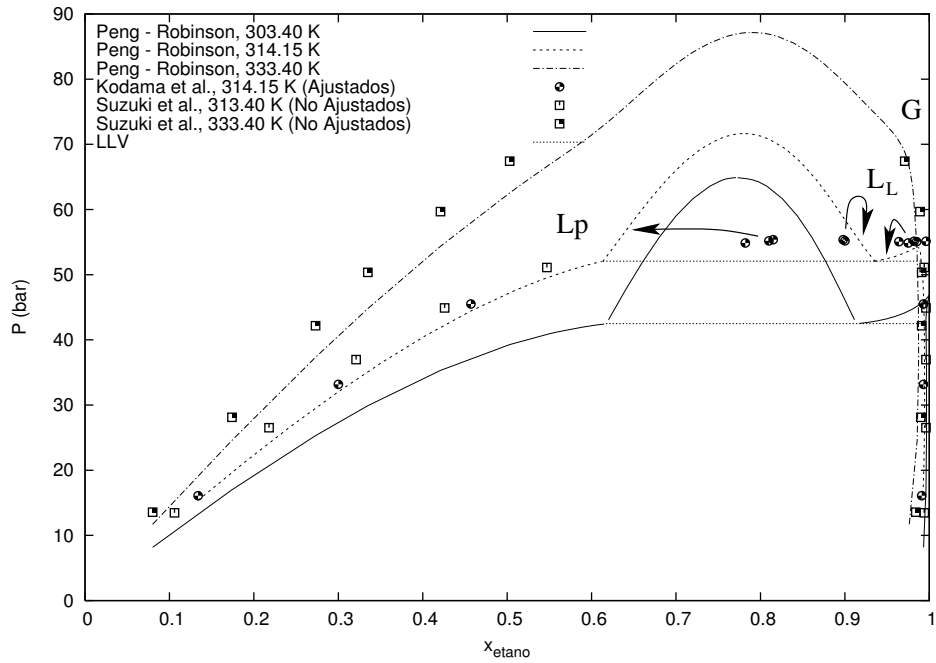


Figura 2.15: Equilibrio (P,x,y), EdE: Peng - Robinson. Presión en función de la Composición.

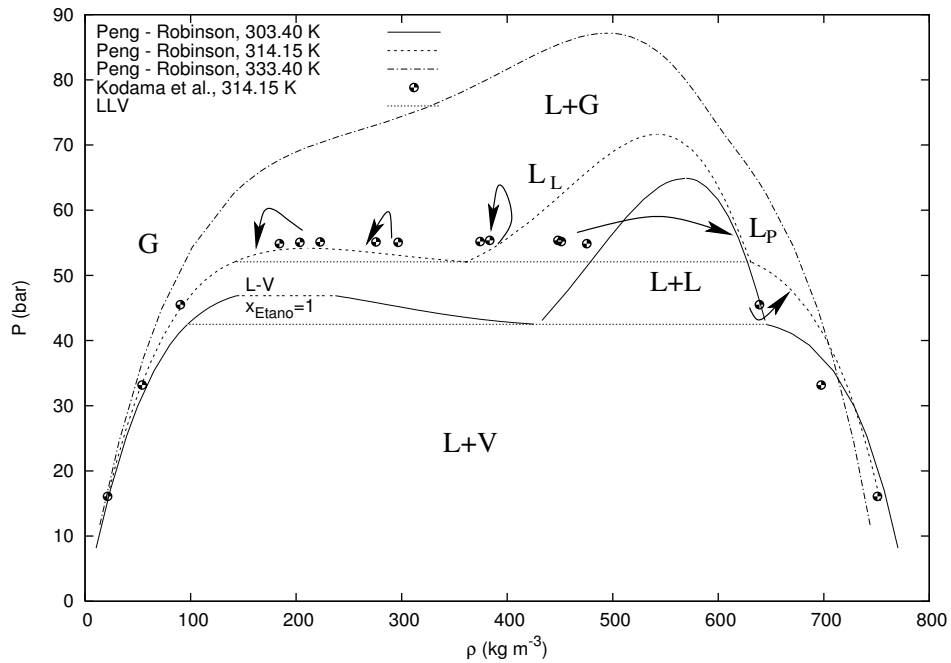


Figura 2.16: Propiedades volumétricas (P,ρ_L,ρ_V), EdE: Peng - Robinson. Presión en función de la densidad.

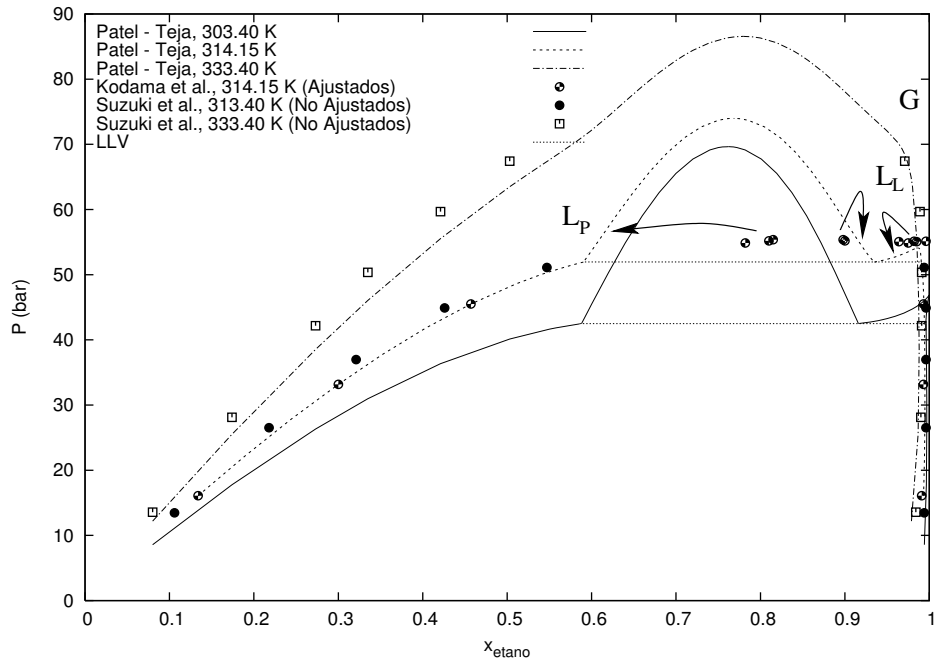


Figura 2.17: Equilibrio (P,x,x,y), EdE: Patel - Teja. Presión en función de la Composición.

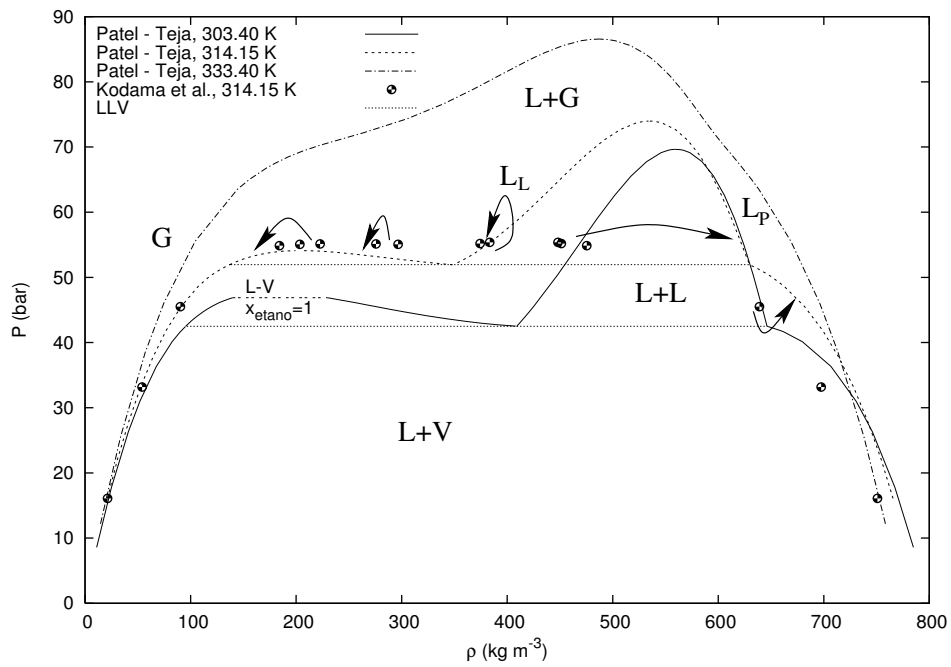


Figura 2.18: Propiedades Volumétricas (P, ρ_L , ρ_V), EdE: Patel - Teja. Presión en función de la densidad.

Tabla 2.5: Porcentaje de error para la representación del sistema etano + 1-propanol a 333.4 K [74], con los parámetros obtenidos a 314.15 K. No se reportan datos de densidad.

EdE.	% Err. Prom. P	% Err. Prom. y_{etano}
Peng-Robinson	10.82	0.56
Patel-Teja	8.21	0.47

dos conjuntos de datos. De lo anterior se obtiene el comportamiento del sistema binario elegido, con respecto a la temperatura, como se muestra en las Figuras 2.17 hasta 2.16.

La Figura 2.19 muestra un acercamiento a los cálculos en la región de composiciones en etano de $x_{etano} \geq 0.90$. Se observa como la parte del ELG tiende a desaparecer conforme aumenta la temperatura. El domo LG debería de desaparecer completamente en un punto del tipo UCEP que según Lam et al. [40] se encuentra a 315.7 K. A la temperatura de 303 K, el domo de ELL debería de haber desaparecido como se comentará adelante.

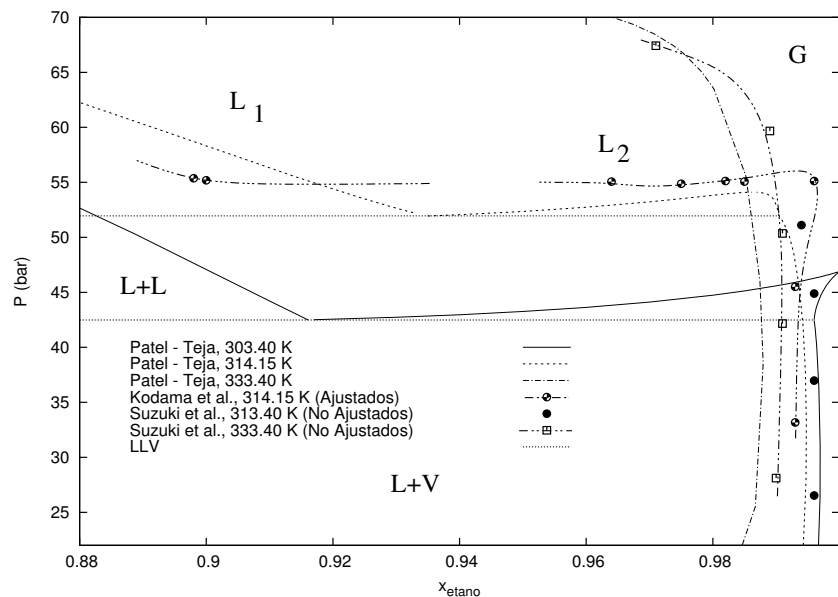


Figura 2.19: Equilibrio (P, x, x, y), EdE: Patel - Teja. Región LLV – LLG.

Haciendo un análisis de los resultados obtenidos con los parámetros de la Tabla 2.4, la EdE de Patel – Teja como la ecuación de Peng – Robinson, representa al sistema etano + 1-propanol como un sistema de tipo V si se considera el conjunto adecuado para la modelación. Esta situación muestra cuanto son necesarios datos

confiables y coherentes tan sólo para poder obtener cualitativamente los comportamientos que se sabe que son los correctos. En esta sección se sacrificó el aspecto cuantitativo de la modelación para obtener, de alguna manera, el comportamiento de tipo V requerido; ya que el objetivo es estimar las presiones de saturación a composiciones definidas o por lo menos tener una idea de las presiones que se van a manejar experimentalmente en la región de la saturación. Esta modelación aunque no cuantitativa sirve ese propósito.

Las dos representaciones anteriores son muy parecidas y cualquiera de las dos EdEs proporciona básicamente los mismos resultados. En lo que sigue se considerará más bien a la ecuación de Patel – Teja ya que representa las densidades de la fase líquida en la saturación ligeramente mejor que la EdE de Peng – Robinson.

Tabla 2.6: Presiones críticas del LL experimentales y calculadas con las EdEs de Patel - Teja y Peng - Robinson

Temperatura (K)	Brunner Presión Crítica LL (bar)	Peng-Robinson Presión Crítica LL (bar)	Patel-Teja Presión Crítica LL (bar)
333.4	≈ 80.0	≈ 87.1	≈ 86.8
314.15	≈ 55.0	≈ 71.6	≈ 74.0
303.4	No Aplica	≈ 64.9	≈ 69.6

Las predicciones se llevaron a cabo en un intervalo relativamente amplio de temperatura alrededor de 314.15 K (de 313.00 a 333.40 K). Se predijieron los datos de equilibrio a la temperatura de 303.4 K (a la cual el etano es sub-crítico), para saber realmente si esta modelación previa es conforme con la información disponible sobre la localización de los puntos LCEP y UCEP de [40] y [28], ver Figuras 2.20 y 2.21. Se sigue presentando una inmiscibilidad LL a 303.4 K. Esto indica que ambas ecuaciones colocan el LCEP a temperatura muy abajo de lo esperado; pues, según la referencia [40], éste se encuentra, para este sistema, alrededor de 313.5 K.

A partir de los datos de la referencia [28] se hizo el análisis sobre los puntos críticos del ELL, evaluados a partir de los cálculos anteriores, como se muestra en la Tabla 2.6 y las Figuras 2.20 y 2.21. Los puntos críticos se extrapolaron, en la región de los máximos de las curvas $P(x)$ isotérmicas, en un intervalo de composición del orden de 10^{-3} en fracción molar. A partir de los datos de la referencia [40], se hizo también la comparación, del comportamiento de la región de tres fases calculado con el reportado en, como se ve en la Figura 2.22.

La Tabla 2.6 muestra que los puntos críticos del LL; es decir, las mas altas presiones a las cuales se pueden esperar la aparición de equilibrios entre fases a composición dada, se obtienen a presiones mucho mayores a las reportadas por [28]. Esta situación se debe a que el punto LCEP se encuentra a demasiada baja presión.

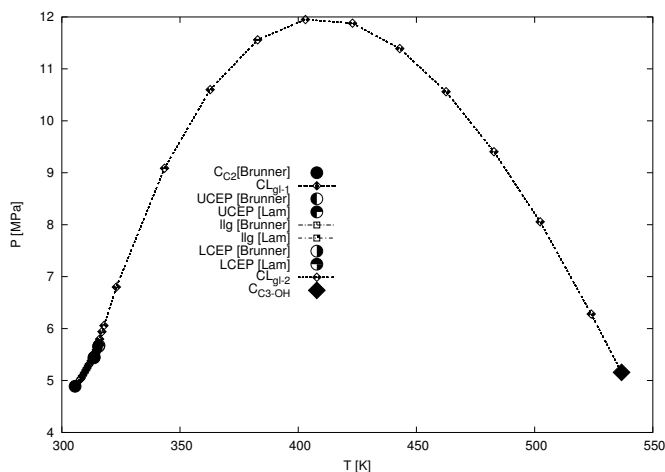


Figura 2.20: Curva crítica del sistema etano + 1-propanol según [28].

El hecho que el punto crítico calculado a 333.4 K se encuentra más cerca de los datos de [28], indica que probablemente el punto UCEP no se predice tan mal.

Así, basarse sobre las presiones calculadas para estimar de manera conservativa las presiones de saturación a una composición dada es válido. Fijar límites entre 65 bar, a composiciones en la región ELG, y 75 bar, en la región ELL, como valores a partir de las cuales se podrán empezar a buscar alcanzar los puntos experimentales de saturación, por medio de descompresiones en flujo continuo, se justifica.

En cuanto a los intervalos de composición que se pueden considerar en la experimentación, la Figura 2.22 muestra que un intervalo comprendido entre $x_{etano} = 0.7$ y 0.95 es apropiado para observar todos los fenómenos de transición que pueden ocurrir en la mezcla considerada. Se nota también que a $x_{etano} > 0.90$, la predicción de las composiciones del equilibrio de tres fases no es tan alejada de los datos de [40]. Esto permite contar con la modelación para estimar los comportamientos en esa región durante la experimentación.

A composiciones mayores a $x_{etano} = 0.98$ la Figura 2.19 muestra comportamientos suficientemente cercanos a los de los datos experimentales disponibles para concluir que debido a la cercanía de los puntos críticos LG y ciertas inversiones de comportamientos térmicos que se observan, no será factible utilizar el equipo para detectar saturaciones en esa región. Por esa razón se planearon mediciones a $x_{etano} < 0.95$ para tener la oportunidad de explorar el comportamiento del instrumento de medición en la región del ELG a altas composiciones molares en etano sin acercarse demasiado a los puntos críticos de la mezcla en esta región.

En las siguientes secciones se encontrará que una de las composiciones estudiadas, alrededor de 93 % en etano, se encuentra bastante cercana a los puntos críticos en el intervalo de temperatura considerado.

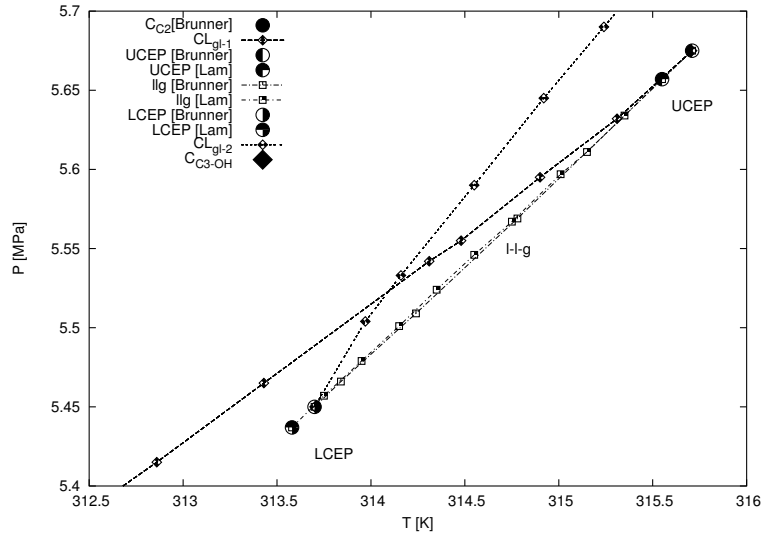


Figura 2.21: Curva crítica del sistema etano + 1-propanol según [28]. Acercamiento en la región del ELLG.

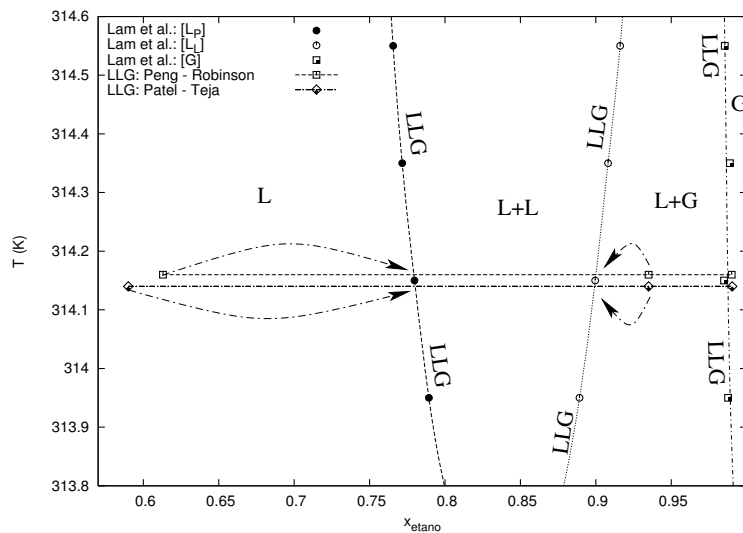


Figura 2.22: Proyección de la curva de la región de tres fases según [40] y datos calculados a 314.15 K. (Las líneas LLG calculadas a 314.15 K se desfasaron ligeramente en temperatura respecto a los datos experimentales para la legibilidad de la figura).

Capítulo 3

Resultados

En esta sección se presentan resultados mediante los cuales se cumplen dos metas primordiales de este trabajo:

- Demostrar la factibilidad de la detección de varios tipos de equilibrios líquido – líquido usando la técnica de densimetría de tubo vibrante en el arreglo experimental disponible, tomando como ejemplo el sistema binario etano + 1-propanol.
- Presentar las mediciones que se llevaron a cabo del sistema binario etano + 1-propanol a diferentes temperaturas (de 313 hasta 320 K), en un amplio intervalo de presión (hasta 400 bar) y composiciones selectas entre $x_{etano} \approx 0.71$ hasta $x_{etano} \approx 0.93$.

Las tres primeras secciones que siguen exponen brevemente el plan experimental adoptado para el sistema considerado, consideraciones específicas sobre la calibración del densímetro en este trabajo y notas generales sobre la problemática de detección de los equilibrios. La sección de resultados experimentales, Sección 3.4, se divide en cuatro partes; la primera trata de los procedimientos y metodología empleada en general, luego se presentan y discuten los datos obtenidos a saturación. Posteriormente se presentan y discuten los datos obtenidos en fase homogénea líquida comprimida y finalmente se presenta una modelación que involucre los nuevos datos de equilibrio entre fases utilizando la ecuación de estado de Patel – Teja.

3.1. Definición de los experimentos

Se elaboró un plan experimental (ver Tabla 3.1) a partir de los resultados obtenidos en la modelación previa (Sección 2.2.3) y de la literatura discutida, en el cual se establecen siete composiciones y siete temperaturas distintas, con el fin de obtener el comportamiento $P - \rho - Tx$, (x, y) de la mezcla en la zona donde se presentan los equilibrios líquido – líquido o líquido – gas.

Tabla 3.1: Plan experimental de las mediciones del sistema *etano + 1 – propanol*: 40 isotermas; x_{etano} es la fracción molar del etano para las mezclas sintetizadas. Las temperaturas son nominales: son las que se previeron alcanzar.

x_{etano}	$T_1(K)$	$T_2(K)$	$T_3(K)$	$T_4(K)$	$T_5(K)$	$T_6(K)$	$T_7(K)$
0.7187	313.00	314.15	315.00	317.00	320.00	—	—
0.7767	313.00	314.15	315.00	—	—	—	—
0.7607	312.00	313.50	314.50	317.00	320.00	—	—
0.7910	313.00	—	—	—	—	—	—
0.8303	—	314.15	315.00	317.00	320.00	—	—
0.8547	313.50	314.15	315.00	317.00	320.00	—	—
0.8741	313.00	314.15	315.00	317.00	320.00	—	—
0.9054	313.00	314.15	314.50	315.00	315.50	317.00	320.00
0.9356	313.00	314.15	315.50	317.00	320.00	—	—

Este plan experimental cubre la región del equilibrio de tres fases (L – L – V) reportada por [40] para el sistema considerado así como el intervalo de composición donde se encuentra la separación LL de acuerdo a las representaciones anteriores. Dichas representaciones muestran una apertura de la separación LL desde composiciones en etano de 0.6 molar en el intervalo de 314 a 320 K.

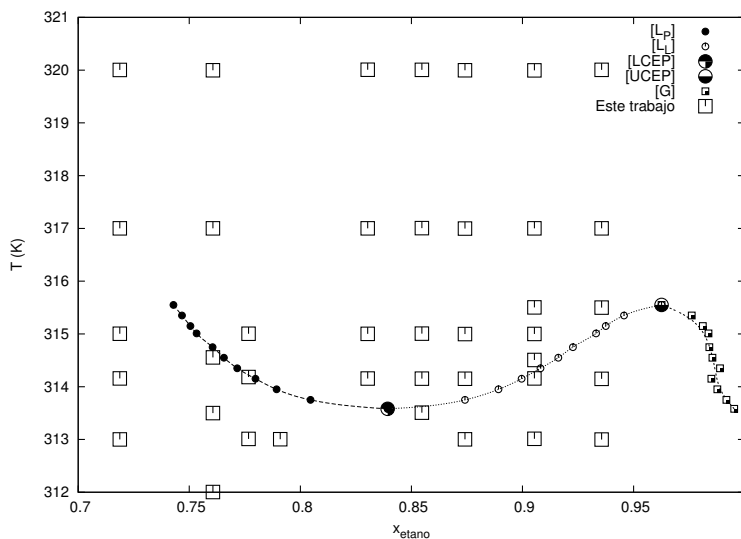


Figura 3.1: Condiciones de los experimentos realizados y localización de la región de tres fases para la mezcla etano + 1-propanol según [40].

La Figura 3.1 muestra, junto con la localización de la región de tres fases según [40], las condiciones a las cuales se efectuaron los experimentos en este trabajo. No fue necesario medir a composiciones inferiores a 0.7, ya que los experimentos mostraron

que a esa composición los equilibrios son claramente entre un líquido y un gas.

3.2. Calibración del DTV

Además de las mediciones planteadas, se procedió a la calibración del DTV con agua para análisis (Grado HPLC) midiendo 13 isotermas para este propósito entre 313 y 320 K. A diferencia de otros trabajos [37], no se calibró a todas las temperaturas a las cuales se estudió la mezcla. Los datos experimentales de densidad a una temperatura dada se obtuvieron con los parámetros del modelo FPMC [62] calculados a una temperatura ligeramente distinta. El dato de recalibración empleado en cada isoterma fue el valor del periodo a vacío, evaluado o medido de manera sistemática.

Se calibró el DTV después de cada cambio de composición, y a algunas temperaturas intermedias para verificar la estabilidad de los parámetros de calibración. Se calibró primero a 313 K, posteriormente se estudió el sistema a la primera composición y todas las isotermas planteadas para ésta. Al finalizar se calibró a 320 K. Así se hizo sucesivamente a las diferentes composiciones planteadas de acuerdo a la Tabla 3.1.

Tabla 3.2: Parámetros del modelo FPMC de 13 calibraciones del DTV.

FPMC Fecha	T (K)	M_0/L_{00} $kg\ m^{-1}$	γ_t $\times 10^{-6}\ bar^{-1}$	γ_2 $\times 10^{-10}\ bar^{-2}$
08-10-03	313.00	0.33068	1.01	0.10
09-10-03	315.00	0.33073	1.00	0.36
10-10-03	320.00	0.33074	0.99	1.30
15-12-03	312.00	0.33089	1.01	0.07
22-01-04	313.00	0.33068	1.01	0.20
29-01-04	314.15	0.33115	0.98	0.72
11-02-04	320.00	0.33098	1.01	0.25
12-02-04	317.00	0.33088	1.00	0.30
18-02-04	313.00	0.33150	1.00	0.33
27-02-04	320.00	0.33100	1.00	0.31
08-03-04	313.00	0.33192	1.00	0.18
17-03-04	320.00	0.33123	1.01	0.09
01-04-04	313.00	0.33202	1.00	0.28

Usando el modelo FPMC [62], se obtuvieron por ajuste del modelo a los datos de referencia del agua (Ecuación de estado de Hill [75]), los parámetros M_0/L_{00} , γ_t y γ_2 para cada temperatura (Tabla 3.2) anotándose variaciones en el tiempo (en especial de M_0/L_{00} , el parámetro mas sensible) que justifican plenamente esas calibraciones periódicas.

Se calibró de esta forma debido a que se determinó que es posible calcular las densidades de un fluido a una temperatura, usando los parámetros del modelo FPMC a

una temperatura relativamente distinta (no mayor de 5 K). El análisis correspondiente se basa en las conclusiones de un trabajo anterior [62] y a las mediciones específicas que se llevaron a cabo en este trabajo. El interés de este análisis es que disminuye sensiblemente la parte experimental relacionada con la calibración del densímetro.

Con lo anterior, se planeó calcular las densidades de la mezcla estudiada eligiendo la calibración adecuada de acuerdo con la diferencia entre la temperatura de calibración y la temperatura de medición, así como con la cercanía de la fecha entre medición y calibración. La planeación se muestra en la Tabla 3.3

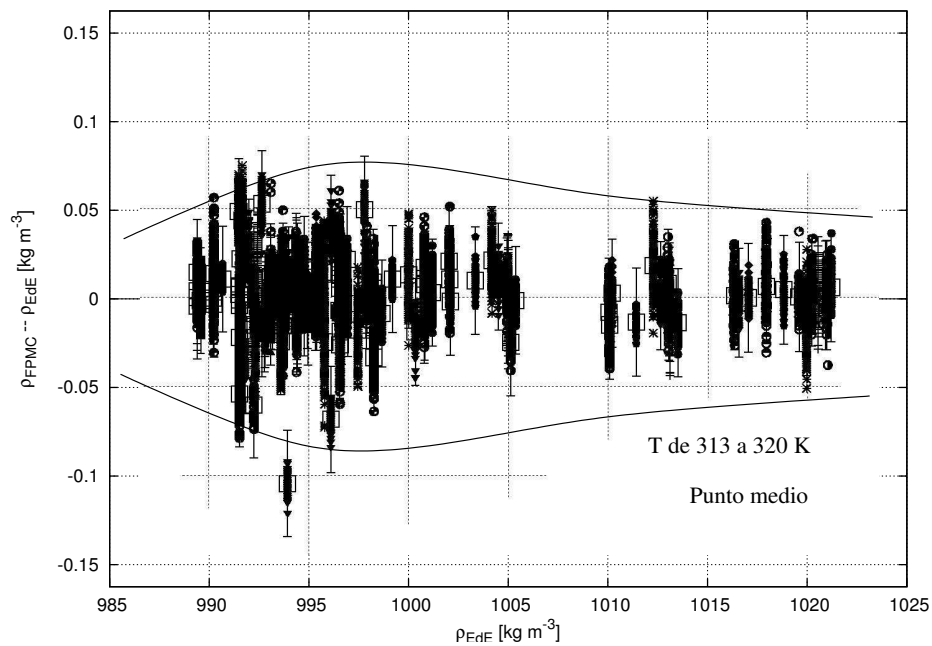


Figura 3.2: Error Absoluto en ρ_{agua} calculada con la EdE de Hill [75] y el modelo FPMC.

Las diferencias de las densidades calculadas del agua con respecto a las densidades de referencia se muestran en la Figura 3.2 para todas las calibraciones. Se puede observar que el error producido por el modelo en el cálculo de la densidad del agua (y supuestamente para los fluidos parecidos en términos de variaciones de la densidad con respecto a la presión) es de $\pm 0.05 \text{ kg m}^{-3}$.

Tabla 3.3: Relación entre $T_{calibración}$ y $T_{medición}$. Las temperaturas están indicadas en valor nominal.

Fecha de calibración	T (K) calibración	x_{etano}	Fecha de medición	T (K) medición
08-03-04	313.00	0.7187	10-03-04	313.00
08-03-04	313.00	0.7187	11-03-04	314.15
17-03-04	320.00	0.7187	12-03-04	315.00
17-03-04	320.00	0.7187	15-03-04	317.00
17-03-04	320.00	0.7187	16-03-04	320.00
08-10-03	313.00	0.7767	18-11-03	313.00
09-10-03	315.00	0.7767	24-11-03	314.15
09-10-03	315.00	0.7767	27-11-03	315.00
15-12-43	312.00	0.7607	12-12-03	312.00
15-12-03	312.00	0.7607	11-12-03	313.50
15-12-03	312.00	0.7607	10-12-03	314.50
09-10-03	315.00	0.7607	05-12-03	317.00
10-10-03	320.00	0.7607	09-12-03	320.00
22-01-04	313.00	0.7910	27-01-04	313.00
29-01-04	314.15	0.8303	02-02-04	314.15
29-01-04	314.15	0.8303	03-02-04	315.00
11-02-04	317.00	0.8303	04-02-04	317.00
11-02-04	320.00	0.8303	09-02-04	320.00
18-02-04	313.00	0.8543	12-02-04	313.50
18-02-04	313.00	0.8543	13-02-04	314.15
11-02-04	317.00	0.8543	14-02-04	315.00
11-02-04	317.00	0.8543	16-02-04	317.00
11-02-04	320.00	0.8543	17-02-04	320.00
08-03-04	313.00	0.8741	05-03-04	313.00
08-03-04	313.00	0.8741	04-03-04	314.15
08-03-04	313.00	0.8741	03-03-04	315.00
27-02-04	320.00	0.8741	02-03-04	317.00
27-02-04	320.00	0.8741	01-03-04	320.00
18-02-04	313.00	0.9054	19-02-04	313.00
18-02-04	313.00	0.9054	20-02-04	314.15
18-02-04	313.00	0.9054	23-02-04	314.50
18-02-04	313.00	0.9054	24-02-04	315.00
18-02-04	313.00	0.9054	24-02-04	315.50
27-02-04	320.00	0.9054	25-02-04	317.00
27-02-04	320.00	0.9054	26-02-04	320.00
01-04-04	313.00	0.9356	24-03-04	313.00
01-04-04	313.00	0.9356	23-03-04	314.15
01-04-04	313.00	0.9356	22-03-04	315.50
17-03-04	320.00	0.9356	20-03-04	317.00
17-03-04	320.00	0.9356	19-03-04	320.00

3.3. Detección experimental del ELL

Uno de los retos de este trabajo era determinar la factibilidad de detectar un ELL, mediante la técnica de densimetría de tubo vibrante, usando el arreglo experimental con el que se cuenta.

Se planteó, de manera general, para todas las temperaturas y composiciones medir en un intervalo de presión entre el punto de saturación y 400 bar. La presión de saturación a una composición y temperatura dada se estimó mediante la modelación previa de los datos experimentales de Kodama et al. [29] (Sección 2.2.3), por lo que se tenía una idea aunque aproximada sobre a qué valor se encontraría la presión de saturación antes de empezar las experimentaciones. Esto es muy importante para el establecimiento de un procedimiento de mediciones en la cercanía de un punto de saturación que permita describir precisamente los comportamientos esperados.

La metodología de medición establecida para encontrar un punto de saturación fue disminuyendo la presión desde un valor inicial preestablecido entre 75 bar y 65 bar, dependiendo de la composición y temperatura de la mezcla. La temperatura de las tuberías y conexiones externas al densímetro se mantienen a temperatura ambiente; es decir, siempre más frías que el densímetro regulado aparte. La estabilidad de las condiciones ambientales se logra mediante un acondicionador de aire disponible en el local cerrado donde se encuentra el equipo experimental.

Desde la presión inicial se establece una descompresión continua muy pequeña de aproximadamente 0.002 bar s^{-1} . Esto permite mantener un régimen estacionario del fluido durante la descompresión preservando, en cada punto, un estado casi estático (en equilibrio termodinámico global). La descompresión de 0.002 bar s^{-1} se estableció con base a la apreciación de la estabilidad del periodo de vibración (cuidando que éste no se moviera más allá de sus fluctuaciones normales de $2 \times 10^{-6} \text{ ms}$) conforme disminuye la presión. Asimismo, se buscó que la temperatura no sufriera variaciones drásticas (ya que el periodo de vibración también es dependiente de esta variable) y que ésta se mantuviera estable: fluctuando en milésimas de Kelvin, debido a la regulación local del densímetro en periodos de tiempo donde las condiciones ambientales son estables. Para composiciones cercanas a la crítica ($0.875 < x_{etano} < 0.95$), aun con el flujo establecido fue difícil estabilizar el sistema (en especial el comportamiento $P - \tau$ cuando P varía). Además, se observó que un mayor flujo provoca una fuerte inestabilidad del periodo de vibración y de la temperatura (mucho más allá de sus fluctuaciones normales). Todo esto se observa visualmente en las gráficas de periodo de vibración con respecto a la presión y temperatura con respecto al tiempo, generadas continuamente por la adquisición de datos.

Mediante el régimen continuo casi estático de descompresión, se debe apreciar visualmente el momento en el cual se encuentra el punto de saturación mediante la observación de un cambio local en la morfología de las isothermas. En un principio, para una composición correspondiente a la saturación de un líquido pesado (lado derecho de la campana $P - x_{etano}$) se esperaba un quiebre análogo al que presenta un

ELV, pero menos pronunciado debido a que en un ELV la formación de una burbuja de vapor dentro del líquido provoca un cambio muy drástico en la dinámica del tubo, lo cual se ve reflejado en el periodo de vibración.

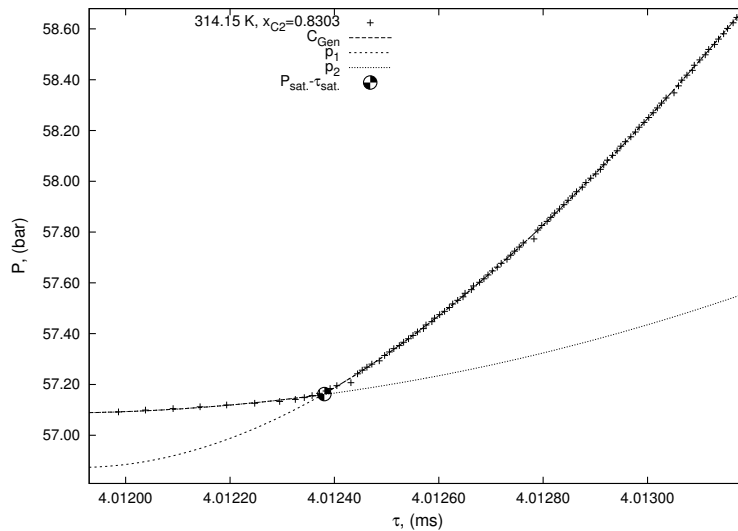


Figura 3.3: Detección del ELL mediante el DTV, ($x_{etano} = 0.8303$, 314.15 K).

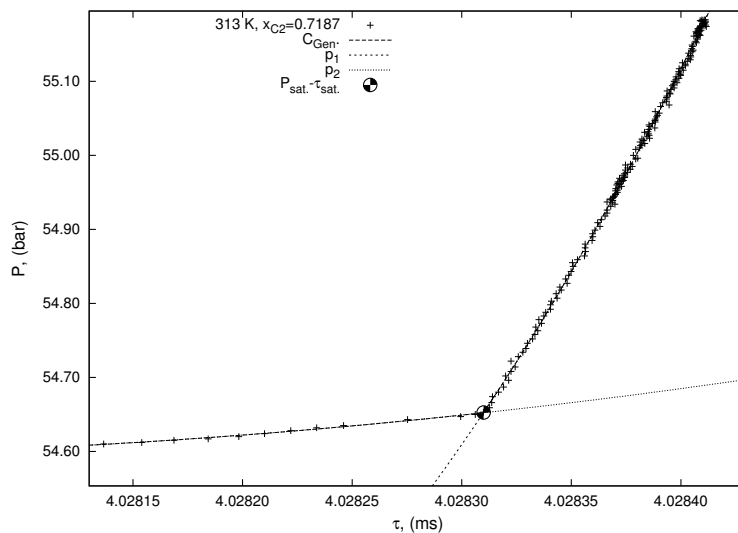


Figura 3.4: Detección del ELV mediante el DTV. ($x_{etano} = 0.7187$, 313.00 K).

Sin embargo, para un ELL, el cambio de densidad entre las dos fases a saturación es mucho menor que en un ELV por lo cual se esperaba que el quiebre fuera mucho más suave. Esta es una razón más por la cual se estableció un régimen de flujo tan pequeño, pues se desconocía la forma en que se presentaría la característica que indicara la separación de las fases.

Con la metodología planteada, se logró observar visualmente, en las mediciones del periodo en función de la presión, un quiebre característico (Figura 3.3), el cual indica un punto de saturación de acuerdo a la experiencia que se tiene sobre la medición y caracterización de ELV [58] mediante esta técnica.

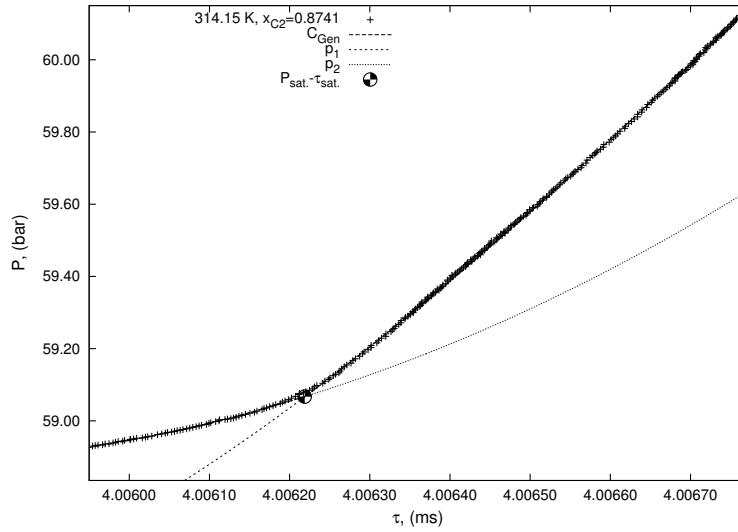


Figura 3.5: Detección del ELL mediante el DTV, ($x_{etano} = 0.8741$, 314.15 K)

Este quiebre representa básicamente un fuerte cambio en el periodo de vibración con respecto a la presión (puede observarse visualmente). Este cambio en el periodo de vibración (densidad) se interpreta como un cambio de fase ya sea de una fase pesada a una más ligera o viceversa. A esta composición, el quiebre es de hecho muy parecido en forma al que se presenta en un típico ELV (ver Figura 3.4).

Sin embargo, cuando se estudió una composición correspondiente a la saturación de un líquido ligero, se esperaba que el quiebre característico del equilibrio fuera opuesto al comportamiento descrito anteriormente; es decir, se esperaba que el cambio en el periodo de vibración al disminuir la presión fuera en un sentido creciente (un aumento en el periodo de vibración) a partir del punto de saturación como es el caso cuando se condensa un vapor (ver Figura 1.13). Experimentalmente no se encontró esta característica, al contrario, en una gráfica $\tau - P$ se observó un quiebre en el mismo sentido al generado por una composición de un líquido pesado (ver Figura 3.5).

En este caso la morfología del quiebre es sensiblemente diferente en comparación a la del ELV. Se pueden comparar las Figuras 3.3 para una transición líquido pesado – líquido ligero; la Figura 3.5 para una transición líquido ligero – líquido pesado y la Figura 3.4 para una transición líquido (pesado) – vapor. La transición líquido ligero – líquido pesado es menos evidente que las otras y se parecería a una transición en la región crítica (LV o LG) si no fuera que el comportamiento de la fase homogénea

siga pareciéndose al de un líquido relativamente incompresible. Para ver el comportamiento de una transición líquido – gas se tienen ejemplos en el Apéndice E a partir de la Figura E.18.

Estos resultados, en especial el sentido del quiebre en la transición líquido ligero – líquido pesado, causaron en primer instancia desconcierto por lo cual se hizo un análisis sobre un diagrama $P - x_1x_2 - \rho$ y se encontró que el quiebre como se presentaba experimentalmente es correcto y característico para un ELL. Esto es, la densidad efectivamente disminuye cuando se descomprime a composición constante por la curvatura negativa que presenta el diagrama $x_1x_2 - \rho$ (ver Figura 3.6). Al llegar al punto de saturación, la variación de la composición debido a la separación instantánea es muy pequeña en comparación a la variación de la presión, debido a que la transferencia de masa dentro del tubo es más lenta; siendo dos líquidos los que transitan a flujo muy lento dentro del tubo vibrante (de diámetro del orden de 2 mm). Esto provoca que se siga el comportamiento como si la composición fuera constante y no como si se estabilizara la presión y siguiera el camino de una línea de unión.

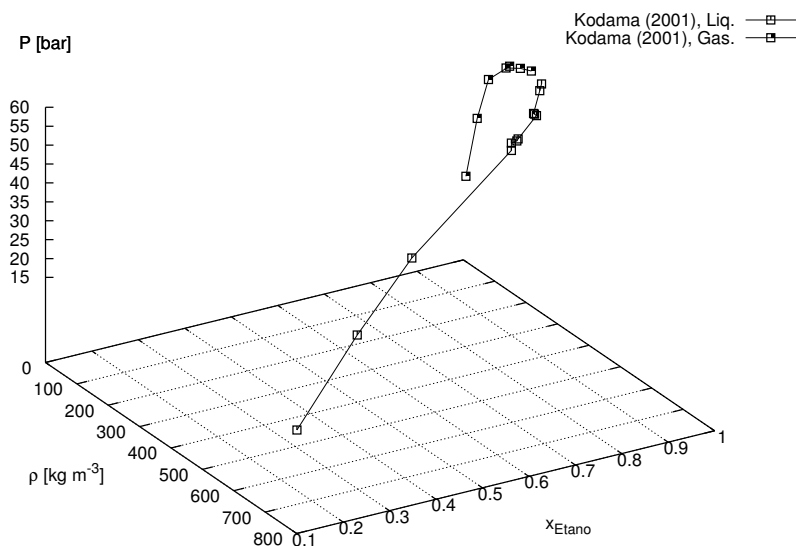


Figura 3.6: P, ρ, x, y isotérmico del sistema etano + 1-propanol según Kodama et al. [29].

En la Sección 3.4.2 se detallarán cómo se comportan los quiebres de transición de fase con respecto a la temperatura y sobre todo a la composición. También se detallará el tratamiento que se hace a los datos registrados casi continuamente para estimar adecuadamente el *punto de quiebre*. Este punto es el que se reporta como el dato de saturación a una temperatura composición y presión dada. La densidad en

este punto, como en cualquier otro punto de estado, se obtiene de la conversión del periodo de vibración a las condiciones establecidas de estado.

3.4. Resultados experimentales

3.4.1. Procedimientos

El estudio del sistema etano+1-propanol se llevó a cabo en fase líquida, siguiendo el procedimiento experimental detallado en la Sección 2.1.2, cuidando que siempre existiera en el DTV una mezcla homogénea.

Se lleva la mezcla (dentro del DTV) a la presión de interés más alta (400 bar) después de la rehomogeneización de la mezcla, y se espera a que se establezca la temperatura y la presión. Una vez que ambas variables se encuentran estables, se procede a tomar los datos de periodos de vibración a estas condiciones. Se prosigue disminuyendo la presión de acuerdo con los siguientes intervalos:

- Un cambio de 20 bar para una presión entre 400 bar y 160 bar
- Un cambio de 10 bar entre 140 bar y 80 bar
- Un cambio de 5 bar entre 80 bar y 75 bar o 65 bar
- A partir de 75 bar o 65 bar flujo continuo ($\approx 0.002 \text{ bar s}^{-1}$)

y se repite, en cada punto donde se estabiliza la mezcla, la misma metodología que a 400 bar.

Los periodos de vibración que se toman, para cada presión, forman una nube estable de puntos como lo muestra la Figura 3.7, con una desviación estándar para el periodo de vibración $\sigma\tau \leq 10^{-5} \text{ ms}$, para todos los puntos medidos antes de establecer un flujo continuo.

Esta desviación del periodo de vibración, proporciona densidades con incertidumbre de $\pm 0.1 \text{ kg m}^{-3}$, propio del modelo FPMC; el periodo de vibración es una variable muy sensible con respecto a la temperatura, la cual se mide con una incertidumbre de $\pm 0.02 \text{ K}$ y se regula con fluctuaciones locales del orden de $\pm 0.002 \text{ K}$, lo cual permite tomar puntos lo suficientemente estables, como lo muestra la Figura 3.7. El procedimiento a seguir hasta obtener la fase de saturación, se describió en la sección 3.3.

3.4.2. Datos en la saturación

Los resultados de las mediciones de los puntos de saturación con respecto a la temperatura y presión se reportan en la Tabla 3.4. Para las fases se indica por G a la fase gas, L_P designa una fase líquida *pesada*, rica en 1-propanol y L_L designa una fase líquida *ligera*, rica en etano.

Tabla 3.4: Datos en la Saturación de la mezcla etano + 1-propanol.

$T(K)$	x_{etano}	Transición	$P_{Sat.} (bar)$	$\rho \text{ kg m}^{-3}$
313.001	0.7187	$L_P \rightarrow G$	54.653	490.031
314.157	"	$L_P \rightarrow G$	56.612	485.906
315.006	"	$L_P \rightarrow G$	57.869	484.001
317.000	"	$L_P \rightarrow G$	60.894	481.305
320.004	"	$L_P \rightarrow G$	65.396	477.566
313.010	0.7767	$L_P \rightarrow G$	54.675	449.509
314.184	"	$L_P \rightarrow G$	56.587	447.441
315.004	"	$L_P \rightarrow G$	57.929	445.311
312.004	0.7607	$L_P \rightarrow G$	53.524	460.351
313.504	"	$L_P \rightarrow G$	55.727	458.749
314.555	"	$L_P \rightarrow G$	57.248	456.767
317.002	"	$L_P \rightarrow G$	60.605	454.113
319.998	"	$L_P \rightarrow G$	65.073	449.393
313.004	0.7910	$L_P \rightarrow L_L$	54.644	428.672
314.155	0.8303	$L_P \rightarrow L_L$	57.164	410.032
315.003	"	$L_P \rightarrow L_L$	58.537	408.971
317.002	"	$L_P \rightarrow G$	61.608	405.759
320.007	"	$L_P \rightarrow G$	65.882	401.299
313.509	0.8547	$L_P \rightarrow L_L$	58.144	396.864
314.152	"	$L_P \rightarrow L_L$	59.229	396.147
315.005	"	$L_P \rightarrow L_L$	60.709	394.253
317.006	"	$L_P \rightarrow G$	63.880	391.775
320.005	"	$L_P \rightarrow G$	68.495	387.425
313.001	0.8741	$L_L \rightarrow L_P$	57.564	383.704
314.150	"	$L_L \rightarrow L_P$	59.067	381.453
314.997	"	$L_L \rightarrow L_P$	60.360	380.406
316.998	"	$L_L \rightarrow G$	63.122	376.070
319.998	"	$L_L \rightarrow G$	67.269	371.339
313.012	0.9054	$L_L \rightarrow L_P$	54.962	351.610
314.158	"	$L_L \rightarrow L_P$	56.807	350.096
314.506	"	$L_L \rightarrow G$	57.451	350.102
315.001	"	$L_L \rightarrow G$	58.489	350.070
315.503	"	$L_L \rightarrow G$	59.399	349.890
317.001	"	$L_L \rightarrow G$	61.798	348.116
319.996	"	$L_L \rightarrow G$	66.124	343.428
312.988	0.9356	$L_L \rightarrow G$	56.590	324.197
314.148	"	$L_L \rightarrow G$	58.180	322.370
315.499	"	$L_L \rightarrow G$	60.130	321.155
317.005	"	$L_L \rightarrow G$	61.470	311.574
320.002	"	$L_L \rightarrow G$	65.400	306.232

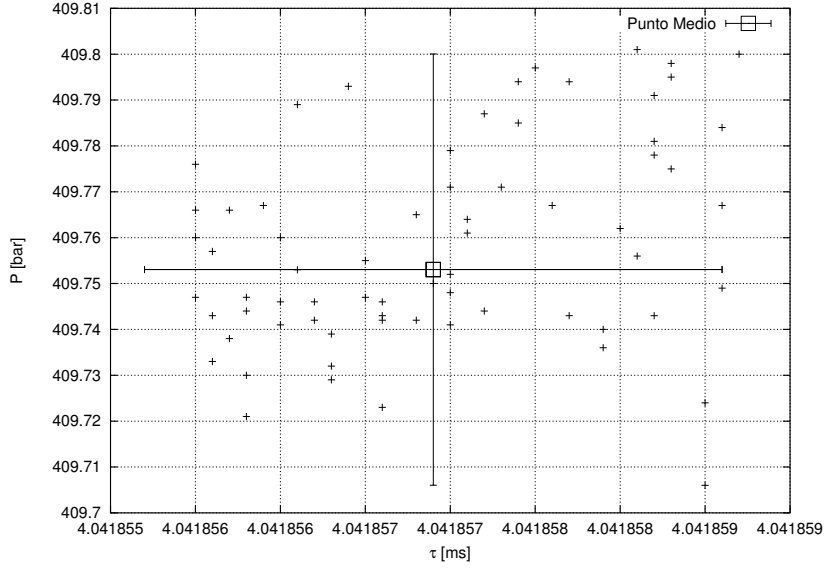


Figura 3.7: Puntos experimentales estables de τ

Los datos de saturación de la Tabla 3.4, se obtuvieron de un análisis gráfico – analítico de los datos medidos en flujo continuo. Para localizarlos, se ajustó a los datos una función, intencionalmente discontinua en un punto indefinido, y compuesta de dos polinomios de grado uno (en general para los datos en la zona no homogénea) o dos (en algunos casos hasta grado tres, para la zona homogénea). La discontinuidad está representada por una curva sigmoideal centrada en el periodo esperado para el quiebre. Mediante estimaciones iniciales adecuadas obtenidas del análisis gráfico de los datos experimentales $\tau - P - T$, la función se ajusta de manera que la discontinuidad se coloque justo en el punto de quiebre y en la región ocupada por los datos experimentales, no afuera de la curva experimental (esto es una estrategia de rastreo de un punto de quiebre, conocido también como *break - point tracking*).

El formalismo matemático empleado se describe a continuación. La posición del punto de quiebre (PQ) para cada isoterma, se estima gráficamente y se definen valores de $\tau_{PQ} \simeq \tau_{Sat.}$ y $p_{PQ} \simeq p_{Sat.}$ Dos puntos adicionales se seleccionan en la serie de datos en la fase homogénea: uno a aproximadamente 1 o 2 bar arriba del supuesto quiebre: $\tau_{H,max}$, $p_{H,max.}$, y otro cerca del quiebre pero todavía en la región homogénea: $\tau_{H,min}$, $p_{H,min.}$. En la fase no homogénea un cuarto punto se define; $\tau_{In,min.}$, $p_{In,min.}$ para limitar el intervalo de periodos considerados en esta región.

Con esas referencias, se construyen dos curvas, una para cada porción de la isoterma. Una describe la región homogénea:

$$p_1(\tau) = p_{H,min.} + \sum_{k=1}^{k=d.p.H.} a_k (\tau - \tau_{H,min})^k \quad (3.1)$$

donde $d.p.H.$ es un grado de polinomio adecuado; $2 \leq d.p.H. \leq 4$ dependiendo de la curvatura de la isoterma y del intervalo de presión considerado en esta región y definido por la diferencia entre $p_{H,max.}$ y $p_{H,min.}$. Otra curva se construye en la región no homogénea:

$$p_2(\tau) = p_{In,min.} + \sum_{k=1}^{k=d.p.In.} b_k(\tau - \tau_{In,min.})^k \quad (3.2)$$

donde $d.p.In. = 1$ o 2 dependiendo de la topología de la región de transición de fases. No existe razón alguna para seleccionar polinomios de mayor grado en esta región.

En una primera etapa, las dos curvas se ajustan a los datos en las regiones respectivas: de τ_{PQ}, p_{PQ} a $\tau_{H,max.}, p_{H,max.}$ para $p_1(\tau)$ y de $\tau_{In,min.}, p_{In,min.}$ a τ_{PQ}, p_{PQ} para $p_2(\tau)$. Del ajuste resulta usualmente que p_1 y p_2 interceptan cerca del punto de quiebre supuesto τ_{PQ}, p_{PQ} pero no necesariamente dentro del conjunto de datos experimentales donde se busca el punto de quiebre real. Entonces se construye una función continua por partes a partir de las dos anteriores que presenta un brinco a las coordenadas del punto de quiebre buscado: τ_{PQ}^*, p_{PQ}^* . La función correspondiente es:

$$\hat{p}(\tau) = p_1(\tau)\sigma^+(\tau, \tau_{PQ}^*) + p_2(\tau)\sigma^-(\tau, \tau_{PQ}^*) \quad (3.3)$$

donde

$$\sigma^\pm(\tau, \tau_{PQ}^*) = \frac{1}{1 + E(\mp 10^7 [\tau - \tau_{PQ}^*])} \quad (3.4)$$

y E es una Exponencial *numéricamente segura* (nunca rebasa el punto flotante de la máquina) definida por:

$$\forall x \in \mathbb{R}, \quad E(x) = \begin{cases} \exp(x) & \text{si } x \leq 10^2 \\ 10^{60} & \text{si } x > 10^2 \end{cases} \quad (3.5)$$

Esta función se puede ajustar a los datos, en un intervalo limitado de periodos alrededor del punto de quiebre estimado, desde $\tau_{In,min.} + (\tau_{PQ} - \tau_{In,min.}/2)$ hasta $\tau_{H,min.}$, considerando τ_{PQ}^* como un nuevo parámetro a determinar además de a_k y b_k . La función $\sigma^\pm(-)$ proporciona un salto continuo y muy estrecho centrado sobre τ_{PQ}^* con un ancho de aproximadamente una décima de la amplitud de las fluctuaciones experimentales de τ . El ajuste del salto proporciona una localización del punto de quiebre exactamente dentro del conjuntos de datos experimentales disponibles y un valor de τ_{PQ}^* . La presión que corresponde a este periodo se obtiene de $\hat{p}(\tau_{PQ}^*)$.

En la mayoría de los casos la estrategia utilizada funcionó, en particular cuando el quiebre es notable en los datos experimentales. Cuando el quiebre no es notable visualmente en los datos experimentales, sino que se encuentra en un cambio de la pendiente del comportamiento (como sucedió en el caso de los datos a $x_{etano} \approx 0.935$)

la estrategia descrita requiere algunos refinamientos. En particular, los datos a esta composición se obtuvieron con la misma metodología pero construyendo la función $\hat{p}(\tau_{PQ}^*)$ con un cambio en su pendiente y no en su expresión directa.

En el caso de las isothermas a $x_{etano} = 0.9356$, los quiebres en las curvas $P(\tau)$ no existen o no se aprecian visualmente directamente. Estas curvas son continuas, sus derivadas también, pero se tienen discontinuidades de segundo orden. Un análisis detallado de los datos muestra que estos quiebres se pueden encontrar en una discontinuidad en la curvatura de las curvas $P(\tau)$ es decir que el quiebre solo se puede observar sobre la curva $dP/d\tau(\tau)$.

Dos ejemplos se presentan adelante para dos casos particularmente difíciles a las temperaturas de 312.99 K y de 317.01 K, ver Figuras 3.8 y 3.9. En esta situación los polinomios locales p_1 y p_2 se modificaron de tal manera que se tenga la opción de detectar una discontinuidad en la curvatura de los datos sin tener que aproximar la pendiente por medio de diferenciación numérica lo cual resulta demasiado impreciso en el presente contexto.

La función que describe la región no homogénea es ahora:

$$p_2(\tau) = p_{In,min.} + \sum_{k=1}^{k=2} b_k(\tau - \tau_{In,min})^k \quad (3.6)$$

y en la región homogénea:

$$p_1(\tau) = p_2(\tau) + \sum_{k=1}^{k=2} a_k(\tau - \tau_{PQ}^*)^k/k! \quad (3.7)$$

con la posibilidad de fijar $a_1 = b_1$, lo cual fuerza la continuidad de la pendiente entre las dos regiones. Solo a la temperatura de 315.50 K, se mantuvo $a_1 \neq b_1$ porque el quiebre en este caso es (aunque no muy aparente) sobre de la curva $P(\tau)$. La formulación de la función global $\hat{p}(\tau)$ sigue siendo la misma y está dada por la ecuación 3.3.

La pendiente de la curva global $\hat{p}(\tau)$ se calcula a partir de:

$$\frac{d\sigma^\pm}{d\tau} = \pm \frac{10^7 E(\mp 10^7 [\tau - \tau_{PQ}^*])}{(1 + E(\mp 10^7 [\tau - \tau_{PQ}^*]))^2} \quad (3.8)$$

y

$$\frac{d\hat{p}}{d\tau} = (p_1 - p_2) \frac{d\sigma^+}{d\tau} + p_2 \frac{d\sigma^-}{d\tau} + \frac{d(p_1 - p_2)}{d\tau} \sigma^+ + \frac{dp_2}{d\tau} \sigma^- \quad (3.9)$$

La Figura 3.8 muestra la topología del quiebre a $x_{etano}=0.9356$ y 312.98 K. Es notorio que la presión no muestra un quiebre claro a través de la correlación $\hat{p}(\tau)$, sin embargo es notorio también que la curvatura presenta una discontinuidad. Esa discontinuidad se presenta por un quiebre de la pendiente. Los datos experimentales

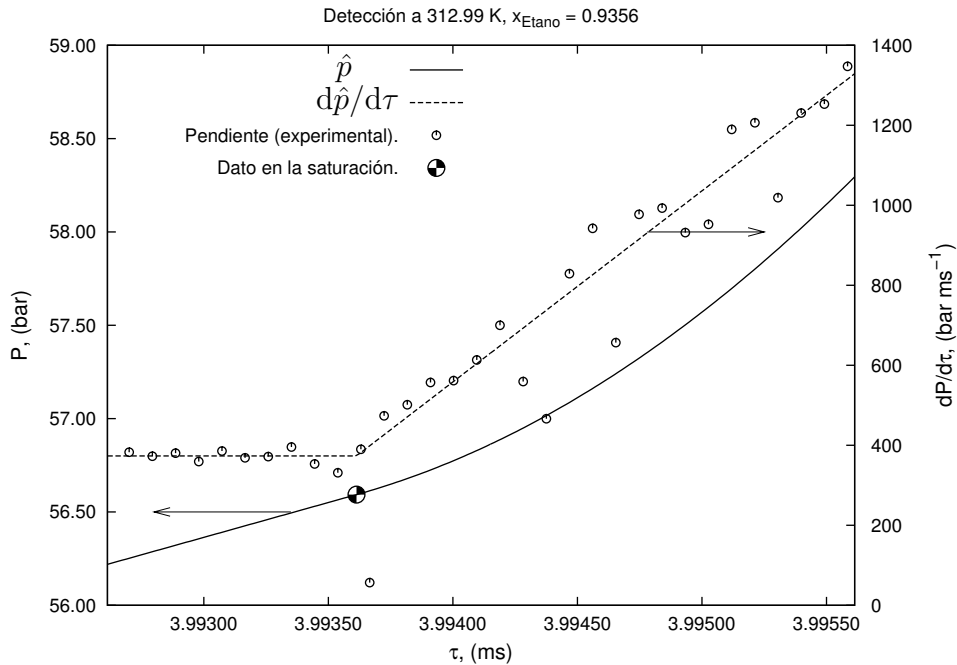


Figura 3.8: Detección del quiebre a $x_{\text{etano}} = 0.9356$ y 312.99 K.

$P(\tau)$ son suficientes y suficientemente continuos para poder obtener por diferenciación numérica (mediante un método de diferencias finitas centradas de paso variable) una idea de la pendiente *experimental*. Esa pendiente experimental es, sin embargo, muy imprecisa y correlacionarla directamente es muy impráctico. La correlación propuesta tiene la ventaja no solamente de representar la pendiente de los datos experimentales convenientemente sino de detectar su quiebre. Esto se hace sin derivación numérica, sólo a partir de la correlación \hat{p} .

La Figura 3.9 muestra otro caso a $x_{\text{etano}}=0.9356$ y 317.01 K que presenta un comportamiento todavía mas crítico en el sentido que existe aún menos diferencia entre la pendiente en la región no homogénea y la pendiente en la región homogénea. El método empleado para correlacionar estos efectos sigue sin embargo proporcionando una imagen clara del quiebre en la pendiente que sería muy difícil de ubicar sólo con la información experimental.

Para obtener la densidad correspondiente a las condiciones del quiebre, se usó el tratamiento estándar con el modelo de calibración FPMC (ver [56, 62]) con los datos τ_{PQ}^* , \hat{p}_{PQ}^* , T considerados como un punto pseudo-experimental. Las incertidumbres en un punto de quiebre se consideran como siendo las mismas que en cualquier otro dato experimental a condiciones estables de estado aparte, tal vez, para las isotermas a $x_{\text{etano}} \approx 0.935$. En el caso de estas isotermas, la indeterminación sobre la posición del periodo de vibración en la saturación por el procedimiento de rastreo del punto de quiebre es del orden de $\pm 3 \times 10^{-5}$ ms. Además, tomando en cuenta la incertidumbre

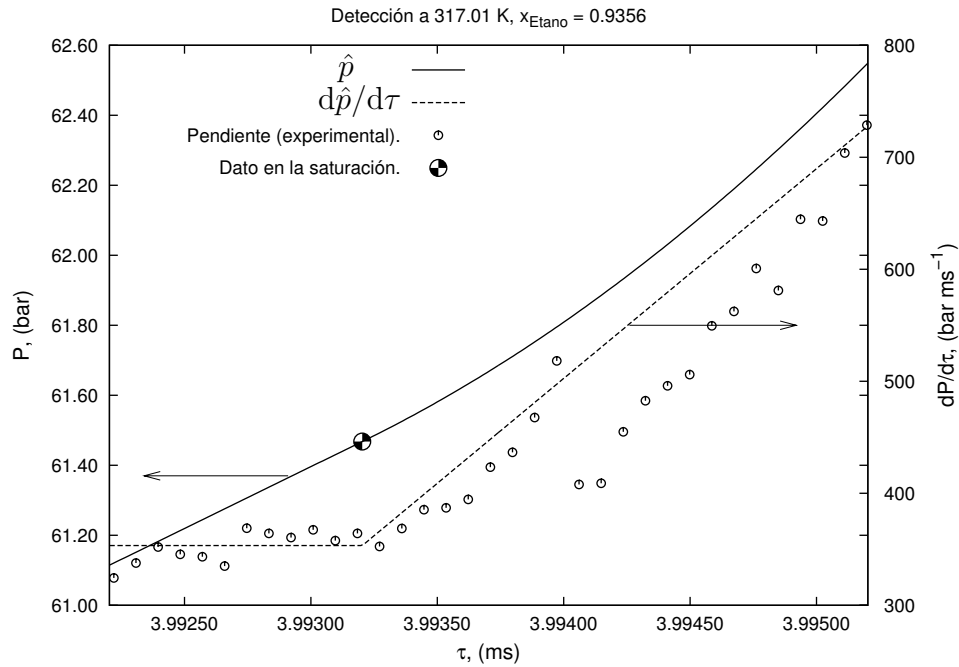


Figura 3.9: Detección del quiebre a $x_{etano} = 0.9356$ y 317.01 K.

sobre la presión, la incertidumbre sobre la densidad puede llegar hasta 3 kg m^{-3} .

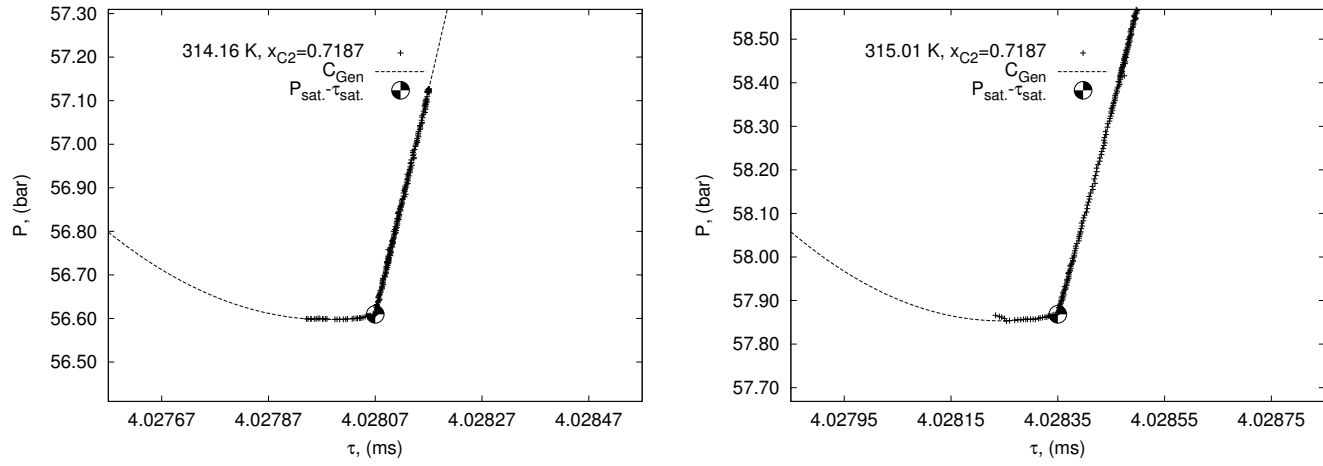
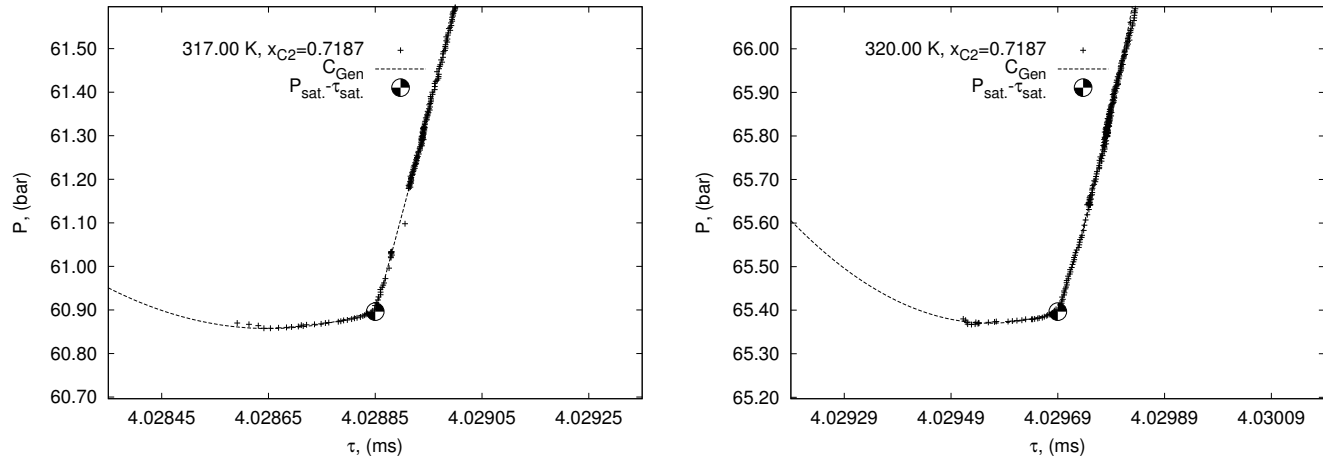
Los resultados de las correlaciones, sus parámetros y las desviaciones de las presiones en cada uno de los cuarenta puntos de saturación obtenidos se encuentran resumidos en tablas en el Apéndice E.

La siguiente serie de Figuras (de 3.10 a 3.19) ilustra la topología de los datos experimentales obtenidos en flujo continuo a varias condiciones seleccionadas dentro de las 40 isotermas descritas. En el Apéndice E se encuentran las cuarenta figuras correspondientes. A cada composición y a cada temperatura, se presenta una gráfica centrada en el punto de quiebre detectado. Los intervalos de escala en periodo de vibración τ y en presión P son los mismos para cada figura; solo los valores absolutos difieren. La escala de τ está construida alrededor del valor de la saturación $\pm 5 \times 10^{-4}$ ms y la escala de P es de -0.2 bar hasta $+0.7$ bar con respecto a la presión de la saturación. Una única excepción, en el Apéndice E concierne las figuras para $x_{etano} \approx 0.935$ para las cuales la escala de P es $+0.3$ bar arriba de la presión de saturación (ver Figuras E.18 a E.20). Estas representaciones permiten mostrar la evolución de los comportamientos sobre una misma base, que en este caso es la posición del punto de saturación. Más adelante se mostrarán los datos en el espacio T, P, ρ, x . Las curvas, C_{Gen} , corresponden a la función $\hat{p}(\tau)$. Los puntos marcado $P_{sat.} - \tau_{sat.}$ son los puntos de quiebre a las coordenadas $(\tau_{PQ}^*, \hat{p}_{PQ}^*, T)$.

Con las escalas comunes, se pueden apreciar comparativamente los comportamientos de las fases homogéneas y cómo las pendientes cambian dependiendo de

cual tipo de fluido está presente en el tubo. Por ejemplo, las pendientes muy pronunciadas en las Figuras 3.10 y 3.11 denotan la presencia de un líquido relativamente pesado y una transición hacia una fase gas. En las Figuras 3.12 y 3.13, la compresibilidad del líquido pesado aumenta (las pendientes son menores) y la transición es más suave y corresponde a una transición de un líquido pesado hacia un líquido ligero o a una fase gas densa, dependiendo de la temperatura. Estos líquidos están probablemente saturando a una presión ligeramente superior a la presión del equilibrio de tres fases.

En las Figuras 3.14, 3.15 y 3.16, 3.17 los comportamientos de las fases homogéneas son similares. Esto es porque ambos fluidos se acercan a un punto crítico líquido – líquido a composiciones ligeramente diferentes en cada figura. A composiciones mayores o menores se ve como disminuye la presión de saturación; es decir, se tiene un máximo cerca de esta composición y los puntos críticos están colocados donde $(\partial p / \partial x_i)_{T, x_j} = 0$. Las transiciones de fases son sensiblemente diferentes porque las primeras conciernen transiciones $L_P - L_L$ (o gas denso) y las siguientes dos son para una transición L_L (o gas denso) – L_P .

Figura 3.10: Transición $L_P - G$ a 314.16 K y 315.01 K.Figura 3.11: Transición $L_P - G$ a 317.00 K y 320.00 K.

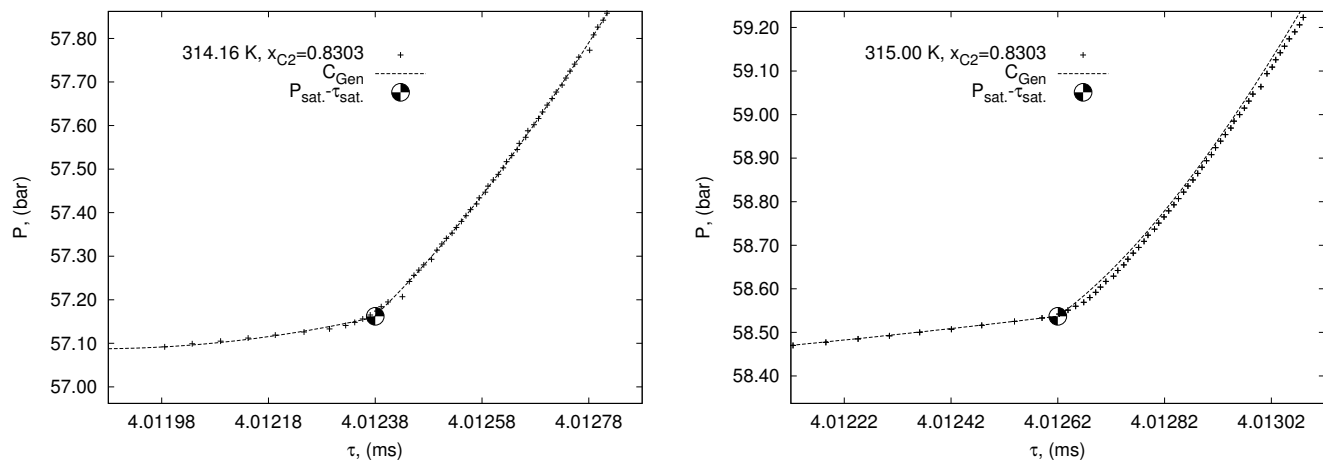


Figura 3.12: Transición $L_P - L_L$ a 314.16 K y 315.00 K.

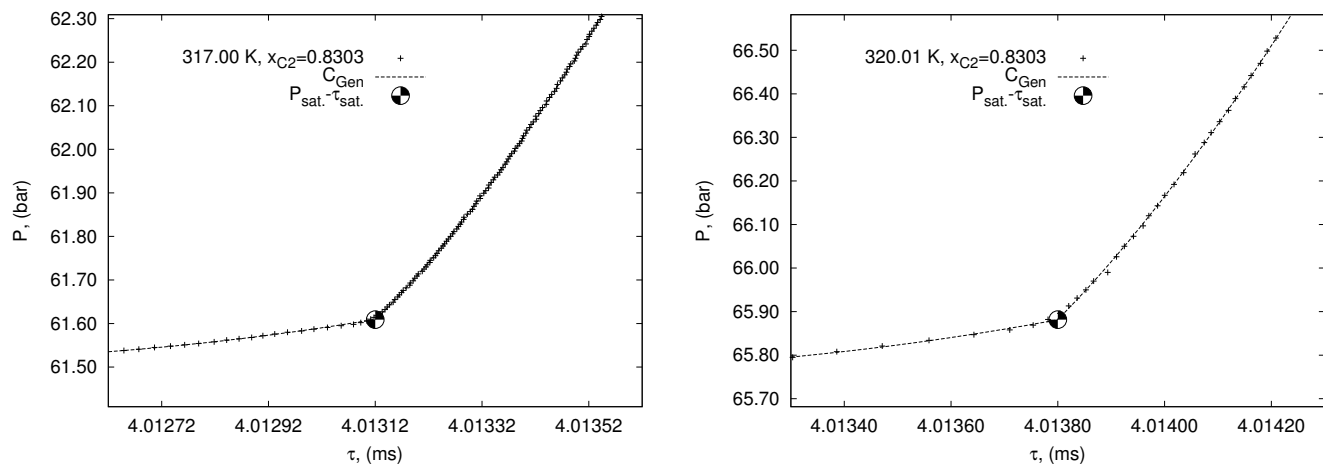
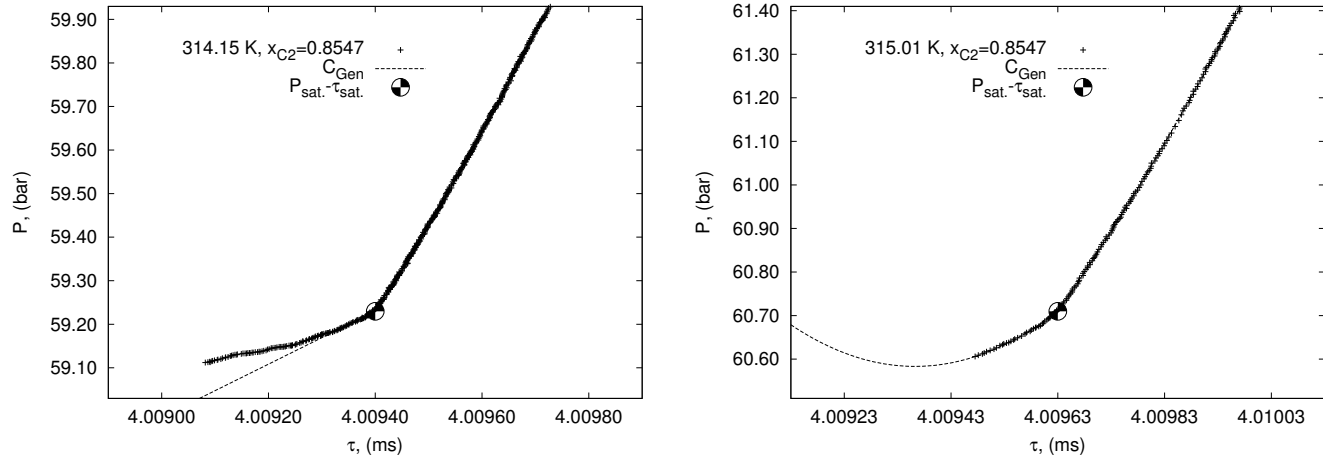
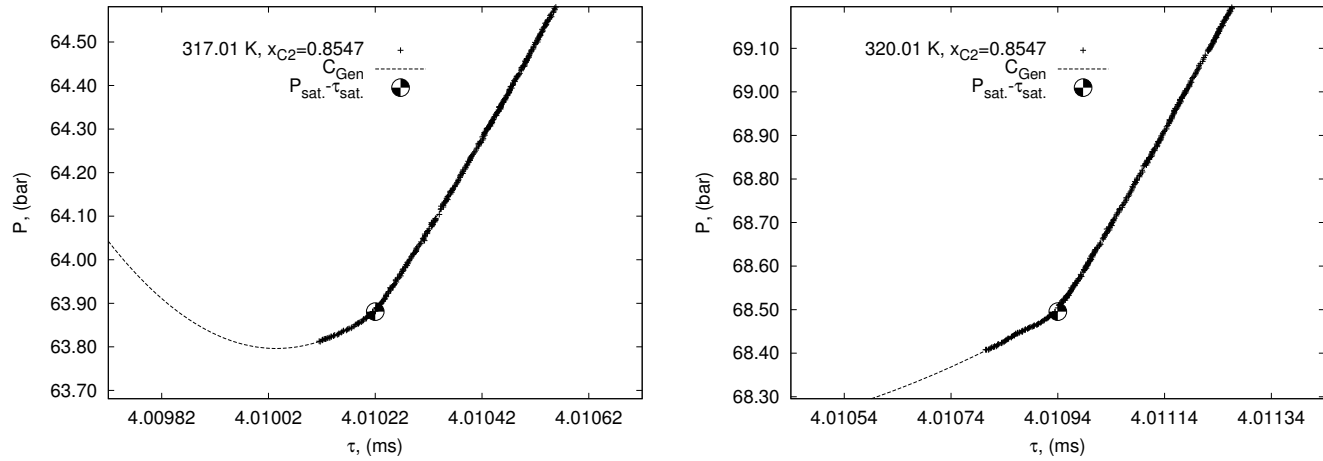


Figura 3.13: Transición $L_P - G$ a 317.00 K y 320.01 K.

Figura 3.14: Transición $L_P - L_L$ a 314.15 K y 315.01 K.Figura 3.15: Transición $L_P - G$ a 317.01 K y 320.01 K.

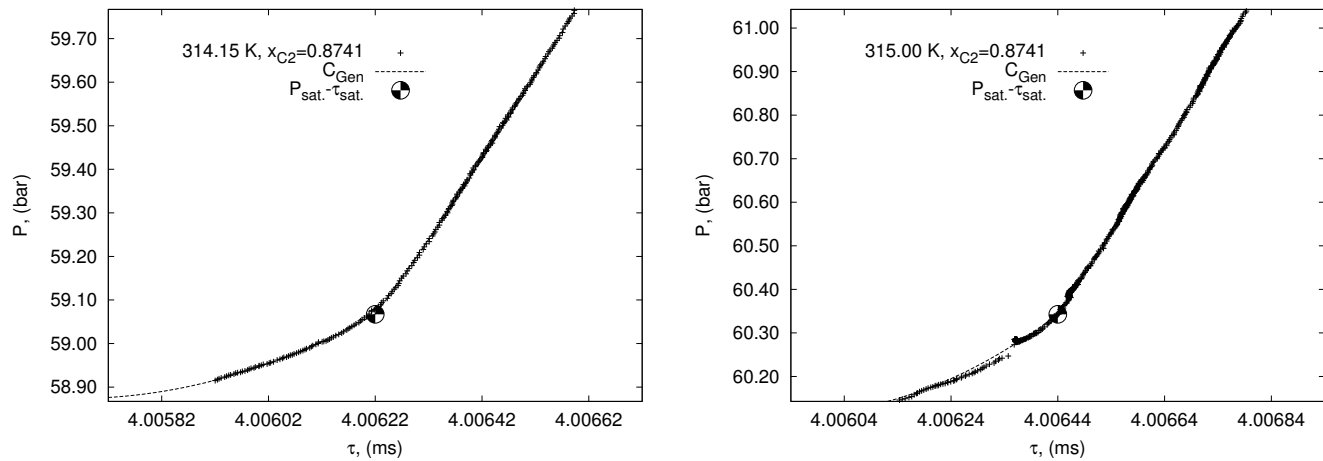


Figura 3.16: Transición $L_L - L_P$ a 314.15 K y 315.00 K.

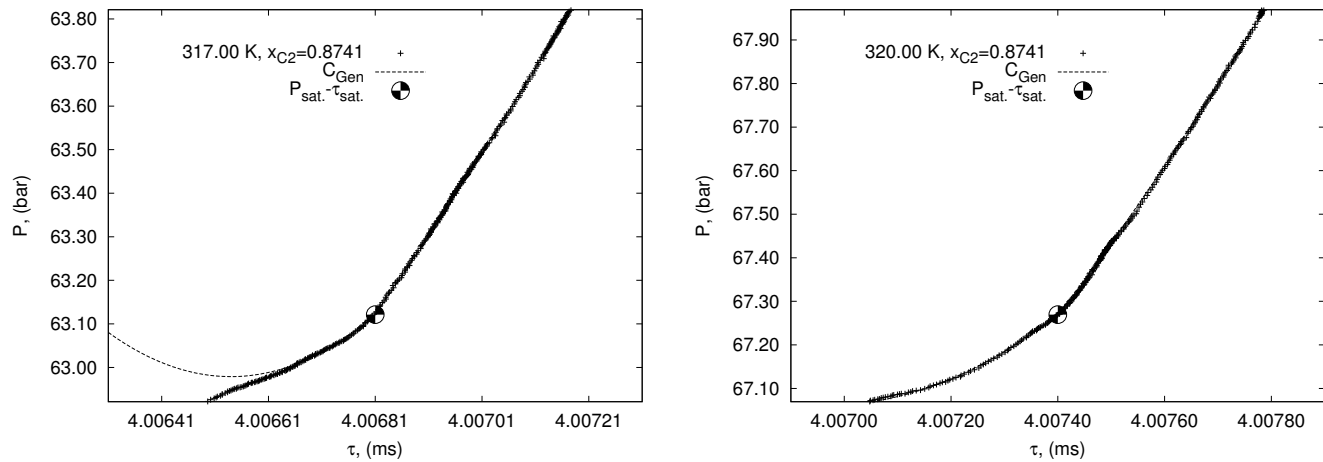


Figura 3.17: Transición $G - L_P$ a 317.00 K y 320.00 K.

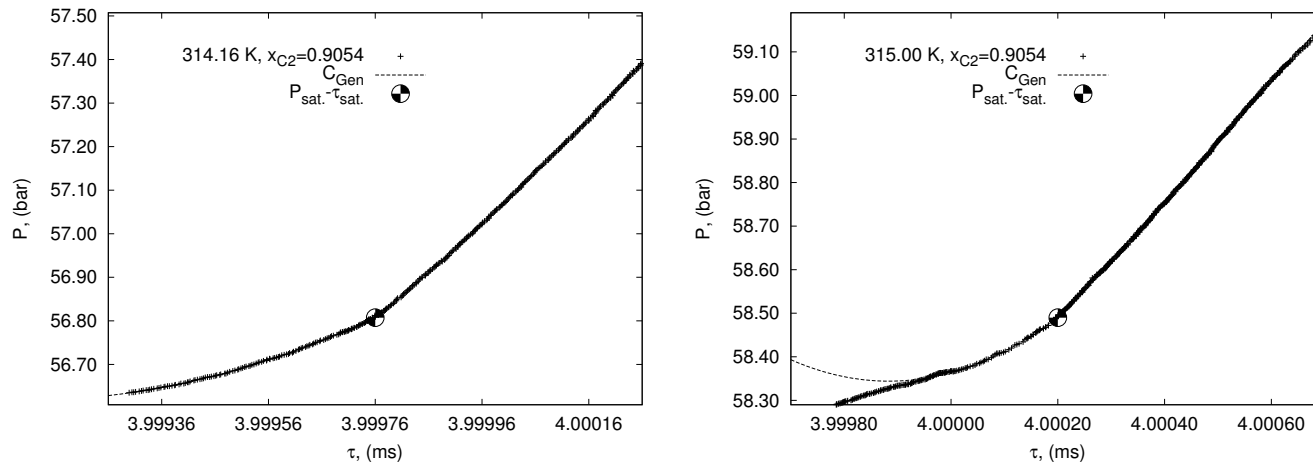


Figura 3.18: Transición $L_L - G$ a 314.16 K y $L_L - (L_P - G)$ a 315.00 K.

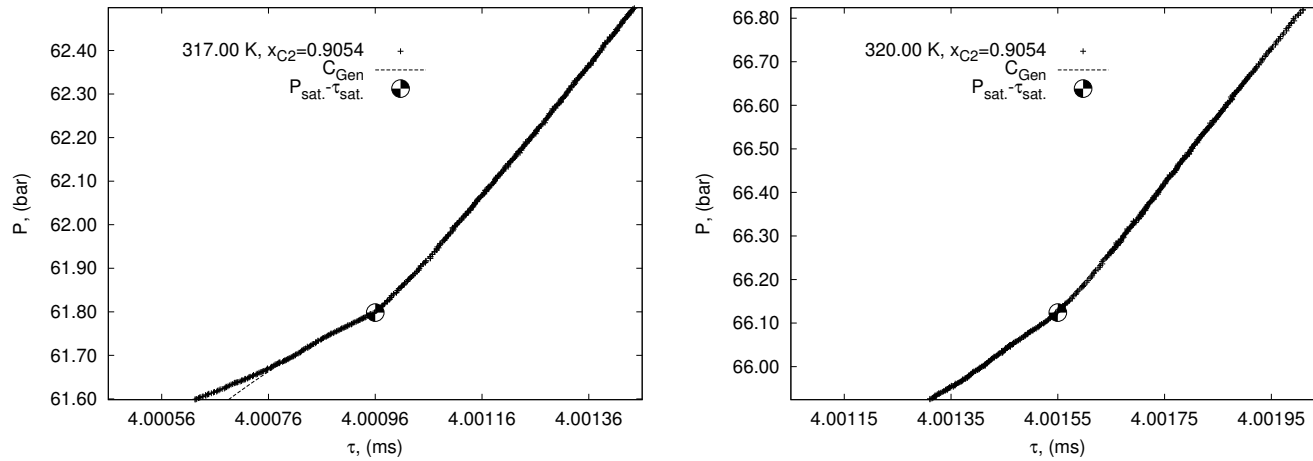


Figura 3.19: Transición $G - L_P$ a 317.00 K y 320.00 K.

Las dos ultimas Figuras 3.18 y 3.19 son sorprendentes, a primera vista, porque mientras la temperatura aumenta, la compresibilidad del fluido parece aumentar (las pendientes disminuyen). La razón de eso es que a esta composición de 0.935 en fracción molar de etano, se tienen varios tipos de transiciones. A 314.15 K el fluido presenta una transición $L_L - G$ en un estado cercano al punto crítico L-G de la mezcla y cerca del punto crítico del etano. Esto explica las pendientes tan pronunciadas y las transiciones suaves debidas a la aparición de una fase gas en un líquido ligero.

A 315 K, de acuerdo con los datos de [40], la cantidad de líquido ligero en la mezcla es mayor y la transición ocurre cerca de la línea de tres fases. La fase líquida es más densa, menos compresible y la transición muestra un comportamiento menos definido, el cual sugiere que existe una competencia entre la aparición de una fase líquida densa y de una fase líquida ligera en la fase líquida homogénea de la mezcla. A 317 y 320 K, el tipo de transición cambia y concierne una transición de una fase gas densa a una *parecida a un líquido* hacia un L_P , similar a lo que ocurre en el caso de las Figuras 3.16 y 3.17 pero con un líquido menos denso.

El hecho de que el fluido a 320 K parece menos compresible que a 317 K indica que este fluido se está alejando del punto crítico $L_P - G$ y que la composición crítica de la mezcla en fracción molar de etano está disminuyendo, mientras que la temperatura aumenta en esta región. No hay composiciones críticas reportadas en la literatura para el sistema considerado, pero esto es conforme con lo que sucede en un fluido de tipo V.

Las Figuras 3.20 y 3.21 representan el comportamiento de la mezcla de estudio, etano + 1-propanol, con respecto a sus puntos de saturación. Las curvas en las figuras corresponden a líneas que suavizan los datos. No tienen sentido físico pero pretenden mostrar cómo interpretar el comportamiento de los datos. En esas figuras se muestran los datos reportados por Kodama et al. [29] a 314.15 K.

A las temperaturas más bajas, a la composición $x_{etano} \leq 0.9356$, se ve un aumento en la presión de saturación con respecto a la composición anterior; $x_{etano} = 0.9054$. Esto es un comportamiento típico en un sistema binario de tipo V, cuando la temperatura se encuentra entre el LCEP y el UCEP, y la composición entre la del equilibrio de tres fases y la composición crítica sobre la curva que inicia en el punto crítico del etano.

Otra característica de la topología de un diagrama de fase tipo V, que se encuentra en el comportamiento global del sistema a la composición de $x_{etano} = 0.9356$, es la evolución de la presión con respecto a la temperatura en comparación con la composición $x_{etano} = 0.9054$. Conforme aumenta la temperatura, se observa como la diferencia entre las presiones de saturación disminuye, pasando de valores positivos a negativos. Esto se debe a que el EL_LG que se forma simultáneamente al EL_PL_L , va desapareciendo conforme se incrementa la temperatura, hasta que se unifican estas zonas en un punto UCEP y sólo se observa un EL_PG .

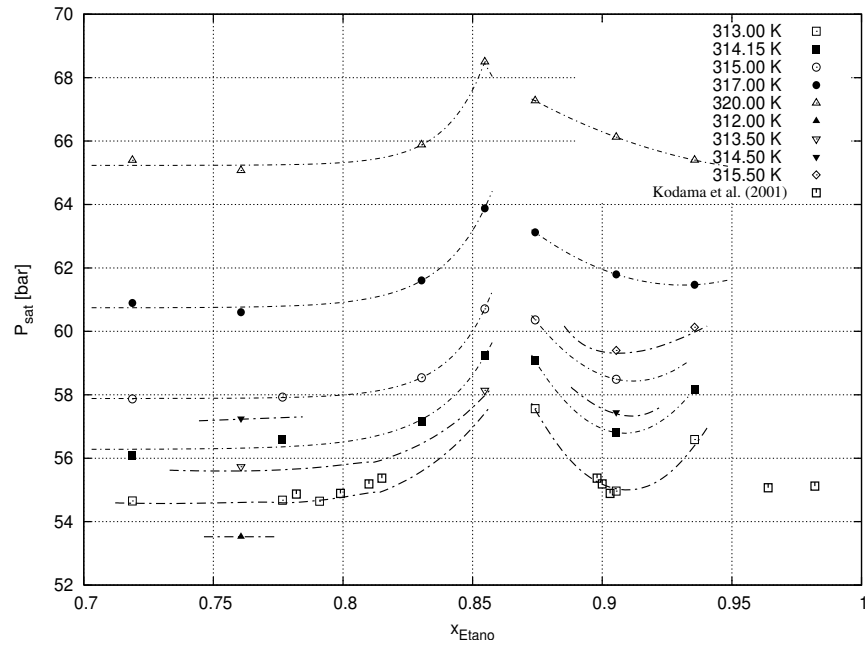


Figura 3.20: Comportamiento $x_{etano} - P_{Sat.}$ en la saturación de la mezcla etano + 1-propanol.

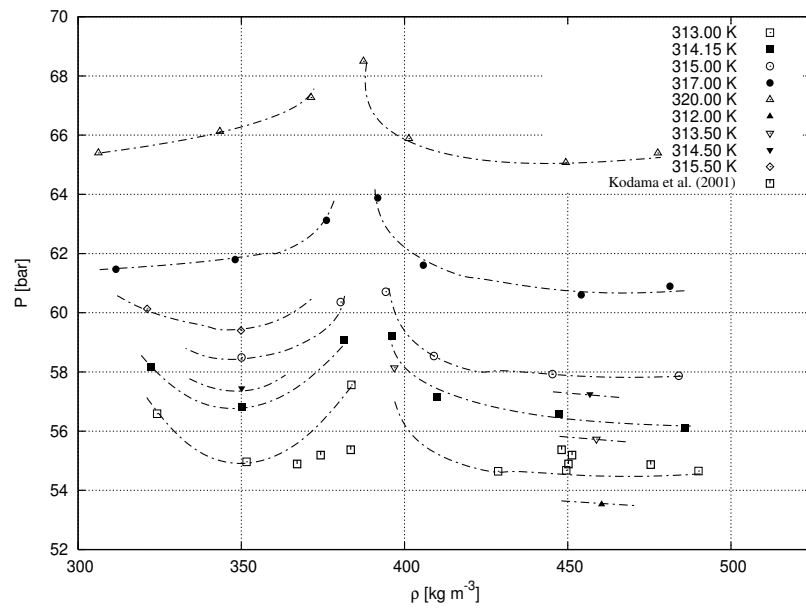


Figura 3.21: Comportamiento $\rho_{Sat.} - P_{Sat.}$ en la saturación de la mezcla etano + 1-propanol.

A las composiciones y temperaturas más bajas ($x_{etano} \leq 0.75$) la presión se mide muy cercana a la presión del equilibrio de tres fases (líquido-líquido-vapor) y es normal que la variación en la presión de saturación entre una composición y otra sea casi imperceptible. Las curvas P-x isotérmicas en estas regiones, presentan un aplanamiento característico de la cercanía a la separación de las fases líquidas. A temperaturas más bajas que las medidas; es decir abajo del LCEP, estos comportamientos, con ligeros aumentos de la presión seguirían hasta llegar al punto crítico de la mezcla formando el comportamiento clásico conocido como *pico de pájaro* (*Bird Beak*). La Figura 3.22 ilustra en un esquema en tres dimensiones el tipo de topología, conforme con el tipo V que se acaba de describir.

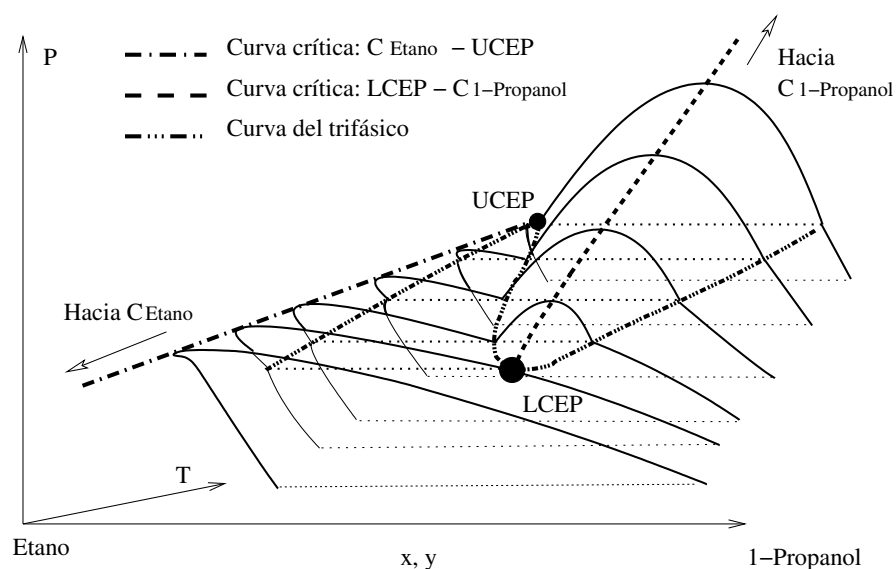


Figura 3.22: Comportamiento esquemático P-x-T de una mezcla de tipo V en la región de tres fases.

Finalmente, puede establecerse que la topología del comportamiento del sistema que se describe a partir de los datos experimentales es congruente ya que los datos experimentales obtenidos en este trabajo describen claramente al sistema binario etano + 1-propanol como un tipo V, y que se pueden deducir de ellos las mas relevantes características de este tipo de diagrama.

Asimismo, el comportamiento descrito en los párrafos anteriores, se puede encontrar en los datos experimentales publicados por Kodama et al. [29]. Las composiciones a las cuales se localiza la región de ELL a 314.15 K son similares a las que se pueden interpolar de los datos obtenidos en este trabajo; sin embargo se nota inmediatamente que los datos de Kodama et al. a 314.15 K corresponden mas bien a la isoterma

de este trabajo a 313 K, aparte a $x_{\text{etano}} > 0.95$ donde las presiones difieren radicalmente si se toman en cuenta los comportamientos descritos por los datos de este trabajo. Un aspecto interesante, que ya se comentó, es que los datos de Kodama et al. también se acercan mas a los datos de Suzuki et al. a 313.4 K (ver comentarios en la Sección 2.2.2).

Si se comparan las presiones medidas por Kodama et al. [29] y las de este trabajo en magnitud, y considerando que las temperaturas son correctas, tal como lo muestra la Figura 3.20 a la temperatura de 314.15 K, se observa una diferencia del orden de ≈ 1.7 bar hasta ≈ 1.9 bar para las presiones de saturación entre ambas series de datos.

De igual forma que para las presiones de saturación, se encuentra que las densidades de saturación están desfasadas en magnitud (alrededor de $\approx 20 \text{ kg m}^{-3}$ en la región cercana al equilibrio de tres fases) como lo muestra la Figura 3.23. El comportamiento reportado por Kodama et al., es también sensiblemente diferente al que se obtiene en este trabajo.

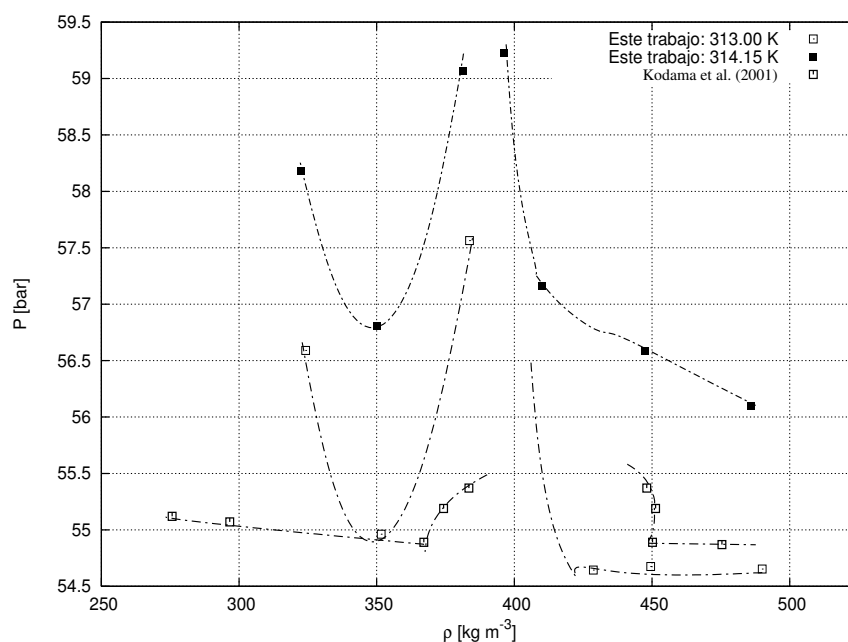


Figura 3.23: Densidades en la saturación del sistema etano + 1-propanol a 313.00 y 314.15 K, junto con los datos reportados por Kodama et al. [29].

Estas diferencias entre ambas series de datos pueden tener diferentes explicaciones. Una, tomando en cuenta la inconsistencia de los datos de Kodama et al. y los de Suzuki et al., es alguna equivocación en las temperaturas reportadas. Sin embargo, esto sólo podría en parte explicar las diferencias en presión pero no explica completamente las diferencias entre los comportamientos en densidad. Otra posibilidad es

la pureza de los reactivos que se utilizaron; en el caso de Kodama et al., se usó etano con pureza de 99.9 %, mientras que en este trabajo el etano utilizado tiene una pureza del 99.999 %. El 1-propanol fue de grado reactivo con pureza 99.5 % en el trabajo de Kodama et al. (no se menciona si fue seco o no) y en este trabajo se usó 1-propanol con Pureza de 99.7 %, anhídrico (cantidad de agua < 0.005 %).

Otro aspecto interesante con respecto a las densidades, es que, vistas en otro plano: $\rho-x$ como en la Figura 3.24, las densidades obtenidas en este trabajo presentan un comportamiento congruente con el de los datos de la literatura [29] aunque desfasados como se ha mencionado anteriormente. La consistencia de los datos de este trabajo en términos de la temperatura es muy buena. Se puede notar que un punto medido a una composición de 79 % en fracción molar de etano es el que permite deducir cuál es la topología de las isotermas en esta representación. La presencia del doble (*Plait*) correspondiente al equilibrio líquido – líquido en estas curvas es clara, aunque es menos pronunciado que el descrito por Kodama et al.

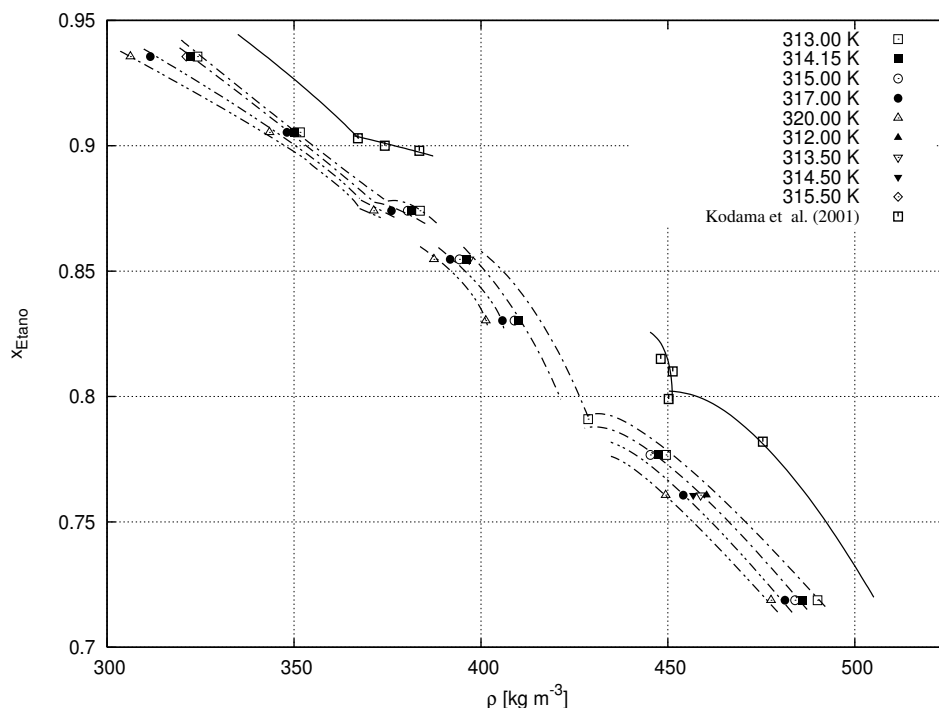


Figura 3.24: Densidades en la saturación del sistema etano + 1-propanol en función de la composición junto con los datos reportados por Kodama et al. [29].

Cabe mencionar también las incertidumbres experimentales entre ambos trabajos. Un aspecto interesante es la temperatura, que Kodama et al. reportan con una incertidumbre experimental de ± 0.1 K. En este trabajo, se tiene una incertidumbre en la temperatura de ± 0.02 K. El comportamiento del sistema con respecto a la

temperatura es importante, ya que se ha podido observar que puede cambiar notablemente la topología del sistema con esta variable. A pesar de que puede considerarse que una incertidumbre de ± 0.1 K es muy pequeña, puede generar un cambio en la presión de saturación del orden de ± 0.2 bar de acuerdo con los datos de este trabajo a diversas temperaturas (ver Figura 3.20). Aunque se considere que esta variación de la presión de saturación con la temperatura es una variación relativamente pequeña, si se añade a las posibles variaciones debido a las diferencias en las purzas de los reactivos utilizados en ambos trabajos, en conjunto, ambas variables pueden provocar las desviaciones que se observan entre los datos medidos en este trabajo y los reportados por Kodama et al.

Por otra parte, Kodama et al. solo midieron a una temperatura de 314.15K y 9 diferentes composiciones ($0.134 \leq x_{etano} \leq 0.982$ [29]), lo cual no permite dar lugar a una discusión sobre la congruencia térmica de sus datos. En cambio, en este trabajo, se presenta un barrido en temperatura y composición para este sistema binario, cuyo comportamiento global se ha discutido en los párrafos anteriores y se nota, y se demuestra, por el análisis de los comportamientos que se obtuvo una congruencia de los datos experimentales muy buena, en especial comparando los comportamientos isotérmicos entre ellos.

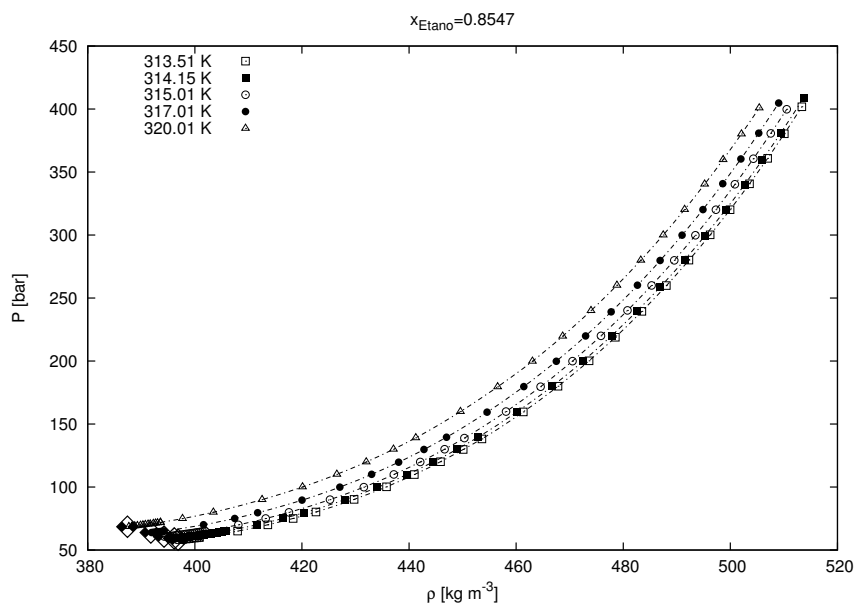


Figura 3.25: $\rho - P$ del sistema etano + 1-propanol. $x_{etano} = 0.8547$.

Ante esas diferencias, una manera de determinar cual es la razón de ellas, sería confirmar los datos mediante el uso de otro método de medición independiente del presente trabajo. Por ejemplo, el método estático – analítico, disponible en el Laboratorio de Termodinámica de la SEPI ESQIE, se podría usar para medir directamente

algunos puntos de equilibrio del sistema en el intervalo de composiciones en etano considerado aquí. A la fecha, tales mediciones están contempladas.

A través de una modelación mediante modelos de estado consistentes con la termodinámica, también puede aclararse si los comportamientos descritos son razonables o no. Este punto se tocará al final de este capítulo.

En la siguiente sección, se presentan los datos $P - \rho - T$, x obtenidos en fase homogénea para la mezcla estudiada. A la fecha, ningún dato volumétrico de este sistema es disponible en la literatura abierta.

3.4.3. Datos en fase homogénea

Los datos obtenidos en este trabajo están tabulados en el Apéndice A. Estas tablas contienen, por cada isoterma, los datos en fase homogénea medidos de manera estática, algunos datos seleccionados a intervalos regulares dentro del conjunto de experimentos llevados a cabo en régimen de flujo continuo casi estático, así como el dato en la saturación a cada temperatura.

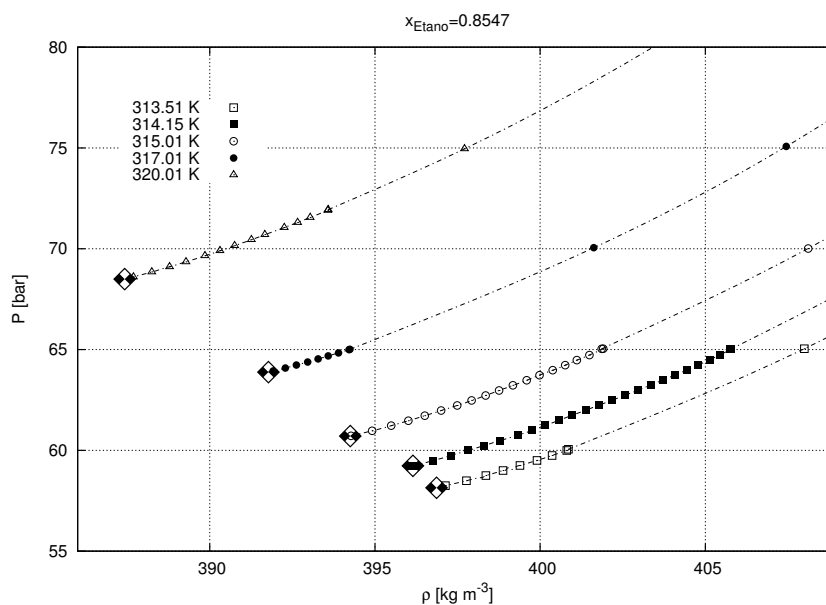


Figura 3.26: $\rho - P$ del sistema etano + 1-propanol. $x_{etano} = 0.8547$. Región de los puntos de saturación.

Las Figuras 3.25 y 3.26, muestran el comportamiento isotérmico e isoplético de la mezcla a $x_{etano} = 0.8547$ y varias temperaturas, desde la presión de saturación hasta 400 bar. Estas figuras son una muestra de las que se encuentran en el Apéndice F donde se encuentran las figuras relativas a las 40 isotermas que se determinaron en este trabajo en fase homogénea, a las demás composiciones.

A composición constante, una mezcla se comporta en fase homogénea como si fuera un fluido puro y por lo mismo se espera un comportamiento global similar; es decir isotermas regularmente espaciadas en función de la temperatura, sin cruzarse entre sí y con una curvatura congruente con la naturaleza del fluido. Al observar las Figuras 3.25 y 3.26 y las del apéndice F; de la Figura F.1 hasta la Figura F.8, se observa, en la secuencia de esas figuras, que la composición del etano en estos fluidos no tiene mucha influencia sobre la compresibilidad. Las curvaturas de las isotermas son globalmente muy parecidas de una composición a otra y corresponden más a un fluido cerca de un punto crítico (alta compresibilidad), que a líquidos relativamente incompresibles, donde esas isotermas serían más “rectas”. Lo que si cambia es la densidad, la cual va disminuyendo progresivamente a una presión dada conforme aumenta la composición del etano en la mezcla.

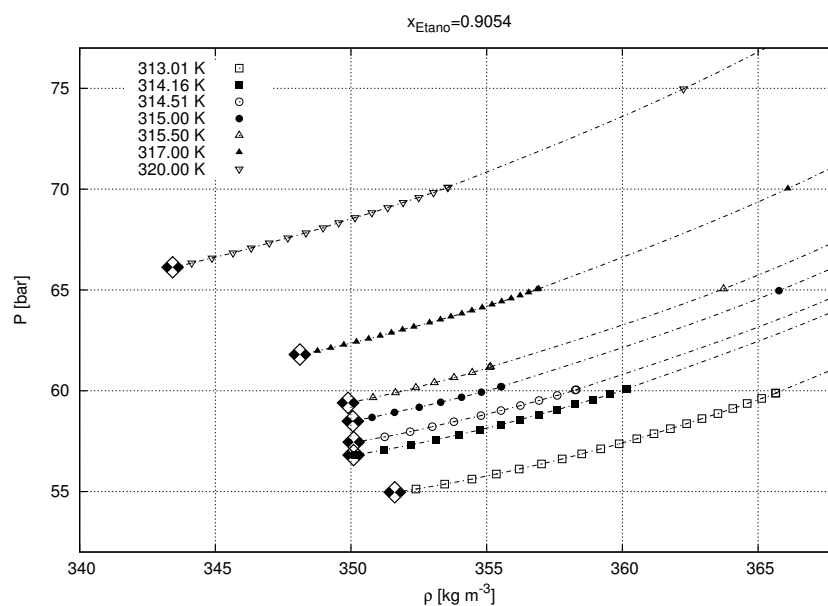


Figura 3.27: Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano} = 0.9054$.

Cada isopléta en el Apéndice F, como en la Figuras 3.25, termina en el punto de saturación detectado y se completa por un acercamiento a la región de saturación como se ejemplifica en la Figura 3.26. En esos acercamientos se ve como la topología cambia con respecto a la composición y se aleja de la topología que se presenta en un fluido puro donde las únicas transiciones de fases presentes conciernen a los equilibrios líquido – vapor.

El caso de la Figura 3.26 muestra todavía una topología cerca de la saturación conforme con lo que se espera del comportamiento de un fluido puro. Sin embargo, la Figura 3.27 (misma que la Figura F.7 en el Apéndice F), muestra un comportamiento bastante diferente de lo que puede suceder en un fluido puro.

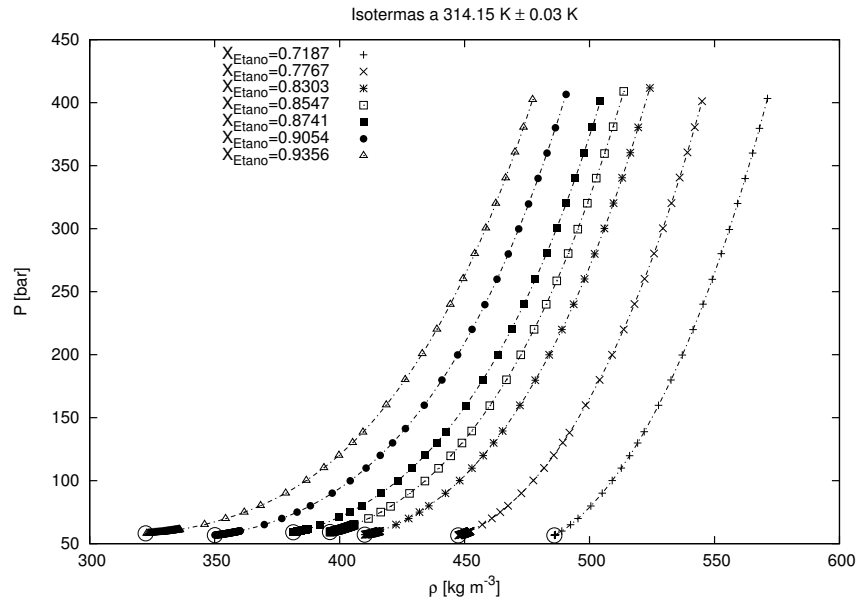


Figura 3.28: $\rho - P$ del sistema etano + 1-propanol a 314.15 K.

Las diferencias notables entre cada temperatura en los comportamientos isotérmicos se encuentran más bien en una región comprendida entre los puntos de saturación y una presión promedio de 100 bar. Las gráficas del tipo de la Figura 3.26 o 3.27 son en realidad vistas locales de la Figura 3.21 a composición constante y conteniendo los datos obtenidos en fases homogénea y en régimen continuo.

Cuando la composición de etano se encuentra muy cercana a la crítica, a cualquier temperatura, en las regiones donde se encuentran equilibrios $L_P - G$, (líquido pesado con menor cantidad de etano) o $L_L - G$ (líquido ligero con mayor cantidad de etano), el comportamiento de las isotermas en fase homogénea se caracteriza por sus fuertes curvaturas, donde un pequeño cambio en la presión provoca que la densidad varíe notablemente en magnitud. En las regiones donde las isotermas terminan en equilibrios entre dos fases líquidas, $L_P - L_L$ o $L_L - L_P$; es decir, para $0.83 \leq x_{etano} \leq 0.90$ (a las más altas temperaturas para $x_{etano} \approx 0.90$), la topología de las isotermas es más bien típica de fluidos de tipo líquido con una compresibilidad relativamente baja. Al acercarse al punto crítico LL para $0.85 \leq x_{etano} \leq 0.875$ las compresibilidades tienden a aumentar sensiblemente pero no se comparan con lo que sucede en el caso de un ELG.

En el Apéndice G se proporciona otra vista al comportamiento del sistema etano + 1-propanol en el plano $P - \rho$ para varias composiciones a T constante (ver Figuras de G.1 hasta G.5). Los comportamientos mostrados aquí son isotérmicos. Un ejemplo de esas representaciones se encuentra en las Figuras 3.28 y 3.29. Es importante notar que las isoplétas en esta representación nunca se cruzan entre sí como es el caso de

otros sistemas como bióxido de carbono + propano o etanol [37, 57]. El cruzamiento de las isothermas en el plano $P - \rho$ isotérmico en función de la composición denota en realidad un efecto del co-solvente sobre la compresibilidad relativa de la mezcla conforme varía la presión. A ciertas presiones, las mezclas de composición diferentes llegan a tener densidades muy parecidas pero compresibilidades muy diferentes lo que hace parecer que se cruzan.

Este efecto se produce en el sistema bióxido de carbono + propano alrededor de 100 bar, en una región cercana a la saturación de la mezcla. En el caso del sistemas bióxido de carbono + etanol el cruce ocurre entre 300 bar y más de 500 bar dependiendo de la temperatura (ver [37]). En el caso del sistema estudiado aquí, no se notan tales tendencias por lo menos en el intervalo de estudiado de 400 bar. En este trabajo, el 1-propanol no afecta suficientemente la compresibilidad de la mezcla para que tales efectos se presenten. Sería interesante estudiar la mezcla etano + metanol o etanol para saber si esas especies intervienen más en la compresibilidad y, tal vez, inferir resultados sobre el comportamiento de los alcoholes de diversas longitudes de cadena como cosolventes sobre el aspecto volumétrico de las mezclas.

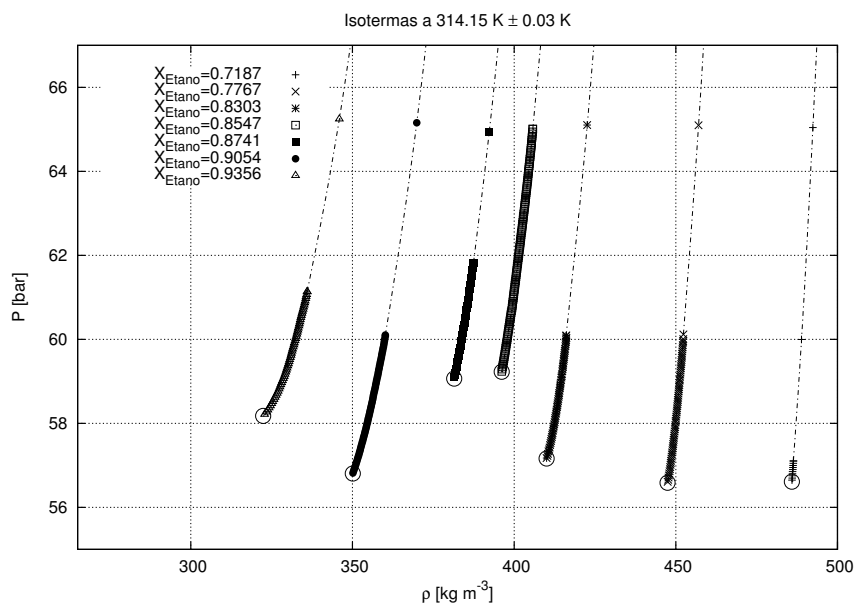


Figura 3.29: $\rho - P$ del sistema etano + 1-propanol a 314.15 K. Acercamiento a los puntos de saturación.

Para terminar este capítulo, y apoyándose en la herramienta matemática disponible desarrollada en esta tesis que concierne la modelación previa (ver Sección 2.2.2) se retomó la modelación del sistema caracterizado en un intento de buscar una mejor representación mediante la ecuación de Patel – Teja, con base a los nuevos datos de equilibrio ante todo, que la que se pudo obtener a partir de los datos de Kodama et

al. o de Suzuki et al.

3.4.4. Modelación

La modelación de los datos experimentales obtenidos en este trabajo, tiene la finalidad de extender la discusión presentada en la sección anterior y sustentar desde otro punto de vista la congruencia del comportamiento experimental del sistema binario de estudio, con respecto a las variables de interés: $P - T - \rho, x, y$. Se intentó encontrar un juego de parámetros que correlacionara los datos obtenidos con el fin de dar un enfoque analítico a la interpretación de los comportamientos en la saturación, y a su vez aprovechar las herramientas de modelación desarrolladas en la sección 2.2.2. Además, se trata de mostrar que tan eficiente o insuficiente puede estar la EdE considerada, Patel – Teja al representar este tipo de datos experimentales, específicamente en la zona del ELL.

Para llevar a cabo la modelación de los datos experimentales, se utilizó la EdE de Patel-Teja con reglas de mezclado de Wong-Sandler involucrando el modelo de solución NRTL y usando el criterio del plano tangente para la estabilidad de las fases. Las bases se comentaron en la Sección 2.2.2.

Se modelaron los datos de saturación con los parámetros expuestos en la Tabla 3.5. Estos parámetros se obtuvieron a partir de los datos experimentales de este trabajo con una técnica de correlación y no de ajuste. La razón de esto es que no fue posible encontrar inicializaciones correctas de los parámetros para que los procedimientos de ajuste funcionen adecuadamente.

Tabla 3.5: Parámetros para el sistema binario etano + 1-propanol.

EdE	k_{ij}	$\tau_{12} [J mol^{-1}]$	$\tau_{21} [J mol^{-1}]$	α
Patel-Teja	0.340	2100.40	556.670	0.47

El comportamiento del sistema con respecto a la presión a cinco temperaturas distintas se observa en las Figuras 3.30 hasta 3.34. En estas figuras se puede observar la evolución del comportamiento del sistema para las dos regiones de interés (ELL y ELG) con respecto a la temperatura. En la región de ELL, conforme aumenta la temperatura, se observa el aumento de la presión y el aumento del intervalo de composición donde existe la inmiscibilidad de los líquidos. La región de ELG que se forma simultáneamente entre un líquido ligero y el gas, es más pronunciada a baja temperatura, y tiende a desaparecer conforme aumenta la temperatura. Hasta un punto en que ambas regiones (ELL y ELG) se unen, la zona ELG desaparece totalmente. A partir de este punto la región ELL también desaparece para convertirse en una de ELG entre un líquido pesado y el gas.

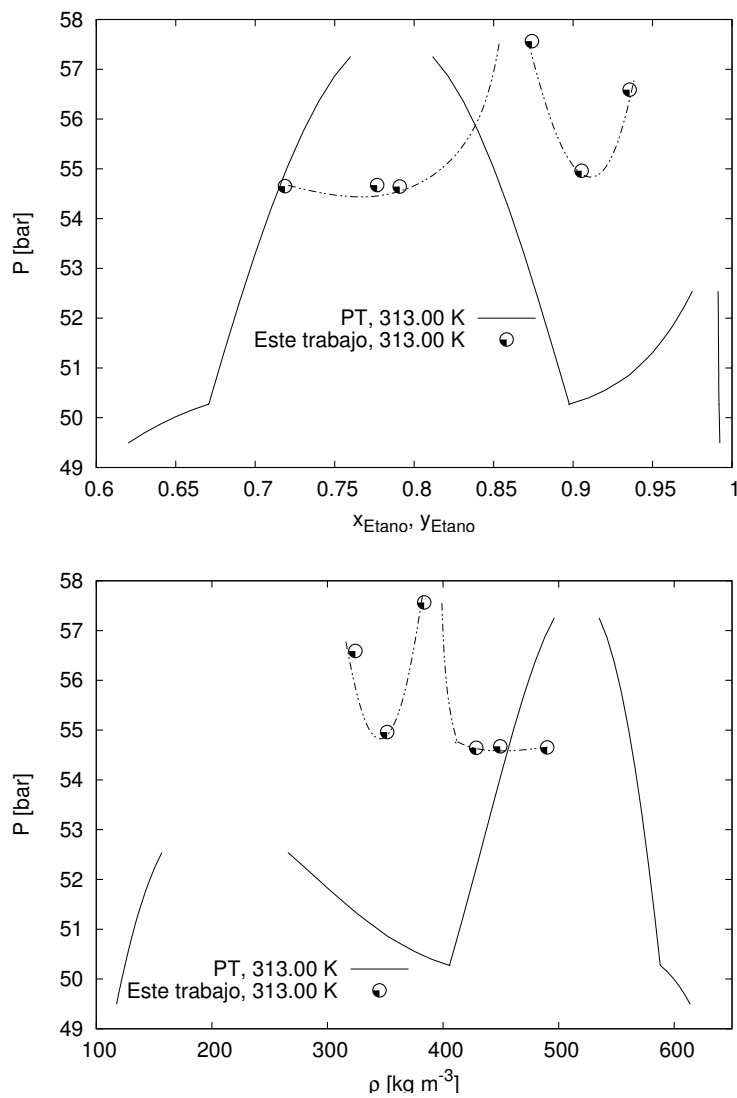


Figura 3.30: Representación de los datos en la saturación del sistema etano + 1-propanol a 313.00 K.

La representación con la EdE de Patel – Teja es deficiente en el aspecto cuantitativo, para los datos en la región del ELL. En composición, se predicen composiciones desfasadas hacia el lado del compuesto pesado del sistema (composiciones en 1-propanol relativamente altas). En presión, el equilibrio de tres fases se predice a presiones relativamente bajas, así como los puntos críticos LL. En las Figuras 3.30 y siguientes, se ven claramente estos defasamientos. Sin embargo, desde el punto de vista cualitativo, los comportamientos de los datos experimentales y de la representación por el modelo son análogos.

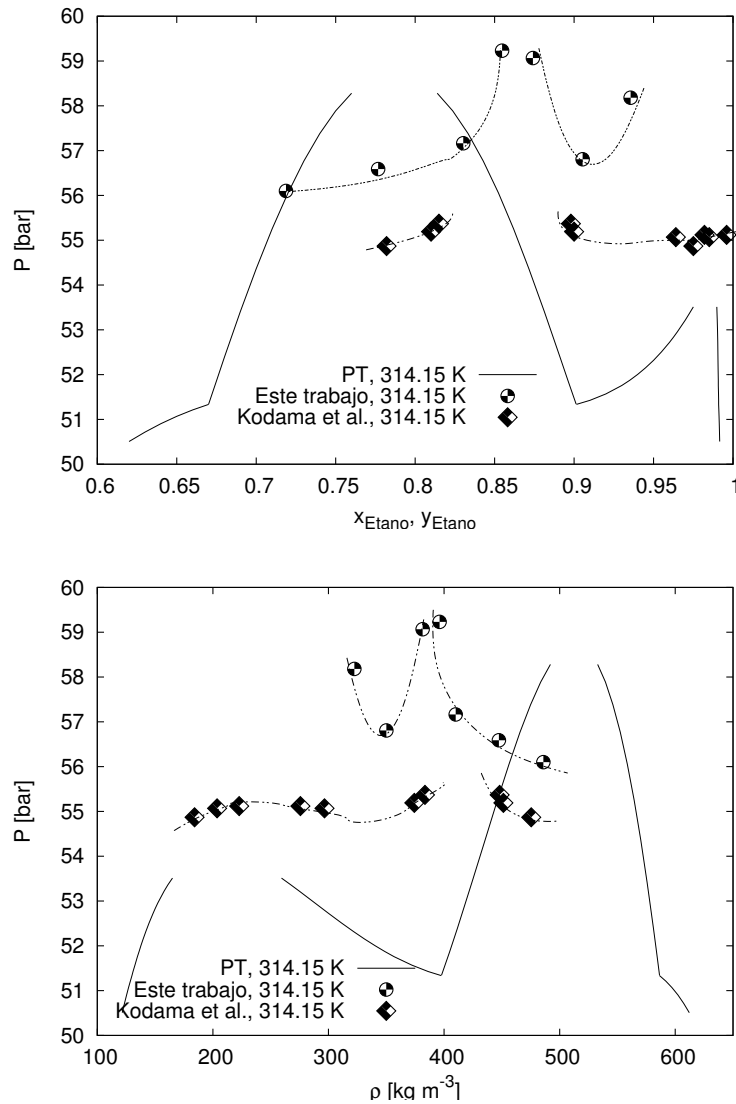


Figura 3.31: Representación de los datos en la saturación del sistema etano + 1-propanol a 314.15 K.

Esto es importante porque muestra que la EdE tiene la posibilidad de representar adecuadamente, por lo menos con las magnitudes correctas tales comportamientos. Se sabe que estas ecuaciones de la familia de van der Waals son capaces de contemplar la representación de diagramas de tipo V [2]. Lo que cualitativamente se puede notar es la congruencia que existe, entre las curvas calculadas y los datos, en lo que se refiere a su forma en general en función de la temperatura.

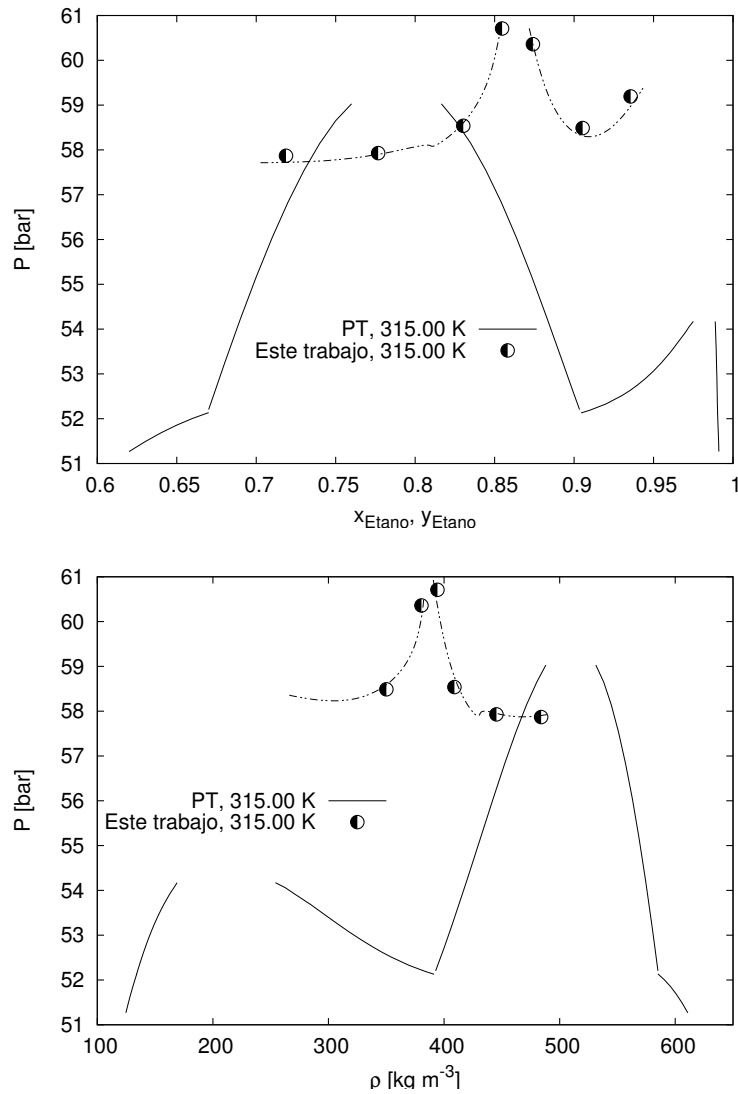


Figura 3.32: Representación de los datos en la saturación del sistema etano + 1-propanol a 315.00 K.

En densidad, las observaciones son semejantes, además de que el defasamiento en magnitud de la densidad puede atribuirse al defasamiento que presenta la presión. La congruencia entre los comportamientos conforme varía la temperatura es buena, y demuestra que los comportamientos experimentales que se encontraron en función de la temperatura, son congruentes con las teorías involucradas en un modelo de estado.

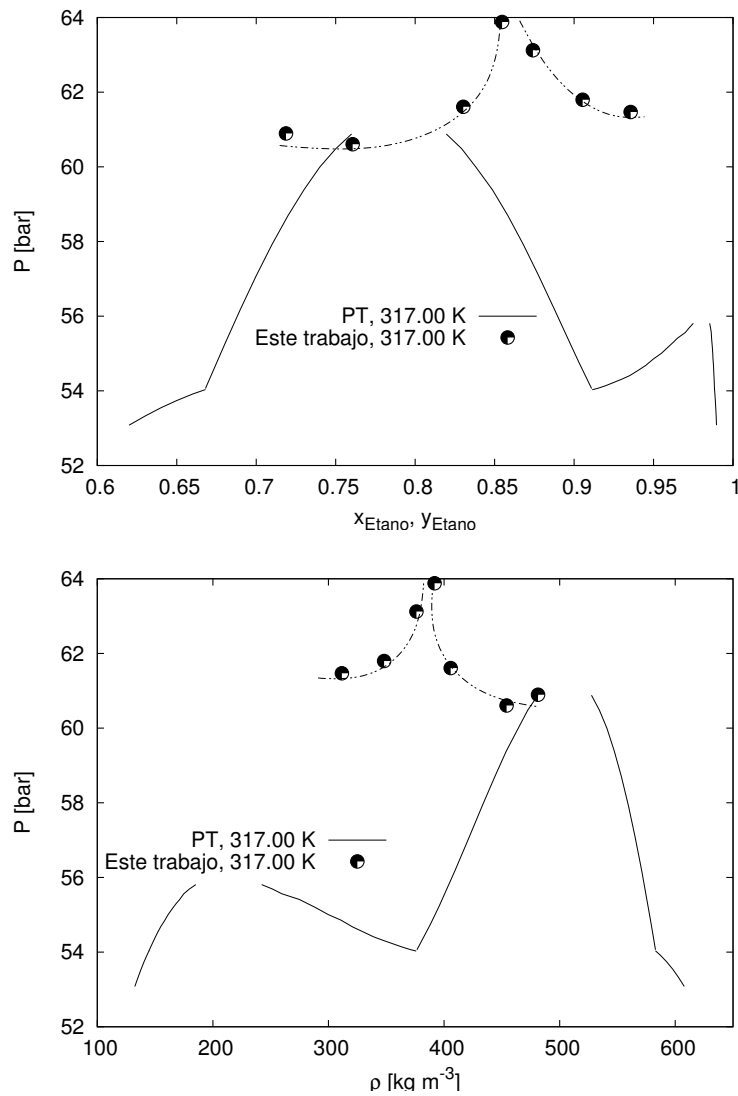


Figura 3.33: Representación de los datos en la saturación del sistema etano + 1-propanol a 317.00 K.

Si se analiza la temperatura de 320 K, se encuentra un comportamiento interesante entre lo generado en la modelación y lo que se obtuvo experimentalmente: ver Figuras 3.34 en la región del ELG. Como se mencionó, los datos experimentales con respecto a la temperatura dejan ver que esta pequeña zona va desapareciendo conforme la temperatura aumenta hacia el UCEP. Esto es particularmente obvio, a la composición $x_{\text{etano}} = 0.9356$, y a las distintas temperaturas. La modelación es capaz de representar este comportamiento. A 320 K se observa claramente un “aplanamiento” (en cuanto a la presión) en las curvas calculadas, lo que lleva a pensar que la zona del ELG está por desaparecer.

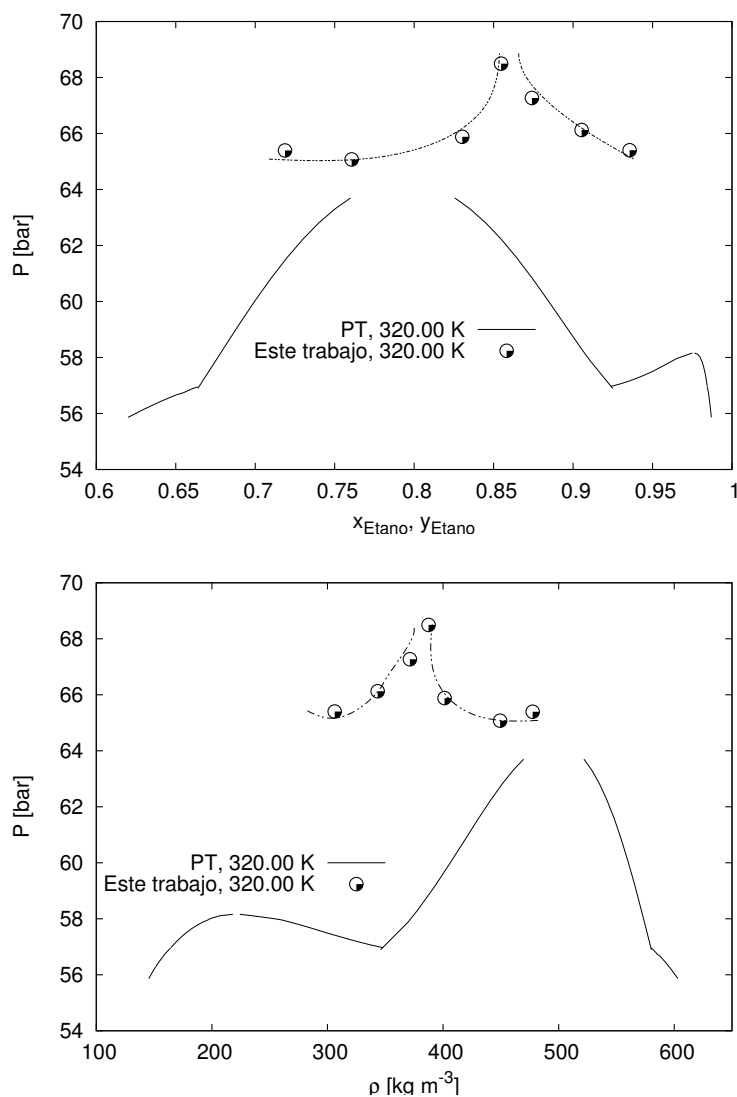


Figura 3.34: Representación de los datos en la saturación del sistema etano + 1-propanol a 320.00 K.

Lo interesante es ver que la modelación propuesta, al contrario de las reportadas en [29] y a lo que se obtuvo en la modelación previa (sección 2.2.2), representa mejor las condiciones del UCEP aunque todavía a una temperatura demasiado alta.

La modelación de los datos permite ver que la EdE cúbica considerada puede lograr representar un comportamiento global congruente y razonablemente cualitativo para el sistema de tipo V del etano + 1-propanol. Se estima que esta representación puede mejorarse si se logra encontrar los parámetros adecuados para la EdE. Probablemente se necesitarían más datos en la región del ELG, a mas baja presión, y a varias temperaturas para poder optimizar más adecuadamente el modelo.

Conclusiones

Se demostró que, con un arreglo experimental utilizado en este trabajo, involucrando un solo densímetro de tubo vibrante, puede detectarse la presencia de varios tipos de equilibrios. Se estableció que es posible determinar equilibrios entre fases líquidas (ELL) para sistemas de tipo V usando esta técnica y mediante procedimientos de medición de los periodos de vibración en flujo continuo casi estático. En estos procedimientos es fundamental que los flujos sean muy lentos para preservar la estabilidad del sistema y obtener una información muy precisa en la cercanía de los puntos de saturación. En términos de descompresión, se recomienda no rebasar 0.002 bar s^{-1} .

La detección de un equilibrio en el tubo vibrante se lleva a cabo mediante la observación de un quiebre característico en las curvas $P(\tau)$. Como se discutió en la sección de resultados experimentales, la topología del quiebre depende de la temperatura y de la composición de la mezcla. En este trabajo se detectaron diversos tipos de equilibrios, ELG o ELL, y sus variantes: $L_L \rightarrow G$, $L_P \rightarrow G$, $L_L \rightarrow L_P$ y $L_P \rightarrow L_L$, en el comportamiento de equilibrio de la mezcla etano + 1-propanol.

El quiebre que presenta un ELL en la curva $P(\tau)$ es ligeramente distinto a un quiebre observado en un ELG. En un ELG el quiebre es en general pronunciado, a excepción de la región cercana a un punto crítico LG. Las transiciones de un líquido pesado a un líquido ligero tienen una topología muy semejante al ELG.

Cuando se habla de una transición de un líquido ligero a un líquido pesado, o gas a líquido pesado, la topología cambia notablemente. El comportamiento de la fase homogénea es semejante a el de una fase líquida, relativamente poco compresible, pero la transición a la fase no homogénea presenta una topología similar a la que presenta un ELG cerca de un punto crítico; es decir un quiebre con una pendiente positiva relativamente pronunciada en la región no homogénea.

En la cercanía de un punto crítico LL, en transiciones de líquido pesado a líquido ligero, la topología es diferente a las transiciones de un ELG cerca de un punto crítico LG. Los quiebres son muy notables, pero el cambio de pendiente entre la fase homogénea y no homogénea es relativamente pequeño.

Para obtener los datos de saturación a partir de datos experimentales medidos en régimen de flujo continuo, se utilizó una metodología analítica de *rastreo de punto de quiebre*. En todos los casos, dicha metodología funcionó adecuadamente aunque

con cierta dificultad en transiciones en la cercanía de la región crítica LG, donde el quiebre se encuentra en la derivada de las curvas $P(\tau)$ y no en ellas mismas. La técnica de rastreo no es general en el sentido de que se tiene que adaptar, caso a caso, de acuerdo con la topología de los datos experimentales medidos. En ciertos casos, se tiene que buscar un quiebre en la curva $P(\tau)$ y en otros en su derivada. Sin embargo, para cada clase de quiebre, el formalismo de las funciones, la metodología de tratamiento de datos y la técnica de correlación son generales.

A lo largo de la discusión que se ha presentado de las mediciones experimentales del sistema etano + 1-propanol y de la modelación, se estableció la congruencia termodinámica interna de los datos obtenidos, en el sentido de la coherencia del comportamiento global de equilibrio con respecto a la temperatura, presión y densidad. La comparación con los datos existentes en la literatura muestra que diversos factores, como la pureza de los componentes de la mezcla, pueden tener efectos apreciables sobre las condiciones de equilibrio. No se puede concluir más allá, para determinar cuales son los mejores datos, sin llevar a cabo nuevas mediciones independientes de este trabajo.

Se proporciona una serie de datos experimentales ($P - \rho - T$) del sistema en fase homogénea, hasta 400 bar, y los datos correspondientes en la saturación en un intervalo de temperatura que cubre la región del equilibrio de tres fases. Se contribuye así a la generación de bases de datos básicos de propiedades termodinámicas para fluidos de potencial interés en aplicaciones, pero más que todo de interés para la termodinámica básica y la comprensión de los comportamientos de los fluidos y sus mezclas.

En cuanto a la modelación, se comprobó que las ecuaciones de estado cúbicas, son efectivamente capaces de representar cualitativamente el comportamiento de tipo V estudiado. En el aspecto cuantitativo se sabe que no son capaces de proporcionar información precisa con los datos disponibles en la literatura. Posteriormente, con los datos obtenidos en este trabajo, tampoco fueron capaces de representar mucho mejor el comportamiento experimental obtenido.

Debido a las diferencias que hay entre las series de datos experimentales disponibles, no es posible concluir que la ecuación de estado utilizada (Patel – Teja) es incapaz de reproducir el comportamiento mejor, aunque no de manera cuantitativa. Sólo se puede concluir que no se logró encontrar una serie de parámetros adecuados. La razón de eso es que: o no existen, o la cantidad de datos disponibles sigue todavía insuficiente para encontrarlos.

Es la primera vez que se obtienen datos de equilibrio líquido – líquido, empleando un solo densímetro de tubo vibrante. Esto da proyecciones interesantes hacía el uso del densímetro de tubo vibrante, en particular en el estudio de otros tipos de transiciones. Debido a la excelente sensibilidad de este instrumento y la versatilidad en su manejo, en especial debido a la forma en que se calibró en este trabajo, es posible llevar a cabo estudios precisos y locales del estado de los fluidos. Esto es interesante

desde el punto de vista de la investigación básica sobre el comportamiento de los fluidos, y de su utilización para el desarrollo de modelos de estado.

Recomendaciones

Una primera recomendación concierne al equipo experimental, con respecto a su adaptación para medir datos de equilibrio de sistemas binarios del tipo III o IV. Esto puede lograrse implementando la posibilidad de invertir la configuración térmica entre las tuberías externas y el tubo vibrante; es decir, poder trabajar con el tubo a una temperatura menor que las tuberías. y tener la opción de cambiar la configuración en cualquier momento.

En el aspecto de la generación de datos experimentales, sería interesante completar la caracterización del sistema etano + 1-propanol en el intervalo de fracción molar de etano entre 0.87 y 0.95, donde se han detectado cambios interesantes en el comportamiento volumétrico en particular en la cercanía del UCEP. También, es importante seguir explorando las características de tales sistemas, eventualmente con otras técnicas experimentales, para confortar los resultados obtenidos.

Finalmente sería conveniente para el sistema estudiado, probar ecuaciones de estado que puedan tomar en cuenta la auto asociación del alcohol en esta mezcla, por ejemplo los modelos basados en la teoría SAFT como PC-SAFT entre otros, en la esperanza que estos modelos puedan representar los comportamientos descritos de manera más cuantitativa.

Bibliografía

- [1] R. L. Scott & P. van Konynenburg: Static properties of solutions. Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 49: 87–97 (1970).
- [2] P. H. van Konynenburg & R. K. Scott: Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 298: 495–540 (1980).
- [3] J. M. Smith, H. C. Van Ness & M. M. Abbot: *Introducción a la termodinámica en la ingeniería química*. Mc Graw Hill, 6a Edición, Español (2003).
- [4] J. W. Tester & M. Modell: *Thermodynamics and its applications*. Prentice Hall, 3a Edición (1996).
- [5] J. M. Prausnitz, R. Lichtenthaler & E. Gomes de Azevedo: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall. (1999).
- [6] J. Gregorowicz & T. W. de Loos: Prediction of liquid - liquid - vapor equilibria in asymmetric hydrocarbon mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40: 444–451 (2001).
- [7] M. Jaovi, M. Luszczuk & M. Rogalski: Liquid - liquid and liquid - solid equilibria of systems containing water and selected chlorophenols. *J. Chem. Eng. Data*, 44: 1296–1272 (1999).
- [8] G. D. Pappa, E. C. Voutsas & D. P. Tassios: Liquid - liquid phase equilibrium in polymer - solvent systems: Correlation and prediction of the polymer molecular weight and the pressure effect. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40: 4654–4663 (2001).
- [9] S. I. Sandler: *Chemical and Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons, 3a Edición (1999).
- [10] L. A. Webster & A. J. Kidnay: Vapor liquid equilibria for the methane - propane - carbon dioxide systems at 230 and 270 K. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 759–764 (2001).
- [11] G. Brunner: *Gas Extraction*. Steinkopff Darmstadt (1994).

- [12] K. Ishihara, H. Tanaka & M. Kato: Phase equilibrium properties of ethane + methanol system at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 144: 131–136 (1998).
- [13] M. Kato, H. Tanaka & H. Yoshikawa: High pressure phase equilibrium for ethane + ethanol at 311.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 44: 116–117 (1999).
- [14] J. D. Seader & E. J. Henley: *Separation Process Principles*. J. Wiley & Sons, Inc. (1998).
- [15] D. Raal & A. L. Mühlbauer: *Phase Equilibria*. Tylor & Francis (2000).
- [16] T. Suzuki, N. Tsuge & K. Nagahama: Solubilities of ethanol, 1-propanol, 2-propanol and 1-butanol in supercritical carbon dioxide at 313 K and 333 K. *Fluid Phase Equilibria*, 67: 213–226 (1991).
- [17] M. Radosz: Vapor liquid equilibrium for 2-propanol and carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 31: 43–45 (1986).
- [18] H. J. Dai, K. D. Heath, H. D. Cochran & J. M. Simonson: Density measurements of 2-propanol solutions in supercritical CO₂. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 873–874 (2001).
- [19] D. E. Diller, L. J. Van Poolen & F. V. dos Santos: Measurements of the viscosities of compressed fluid and liquid carbon dioxide + ethane mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 33: 460–464 (1988).
- [20] M. Budich & G. Brunner: Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions. *J. of Supercritical Fluids*, 25: 45–55 (2003).
- [21] S. Raeissi & C. J. Peters: Double retrograde vaporization in the binary system ethane + linalool. *J. of Supercritical Fluids*, 23(1): 1 – 9 (2002).
- [22] S. Raeissi & C. J. Peters: Phase behaviour of the binary system ethane+limonene. *J. of Supercritical Fluids*, 22(2): 93 – 102 (2002).
- [23] S. Raeissi, J. C. Asensi & C. J. Peters: Phase behavior of the binary system ethane+linalool. *J. of Supercritical Fluids*, 24(2): 111 – 121 (2002).
- [24] R. S. Mohamed, M. D. A. Saldaña, P. Mazzafera, C. Zetzi & G. Brunner: Extraction of caffeine, theobromine and cocoa butter from brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(26): 6751–6758 (2002).
- [25] S. Espinosa, S. Díaz & E. A. Brignole: High pressure extraction with alternative supercritical fluids. Thermodynamic modeling and process optimization. *Chem. Eng. Trans.*, 3: 419–424 (2003).

- [26] R. Wandeler, N. Künzle, M. S. Schneider & T. A. Baiker: Continuous platinum - catalyzed enantioselective hydrogenation in supercritical solvents. *Chem. Commun.*, 673 – 674 (2001).
- [27] D. H. Lam, A. Jangkamolkulchai & K. D. Luks.: Liquid - liquid vapor phase equilibrium behavior of certain binary carbon dioxide + n-alkanol mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 60: 131–141 (1990).
- [28] E. Brunner: Fluid mixtures at high pressures II. Phase separation and critical phenomena of (ethane + an n-alkanol) and of (ehtene + methanol) and (propane + methanol). *J. Chem. Thermodynamics.*, 17: 871–885 (1985).
- [29] D. Kodama, H. Tanaka & M. Kato: High pressure phase equilibrium for ethane + 1-propanol at 314.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 1280–1282 (2001).
- [30] N. Takashi & H. S. Hiroshi: High pressure liquid - liquid equilibria for the system of water, ethanol and 1,1-difluoroethane at 323.2 K. *Fluid Phase Equilibria*, 38: 109–127 (1987).
- [31] J. L. Mendoza de la Cruz: *Equilibrio Líquido - Vapor de las mezclas binarias CH₂+ etanol y CH₂+ 1-propanol en el intervalo de 322.36 a 391.96 K hasta 14.6 MPa*. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. (1998).
- [32] A. Ortega Rodríguez: *Equilibrio Líquido-Vapor de Los Sistemas CO₂ + Etanol y CO₂ + 2-Propanol en el Intervalo de 333.45 K a 398 K*. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE (1998).
- [33] A. Zuñiga Moreno & L. A. Galicia Luna: Densities of 1-propanol an 2-propanol via a vibrating tube densimeter from 313 to 363 K and up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 47: 155 – 160 (2002).
- [34] G. Silva Oliver, L. A. Galicia Luna & S. I. Sandler: Vapor-liquid equilibria and critical points for the carbon dioxide + 1-pentanol and carbon dioxide + 2-pentanol systems at temperatures from 332 to 432 K. *Fluid Phase Equilibria*, 200: 161–172 (2002).
- [35] G. Silva Oliver & L. A. Galicia Luna: Vapor-liquid equilibria near critical point and critical points for CO₂+1-butanol and CO₂+ 2-butanol systems at temperatures from 324 to 432 K. *Fluid Phase Equilibria*, 182: 145–156 (2001).
- [36] L. E. Camacho Camacho: *Determinación experimental de densidades y solubilidades de sólidos en dióxido de carbono supercrítico*. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. (2003).
- [37] J. De la Cruz de Dios: *Determinación de datos PρT de las mezclas CO₂ - etanol y CO₂ - Propano hasta 70 MPa y ente 293 K y 403 K, a composiciones cercanas*

a las críticas por la técnica de densimetría de tubo vibrante. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. (2002).

- [38] C. Durán Valencia, L. A. Galicia Luna & D. Richon: Phase equilibrium data for the binary system N,N-dimethylformamide + ethylene and + ethane at several temperatures up to 18 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 203: 295–307 (2002).
- [39] L. A. Galicia Luna & A. Ortega Rodríguez: New apparatus for the fast determination of high-pressure vapor-liquid equilibria of mixtures and of accurate critical pressures. *J. Chem. Eng. Data*, 45: 265–271 (2000).
- [40] D. H. Lam, A. Jangkamolkulchai & K. D. Luks.: Liquid-liquid vapor phase equilibrium behavior of certain binary ethane + n-alkanol mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 59: 263–277 (1990).
- [41] D. Richon: Thermodynamique experimentale: Classification of experimental methods of measuring equilibrium between phases. *Centre Réacteurs et Processus Ecole des Mines A.R.M.I.N.E.S.* (1989).
- [42] A. Goodwin, K. N. Marsh & W. A. Wakeham: *Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases.* Elsevier. (2003).
- [43] S. Laugier, D. Richon & H. Renon: Simultaneous determination of vapor-liquid equilibria and volumetric properties of ternary systems with a new experimental apparatus. *Fluid Phase Equilibria*, 54: 19–34 (1990).
- [44] G. Morrison & D. K. Ward: Thermodynamic properties of two alternative refrigerants: 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane (R123) and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a). *Fluid Phase Equilibria*, 62: 65–86 (1991).
- [45] M. Barrufet & S. Rahman: Simultaneous determination of phase equilibria compositions and phase molar densities of hydrocarbon + CO₂ systems. *J. Chem. Eng. Data*, 42(1): 120–123 (1997).
- [46] H. Duarte Garza, J. Holste & K. Marsh: Isochoric PVT and phase equilibrium measurements for carbon dioxide + nitrogen. *J. Chem. Eng. Data*, 40: 704–711 (1995).
- [47] J. Hsu, N. Nagarajan & L. Robinson: Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for CO₂ + hydrocarbon systems. *J. Chem. Eng. Data*, 30: 485–491 (1995).
- [48] H. Tanaka & M. Kato: Vapor - liquid - liquid equilibrium properties of carbon dioxide + ethanol mixture at high pressures. *Chem. Eng. Jpn.*, 28: 263–266 (1995).

- [49] A. T. Sousa, P. S. Fialho, C. A. Nieto de Castro, R. Tufeu & B. Le Neindre: Density of CFC142b and of its mixture with HCFC22. *Fluid Phase Equilibria*, 80: 213–225 (1992).
- [50] L. A. Galicia-Luna, D. Richon & H. Renon: New loading technique for a vibrating tube densimeter and measurements of liquid densities up to 39.5 MPa for binary and ternary mixtures of the Carbon Dioxide-Methanol-Propane system. *J. Chem. Eng. Data*, 39: 424 – 431 (1994).
- [51] V. G. Niesen: (Vapor + liquid) equilibria and coexisting densities of (Carbon Dioxide + n-butane) at 311 to 395 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 21: 915–923 (1989).
- [52] B. Lagourette, C. Boned, H. Saint-Guirons, P. Xans & H. Zhou: Densimeter calibration method versus temperature and pressure. *Meas. Sci. Technol.*, 3: 699–703 (1992).
- [53] H. Pöhler & E. Kiran: Volumetric properties of carbon dioxide + ethanol at high pressures. *J. Chem. Eng. Data*, 42: 384–388 (1997).
- [54] V. Hynek & I. Cibulka: A new design of a vibrating-tube densimeter and partial molar volumes of phenol (aq) at temperatures from 298 K to 573 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 29: 1237–1252 (1997).
- [55] C. D. Holcomb & S. L. Outcalt: A theoretically-based calibration and evaluation procedure for vibrating tubes densimeters. *Fluid Phase Equilibria*, 150-151: 815–827 (1998).
- [56] C. Bouchot & D. Richon: An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters. *Fluid Phase Equilibria*, 191: 189–208 (2001).
- [57] J. De la Cruz de Dios, C. Bouchot & L. A. Galicia Luna: New p- ρ -T measurements up to 70 MPa for the system CO₂ + propane between 298 and 343 K at near critical compositions. *Fluid Phase Equilibria*, 210: 175–197 (2003).
- [58] C. Bouchot & D. Richon: Direct pressure - volume - temperature and vapor-liquid equilibrium measurements with a single equipment using a vibrating tube densimeter up to 393 K and 40 MPa; description of the original apparatus and new data. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 3295–3304 (1998).
- [59] R. Crovetto & R. H. Wood: New detection method for determining phase boundaries. *Fluid Phase Equilibria*, 65: 253–261 (1991).
- [60] M. F. Eric & M. C. Reid: Densities and dew points of vapor mixtures of methane + propane and methane + propane + hexane using a dual sinker densimeter. *J. Chem. Eng. Data*, 46: 1160–1166 (2001).

- [61] W. Wagner & R. Kleinrahm: Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density. *Metrologia*, 41: S24–S39 (2004).
- [62] E. De la Rosa Vidal: *Nuevo Modelo de calibración de una celda de densimetría DMA-512P, mediante la caracterización PpT del CO₂, N₂, C₃H₈ y R-134a hasta 70 MPa y cerca del punto crítico*. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. (2002).
- [63] C. Bouchot & D. Richon: Vapor-liquid equilibria and densities of a chlorodifluoromethane (R 22) + 1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane (R 124) + 1-chloro-1,1-difluoroethane (R 142b) mixture (R 409A) at temperatures between 253 K and 333 K and pressures up to 15.5 MPa (8010 data points). *International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, 4: 89–98 (1998).
- [64] C. Bouchot & D. Richon: Use of an original apparatus. Simultaneous P.V.T. and V.L.E. Measurements on alternative refrigerants. New data between 253 and 333 K to 15 MPa. *The Fourth Asian Thermophysical Properties Conference*, 319–322 (1995).
- [65] C. Bouchot & D. Richon: Simultaneous measurements of phase equilibrium and volumetric properties by vibrating tube densimetry: Apparatus and results involving HFC. *Proceedings of the international conference, CFCs the day after*, 517–524 (1994).
- [66] M. Meskel-Lesavre, D. Richon & H. Renon: Bubble pressures and saturated liquid molar volumes of trichlorofluoromethane + chlorodifluoromethane mixtures. Representation of refrigerant mixtures vapor + liquid equilibrium data by a modified form of the peng-robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 8(1): 37–53 (1982).
- [67] A. Zuñiga Moreno: *Propiedades Volumétricas de Fluidos Puros y Mezclas Por el Método de Tubo Vibrante*. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. (1999).
- [68] D. Peng & D. B. Robinson: A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15: 59–. (1976).
- [69] N. C. Patel & A. S. Teja: A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 37: 463–473 (1982).
- [70] H. Renon & J. M. Prausnitz: Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, 141(1): 135–144 (1968).
- [71] R. L. Burden & J. D. Faires: *Análisis Numérico*. Grupo Editorial Iberoamérica, tercera edición (1985).

- [72] M. L. Michelsen: The isothermal flash problem. I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, 9: 1–19 (1982).
- [73] L. X. Nghiem, Y.-K. Li & R. A. Heidemann: Application of the tangent plane criterion to saturation pressure and temperature computations. *Fluid Phase Equilibria*, 21: 39–60 (1985).
- [74] K. Suzuki & H. Sue: Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems at high pressures: carbon dioxide - methanol, carbon dioxide - ethanol, carbon dioxide - 1 propanol, methane - ethanol, methane - 1 propanol, ethane - ethanol, and ethane - 1 propanol systems. *J. Chem. Eng. Data*, 35: 63–66 (1990).
- [75] P. G. Hill: A unified fundamental equation for thermodynamic properties of H₂O. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19: 1233–1271 (1990).
- [76] S. López Ramírez: *Nueva Regla de Mezclado para la Ecuación Cúbica de Patel-Teja*. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. (1996).

Apéndice A

Tablas de Datos Experimentales

Los datos presentados en este apéndice, son los datos procesados según los procedimientos descritos en el texto. Las tablas son organizadas por orden de composiciones del etano en fracción molar en la mezcla. Para cada composición se encuentran las isothermas en orden creciente relativas. Cada subtabla, para cada una de las 40 isothermas descritas se conforma de 3 partes.

Una primera parte contiene los datos de temperatura local, presión local y densidad local en puntos estables de estado. Cada punto estable, según explicado en el texto, es el resultado del análisis estadístico de cientos de datos registrados en estados estables. La temperatura local en estos puntos es la indicada ± 0.002 K en promedio de dispersión en el conjunto de datos básicos correspondientes debido a las fluctuaciones de la regulación de temperatura. Es la razón porque se mantuvieron 3 decimales en T. La presión local es la indicada ± 0.005 bar abajo de 100 bar y ± 0.04 arriba de 100 bar en promedio de dispersión en el mismo conjunto. La densidad local es la indicada $\pm 0.014 \text{ kg m}^{-3}$ [57] en promedio de dispersión en el mismo conjunto. Se mantuvieron 3 decimales en las densidades para facilitar eventuales interpolaciones.

La segunda parte de las tablas, titulada *F.C.*, contiene un subconjunto de los datos medidos en régimen de flujo casi estático continuo hacia la saturación. Estos datos se consideran con las mismas características que los anteriores, y han sido seleccionados dentro de los archivos de adquisición para cubrir el intervalo de presión de estas mediciones a intervalos regulares de presión cuando la compresibilidad no es muy fuerte y a intervalos regulares de densidad cuando las isothermas se encuentran cerca de condiciones críticas como sucede a $x_{\text{etano}} = 0.9356$.

La tercera parte de las tablas, titulada *P.S.*, contiene el dato obtenido a la saturación mediante los procedimientos explicados en el texto. La incertidumbre en densidad en estos puntos es del mismo orden que en el caso de los datos en fase homogénea a parte a la composición $x_{\text{etano}} = 0.9356$ a la cual los problemas de detección son tales que es difícil asegurar una certeza inferior a $\pm 3 \text{ kg m}^{-3}$.

Se vuelve aquí a mencionar que las fluctuaciones mencionadas no son las incertidumbres experimentales sino una estimación de la precisión experimental incluyendo

en cierta medida la reproducibilidad. Las incertidumbres experimentales en los datos tabulados son de ± 0.02 K para la temperatura, ± 0.02 bar abajo de 140 bar y ± 0.1 de 140 bar hasta 400 bar. La incertidumbre estimada en las densidades se obtiene de la propagación de esas incertidumbres, de las incertidumbre en las densidades del agua utilizada como fluido de referencia en la calibración del densímetro y de las fluctuaciones de los periodos de vibración, tanto a vacío como a las condiciones de las mediciones, en la expresión que convierte los datos de periodos en densidades. Los valores que se obtienen dependen de las magnitudes de todas las variables involucradas y entonces varían tanto con la presión que con la temperatura. En promedio, sin embargo, esta incertidumbre es usualmente acotada entre $\pm 0.15 \text{ kg m}^{-3}$ y $\pm 0.25 \text{ kg m}^{-3}$.

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x_{Etano}</i> = 0.7187		
312.999	400.68	573.567
312.999	379.62	570.755
313.002	359.75	567.985
313.009	340.85	565.239
313.001	319.99	562.104
313.000	300.02	558.961
313.005	279.55	555.576
313.003	259.86	552.155
313.006	239.70	548.446
313.006	219.98	544.597
313.011	199.57	540.340
313.001	179.69	535.897
313.003	159.86	531.079
313.004	139.52	525.792
313.003	130.23	523.108
313.004	120.23	520.044
313.011	110.12	516.736
312.999	100.06	513.198
313.002	90.09	509.362
313.002	80.17	505.129
313.003	70.18	500.257
312.999	65.00	497.389
312.998	60.11	494.312
313.004	55.15	490.455
F.C.		
312.999	55.11	490.461
312.999	55.06	490.409
312.999	55.01	490.379
312.999	54.96	490.330
312.999	54.91	490.289
313.000	54.86	490.226
313.000	54.81	490.193
312.998	54.76	490.150
312.999	54.71	490.098
P.S.		
313.001	54.65	490.031

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x_{Etano}</i> = 0.7187		
314.149	403.31	571.169
314.149	379.64	567.986
314.151	360.04	565.227
314.154	339.80	562.248
314.149	319.97	559.224
314.151	299.34	555.918
314.147	280.16	552.699
314.148	259.78	549.094
314.149	240.10	545.418
314.151	219.93	541.406
314.155	199.68	537.102
314.151	179.91	532.592
314.148	159.78	527.585
314.153	138.85	521.898
314.149	129.90	519.229
314.154	119.82	516.028
314.150	109.98	512.690
314.152	100.07	509.059
314.148	90.07	505.054
314.153	79.95	500.515
314.150	70.00	495.361
314.154	65.04	492.389
314.149	60.00	488.879
314.152	57.11	486.371
F.C.		
314.155	57.10	486.361
314.154	57.05	486.331
314.153	57.00	486.278
314.153	56.95	486.231
314.153	56.90	486.182
314.154	56.85	486.132
314.153	56.80	486.081
314.153	56.75	486.052
314.154	56.70	485.999
314.155	56.65	485.938
P.S.		
314.157	56.61	485.906

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x_{Etano}</i> = 0.7187		
315.000	401.05	568.795
314.999	379.82	565.920
315.000	359.93	563.110
315.002	340.05	560.182
315.003	320.18	557.140
315.000	300.13	553.937
314.997	260.28	547.065
314.999	239.57	543.180
315.002	219.91	539.253
315.002	200.06	535.028
314.997	180.03	530.422
314.999	159.76	525.346
315.006	138.59	519.609
315.002	129.89	517.001
315.004	119.99	513.834
315.003	110.06	510.436
314.997	99.93	506.687
314.998	90.12	502.688
315.006	79.99	498.052
314.997	74.99	495.530
315.001	70.15	492.843
315.003	65.00	489.646
315.001	60.00	485.935
F.C.		
315.005	59.91	485.889
315.006	59.81	485.806
315.002	59.71	485.724
315.005	59.61	485.639
315.004	59.51	485.541
315.008	59.42	485.467
315.008	59.31	485.370
315.004	59.21	485.300
315.001	59.11	485.215
315.000	59.01	485.126
314.997	58.91	485.041
314.996	58.81	484.960
314.997	58.71	484.855
315.001	58.61	484.757
315.000	58.51	484.667
315.000	58.41	484.572
315.000	58.31	484.476
315.002	58.21	484.367
315.001	58.11	484.276
315.000	58.00	484.162
315.003	57.91	484.048
P.S.		
315.006	57.87	484.001

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.7187$		
317.000	401.30	566.869
317.005	380.45	564.031
316.999	360.29	561.168
317.003	340.52	558.234
317.003	320.43	555.108
317.000	300.64	551.904
317.005	280.60	548.477
317.005	260.15	544.804
316.998	239.82	540.934
316.998	219.94	536.891
317.005	200.37	532.627
316.999	180.33	527.916
317.007	159.90	522.673
317.000	139.27	516.885
317.001	130.17	514.062
317.004	120.08	510.722
317.001	110.26	507.231
317.001	100.06	503.287
316.999	90.17	499.060
316.996	80.10	494.191
316.997	75.01	491.413
316.995	70.03	488.418
317.000	65.01	484.900
317.000	62.03	482.382
F.C:		
317.005	62.09	482.443
317.003	61.98	482.345
317.000	61.89	482.296
316.999	61.78	482.193
316.999	61.68	482.098
316.996	61.58	482.007
316.998	61.48	481.913
316.998	61.38	481.804
317.003	61.28	481.714
317.002	61.19	481.614
317.003	61.03	481.443
317.000	60.93	481.331
P.S.		
317.000	60.89	481.305

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.7187$		
320.003	407.01	564.847
319.999	380.70	561.194
320.005	360.17	558.190
320.000	340.34	555.183
320.006	320.39	552.000
319.999	300.31	548.665
319.996	280.15	545.133
320.005	260.09	541.401
319.998	240.02	537.465
320.004	219.83	533.222
320.000	199.81	528.715
320.000	179.69	523.795
320.004	159.64	518.423
319.999	139.11	512.455
320.003	129.96	509.461
320.005	120.20	506.055
320.000	109.98	502.221
319.998	100.02	498.101
320.003	90.00	493.481
319.999	80.09	488.218
320.000	74.98	485.078
320.004	70.05	481.600
320.001	66.99	479.052
F.C.		
319.996	66.91	479.024
319.995	66.82	478.970
319.994	66.72	478.876
319.997	66.62	478.784
320.001	66.52	478.671
320.001	66.35	478.528
320.002	66.29	478.451
320.004	66.21	478.388
320.000	66.11	478.292
320.000	66.02	478.214
320.000	65.91	478.101
319.999	65.81	478.024
320.000	65.70	477.900
320.002	65.61	477.819
320.003	65.51	477.705
P.S.		
320.004	65.39	477.566

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.7606$		
311.995	395.60	552.905
311.996	380.52	550.801
312.005	360.51	547.917
312.002	340.24	544.883
312.000	320.04	541.724
312.000	300.04	538.443
312.005	280.30	534.986
312.004	260.21	531.337
312.007	240.13	527.462
312.008	219.87	523.297
312.008	199.94	518.906
312.007	179.97	514.152
312.007	159.84	508.919
312.007	138.79	502.922
312.009	129.96	500.138
312.010	120.13	496.846
312.005	110.08	493.233
312.004	99.99	489.290
312.006	89.97	484.959
312.007	80.12	480.186
312.005	70.05	474.532
312.002	65.03	471.247
312.004	60.01	467.437
312.003	55.11	462.677
F.C.		
312.000	55.05	462.611
312.001	54.90	462.431
312.005	54.80	462.301
312.006	54.70	462.172
312.004	54.60	462.047
312.002	54.49	461.914
312.003	54.40	461.789
312.004	54.29	461.635
312.004	54.20	461.495
312.003	54.10	461.356
312.003	54.05	461.286
312.005	53.95	461.103
312.008	53.85	460.944
312.008	53.80	460.868
312.007	53.75	460.770
312.006	53.69	460.679
312.005	53.65	460.592
312.005	53.59	460.501
312.005	53.55	460.401
P.S.		
312.004	53.524	460.351

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P MPa	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.7767		
313.010	402.99	546.930
313.007	380.53	543.762
313.004	360.81	540.869
313.008	340.74	537.794
313.004	320.68	534.587
313.008	300.66	531.218
313.005	280.00	527.570
313.009	240.06	519.861
313.009	219.96	515.598
313.012	199.97	511.038
313.012	179.96	506.090
313.004	159.92	500.613
313.009	140.04	494.571
313.007	119.16	487.439
312.998	100.06	479.833
313.008	90.07	475.209
313.012	80.12	469.977
313.012	75.07	467.007
313.011	70.07	463.768
313.009	65.12	460.158
313.010	59.04	455.283
	F.C.	
313.006	57.99	454.282
313.007	57.69	453.946
313.007	57.39	453.599
313.006	57.09	453.248
313.008	56.79	452.889
313.009	56.49	452.511
313.007	56.19	452.122
313.011	55.89	451.711
313.013	55.59	451.258
313.011	55.29	450.767
313.010	55.03	450.297
313.012	54.84	449.919
313.010	54.74	449.685
	P.S.	
313.010	54.67	449.509

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.7606		
313.509	404.86	553.096
313.508	380.66	549.741
313.504	360.59	546.837
313.503	340.38	543.782
313.506	320.28	540.600
313.505	300.40	537.306
313.506	280.13	533.767
313.506	260.11	530.079
313.506	240.02	526.150
313.504	220.07	521.994
313.503	199.96	517.488
313.504	179.90	512.620
313.500	159.81	507.298
313.505	138.88	501.182
313.508	130.08	498.338
313.506	120.16	494.928
313.507	110.00	491.166
313.505	100.08	487.160
313.504	90.02	482.664
313.503	80.02	477.611
313.502	69.90	471.590
313.505	65.11	468.201
313.504	60.01	463.929
313.504	57.99	461.856
	F.C.	
313.504	57.43	461.223
313.506	57.08	460.782
313.503	56.88	460.537
313.504	56.68	460.269
313.505	56.48	459.992
313.502	56.28	459.702
313.507	56.08	459.361
313.502	55.93	459.120
313.502	55.88	459.030
313.502	55.83	458.933
313.503	55.77	458.831
	P.S.	
313.504	55.73	458.749

T K	P MPa	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.7767		
314.162	401.17	545.032
314.168	380.58	542.103
314.167	360.60	539.150
314.176	340.56	536.051
314.173	320.26	532.774
314.173	300.25	529.377
314.173	280.28	525.807
314.173	260.17	522.002
314.170	240.16	517.980
314.175	220.03	513.647
314.165	199.87	508.988
314.158	179.98	503.997
314.160	159.94	498.469
314.178	138.13	491.988
314.180	130.17	489.300
314.177	120.14	485.691
314.179	110.13	481.783
314.177	100.15	477.528
314.178	90.02	472.716
314.180	80.12	467.359
314.182	75.06	464.277
314.182	70.06	460.888
314.184	65.10	457.041
314.179	60.12	452.364
	F.C.	
314.182	59.86	452.178
314.183	59.66	451.953
314.180	59.46	451.737
314.179	59.26	451.504
314.181	59.05	451.234
314.184	58.86	451.021
314.179	58.66	450.781
314.182	58.46	450.518
314.182	58.26	450.256
314.181	58.06	449.988
314.183	57.86	449.711
314.182	57.66	449.421
314.183	57.46	449.111
314.181	57.26	448.799
314.183	57.06	448.450
314.186	56.86	448.076
314.184	56.66	447.634
314.184	56.61	447.502
	P.S.	
314.184	56.59	447.441

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.7606		
314.555	410.25	552.230
314.556	381.18	548.191
314.559	360.52	545.171
314.558	340.54	542.128
314.557	320.34	538.907
314.558	300.42	535.580
314.559	280.21	532.025
314.555	260.14	528.293
314.556	240.14	524.345
314.557	220.17	520.135
314.555	199.99	515.571
314.558	179.90	510.630
314.555	158.97	504.993
314.554	138.71	498.983
314.554	130.06	496.140
314.555	120.02	492.626
314.552	109.91	488.807
314.553	100.14	484.767
314.552	90.07	480.160
314.553	80.00	474.909
314.551	74.99	471.971
314.555	70.02	468.733
314.554	65.03	465.029
314.554	60.03	460.464
F.C.		
314.560	59.81	460.248
314.559	59.48	459.969
314.558	59.28	459.745
314.559	59.09	459.527
314.556	58.87	459.187
314.558	58.67	458.946
314.556	58.47	458.677
314.558	58.27	458.400
314.559	58.11	458.183
314.560	57.97	457.968
314.561	57.87	457.811
314.558	57.66	457.500
314.556	57.52	457.268
314.555	57.42	457.095
314.555	57.32	456.902
P.S.		
314.555	57.25	456.767

T K	P MPa	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.7767		
315.010	409.75	544.982
315.005	380.70	540.873
315.006	360.56	537.883
315.007	340.39	534.745
315.006	320.36	531.485
315.006	300.18	528.035
315.005	280.10	524.416
315.008	260.11	520.601
315.004	239.95	516.524
315.000	219.82	512.157
315.004	199.99	507.520
315.006	179.84	502.402
315.005	159.68	496.775
315.001	140.04	490.726
315.008	129.97	487.269
315.001	119.99	483.630
315.003	109.99	479.637
315.003	100.06	475.304
315.002	90.06	470.442
315.001	80.06	464.863
315.004	75.01	461.673
315.001	70.01	458.164
315.002	60.07	448.867
F.C.		
315.000	59.79	448.598
315.000	59.58	448.313
315.001	59.35	448.007
315.001	59.16	447.730
315.000	58.97	447.466
314.999	58.73	447.100
315.007	58.54	446.802
314.997	58.41	446.532
314.996	58.36	446.432
314.997	58.30	446.324
314.998	58.25	446.195
315.000	58.20	446.086
315.000	58.15	445.965
315.000	58.10	445.839
315.000	58.05	445.721
315.001	58.01	445.576
315.002	57.95	445.454
P.S.		
315.004	57.93	445.311

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.7606		
317.007	400.94	548.715
317.002	380.90	545.844
317.003	360.50	542.814
317.000	340.30	539.673
317.002	320.21	536.401
317.003	300.27	532.996
317.002	280.26	529.401
317.000	259.95	525.537
317.005	240.19	521.566
317.003	219.97	517.201
317.003	199.96	512.550
317.004	179.92	507.492
317.003	160.12	502.006
317.006	139.31	495.695
317.006	130.05	492.553
317.001	120.10	488.941
317.004	110.04	484.967
317.004	100.10	480.666
317.007	90.13	475.845
317.004	80.05	470.262
317.003	74.99	467.042
F.C.		
317.005	73.98	466.363
317.008	72.03	464.988
317.005	71.02	464.259
317.005	70.03	463.519
317.003	69.02	462.748
317.006	68.02	461.930
317.006	67.04	461.147
317.001	66.02	460.234
317.002	65.01	459.330
317.001	64.03	458.406
316.999	63.48	457.854
317.002	63.02	457.363
317.000	62.93	457.263
317.001	62.77	457.102
317.003	62.63	456.938
317.006	62.48	456.764
317.004	62.23	456.474
317.002	62.03	456.240
317.003	61.82	455.981
317.002	61.67	455.797
317.000	61.52	455.603
317.001	61.37	455.385
317.002	61.17	455.081
317.002	60.97	454.769
317.001	60.77	454.420
P.S.		
317.002	60.60	454.113

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P bar	ρ kg m ⁻³	T K	P bar	ρ kg m ⁻³	T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x_{Etano}</i> = 0.7606			<i>x_{Etano}</i> = 0.7909			<i>x_{Etano}</i> = 0.8303		
320.005	401.17	546.050	313.000	395.51	533.379	314.149	411.72	524.119
320.007	380.33	543.019	313.002	380.43	531.175	314.151	380.42	519.458
320.006	360.29	539.977	313.001	360.23	528.127	314.154	360.27	516.313
320.002	340.18	536.796	313.000	340.21	524.955	314.152	340.35	513.038
320.002	320.13	533.464	313.004	319.97	521.595	314.152	320.27	509.576
320.002	300.11	529.966	313.003	300.14	518.162	314.152	300.17	505.927
320.003	279.98	526.251	313.002	279.90	514.443	314.151	280.01	502.063
320.002	259.89	522.322	313.005	260.29	510.626	314.152	260.08	498.011
320.003	239.79	518.127	313.005	240.07	506.440	314.151	239.96	493.635
320.002	220.02	513.713	313.005	220.01	501.991	314.153	219.93	488.946
320.002	199.80	508.839	313.005	199.96	497.189	314.152	199.90	483.870
320.000	179.84	503.592	313.005	179.41	491.835	314.151	179.76	478.288
320.003	159.77	497.760	313.003	159.62	486.148	314.149	159.77	472.150
320.007	139.17	491.115	313.004	138.02	479.252	314.154	139.42	465.227
320.002	129.98	487.816	313.002	130.01	476.419	314.150	130.02	461.633
320.003	120.11	483.993	313.003	119.94	472.601	314.151	119.90	457.453
320.003	109.92	479.687	313.002	110.03	468.529	314.153	109.94	452.944
320.003	100.09	475.090	313.002	100.04	464.019	314.151	100.08	448.012
320.003	90.07	469.778	313.003	90.08	459.007	314.155	90.02	442.307
320.002	80.05	463.546	313.003	80.03	453.211	314.153	80.03	435.701
320.002	75.02	459.869	313.003	69.97	446.285	314.155	75.07	431.923
320.000	70.02	455.546	313.003	65.01	442.194	314.153	70.04	427.603
	F.C.		313.002	60.00	437.202	314.153	65.10	422.597
320.001	69.57	455.194		F.C.		314.152	60.08	416.040
320.000	69.08	454.677	313.004	59.68	436.880		F.C.	
320.000	68.59	454.161	313.004	59.27	436.418	314.151	59.77	415.769
319.999	68.24	453.790	313.005	58.87	435.934	314.151	59.58	415.463
319.999	67.95	453.462	313.004	58.47	435.447	314.151	59.34	415.067
319.999	67.69	453.169	313.004	58.07	434.934	314.151	59.03	414.517
319.999	67.39	452.817	313.006	57.67	434.402	314.152	58.78	414.052
320.000	67.04	452.401	313.004	57.27	433.867	314.150	58.48	413.467
319.999	66.79	452.080	313.003	56.87	433.287	314.152	58.17	412.831
319.997	66.49	451.701	313.004	56.46	432.682	314.152	57.87	412.143
319.998	66.14	451.209	313.005	56.07	432.013	314.151	57.68	411.660
319.999	65.89	450.837	313.005	55.77	431.488	314.152	57.48	411.113
319.998	65.59	450.363	313.005	55.47	430.916	314.154	57.38	410.801
319.997	65.29	449.849	313.004	55.27	430.499	314.155	57.27	410.450
319.996	65.19	449.628	313.003	55.07	430.039	314.154	57.17	410.040
319.997	65.14	449.538	313.005	54.87	429.505		P.S.	
	P.S.		313.004	54.77	429.191	314.155	57.16	410.032
319.998	65.073	449.393	313.004	54.72	429.017			
				P.S.				
			313.004	54.64	428.672			

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.8303		
315.003	401.39	521.667
315.004	380.51	518.514
315.005	360.23	515.300
315.005	338.73	511.726
315.005	320.63	508.572
315.002	300.21	504.833
315.002	280.23	500.958
314.998	260.32	496.861
315.000	240.22	492.435
315.005	219.95	487.639
315.003	199.68	482.442
315.001	179.76	476.849
315.001	159.81	470.626
315.001	139.00	463.391
315.001	130.07	459.891
315.002	119.88	455.584
315.001	109.78	450.902
315.001	99.97	445.839
315.002	89.86	439.924
314.999	79.96	433.151
314.999	70.64	425.295
315.000	64.98	419.281
315.005	60.08	412.673
F.C.		
315.006	59.81	412.379
315.003	59.59	411.962
315.001	59.39	411.554
315.006	59.19	411.071
315.005	59.00	410.582
315.004	58.79	410.000
315.004	58.74	409.846
315.004	58.69	409.689
315.004	58.65	409.529
315.004	58.59	409.326
P.S.		
315.003	58.54	408.971

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.8303		
317.011	403.14	519.302
317.012	380.42	515.826
317.008	360.27	512.605
317.002	340.14	509.227
317.004	320.34	505.730
317.004	300.35	502.006
317.004	280.09	498.018
317.003	259.95	493.798
317.005	240.02	489.333
317.003	219.82	484.458
317.005	199.61	479.142
317.004	179.74	473.420
317.003	160.02	467.115
317.012	138.71	459.429
317.008	129.93	455.889
317.007	119.82	451.441
317.007	110.05	446.737
317.006	99.95	441.284
317.008	89.88	435.048
317.004	79.99	427.777
317.004	70.07	418.458
316.998	64.70	412.183
F.C.		
316.998	64.31	411.614
316.997	63.96	411.032
316.998	63.66	410.507
316.998	63.36	409.975
316.996	63.06	409.406
317.000	62.76	408.789
316.997	62.56	408.362
316.999	62.36	407.899
317.001	62.16	407.421
316.998	61.96	406.911
316.999	61.81	406.468
316.999	61.76	406.315
317.001	61.71	406.142
317.002	61.66	405.950
P.S.		
317.002	61.61	405.759

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.8303		
320.009	408.75	517.416
320.007	380.56	513.027
320.005	360.49	509.736
320.007	340.12	506.226
320.007	320.05	502.592
320.001	300.32	498.827
320.007	280.14	494.731
320.005	259.75	490.333
320.009	239.94	485.739
320.005	220.02	480.771
320.006	200.12	475.350
320.007	179.83	469.262
320.007	159.72	462.509
320.006	138.25	454.322
320.007	129.95	450.729
320.007	119.79	445.966
320.003	109.99	440.875
320.006	99.95	434.988
320.006	89.90	428.146
320.002	80.04	420.306
320.007	75.05	415.496
320.016	70.02	409.411
F.C.		
320.008	69.55	408.801
320.007	69.14	408.200
320.007	68.73	407.561
320.006	68.33	406.897
320.006	67.85	406.028
320.007	67.46	405.280
320.006	67.04	404.423
320.006	66.75	403.786
320.008	66.53	403.236
320.008	66.35	402.775
320.008	66.20	402.371
320.008	66.15	402.214
320.008	66.04	401.853
320.008	65.95	401.544
320.007	65.89	401.308
P.S.		
320.007	65.88	401.299

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.8547$		
313.505	401.77	513.349
313.507	380.39	510.074
313.504	360.84	506.949
313.502	340.64	503.567
313.502	320.12	499.940
313.505	300.19	496.228
313.506	280.05	492.265
313.509	259.90	488.058
313.507	239.43	483.472
313.505	218.89	478.518
313.506	200.20	473.617
313.504	179.97	467.824
313.503	159.63	461.330
313.505	138.22	453.605
313.503	129.85	450.121
313.503	120.12	445.883
313.504	109.90	440.983
313.506	100.17	435.783
313.504	90.21	429.743
313.502	80.19	422.624
313.506	75.06	418.369
313.506	70.04	413.629
313.508	65.04	407.997
313.508	60.05	400.855
F.C.		
313.508	59.75	400.363
313.509	59.49	399.903
313.510	59.35	399.598
313.509	59.15	399.022
313.509	58.99	398.875
313.508	58.75	398.356
313.508	58.55	397.900
313.511	58.35	397.398
313.512	58.29	397.269
313.511	58.25	397.134
313.510	58.20	397.011
P.S.		
313.509	58.14	396.864

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.8547$		
314.156	408.92	513.689
314.155	380.97	509.420
314.155	359.62	505.977
314.156	340.12	502.678
314.158	320.19	499.134
314.157	299.57	495.277
314.153	280.30	491.456
314.151	258.53	486.853
314.152	240.00	482.654
314.152	220.05	477.808
314.153	199.86	472.475
314.152	180.10	466.751
314.154	159.53	460.107
314.150	139.39	452.819
314.152	129.93	448.946
314.150	119.70	444.411
314.154	109.85	439.597
314.153	99.73	434.089
314.156	89.93	427.979
314.152	79.62	420.398
314.155	75.00	416.416
314.153	70.00	411.564
314.154	65.01	405.760
F.C.		
314.152	64.64	405.321
314.152	64.24	404.788
314.152	63.84	404.242
314.153	63.44	403.647
314.152	63.09	403.118
314.151	62.64	402.421
314.154	62.29	401.861
314.152	61.89	401.218
314.152	61.49	400.573
314.153	61.04	399.837
314.154	60.75	399.339
314.153	60.44	398.694
314.154	60.19	398.206
314.155	59.89	397.604
314.153	59.59	396.981
314.153	59.39	396.529
314.154	59.29	396.295
314.152	59.24	396.147
P.S.		
314.152	59.23	396.147

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.8547$		
314.990	399.78	510.514
314.992	380.68	507.545
314.991	360.56	504.292
314.990	340.24	500.852
314.988	320.14	497.300
314.988	299.77	493.464
314.984	279.91	489.518
314.984	260.02	485.301
314.993	240.15	480.786
314.993	219.97	475.844
314.986	199.91	470.518
314.997	179.64	464.556
315.003	159.95	458.117
314.998	138.88	450.342
314.999	129.95	446.632
315.005	119.88	442.080
315.003	109.98	437.167
315.006	99.93	431.567
315.001	90.00	425.245
315.006	79.92	417.587
315.008	75.01	413.220
315.000	70.01	408.113
315.003	65.04	401.864
F.C.		
315.001	64.73	401.491
315.007	64.48	401.111
315.000	64.17	400.687
315.004	63.87	400.206
315.005	63.57	399.740
315.007	62.97	398.756
315.002	62.68	398.269
314.997	62.37	397.763
315.003	62.07	397.187
315.004	61.77	396.611
315.002	61.47	396.012
315.000	61.18	395.400
315.005	60.97	394.915
315.006	60.82	394.545
315.008	60.77	394.412
315.006	60.72	394.273
P.S.		
315.005	60.71	394.253

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.8547$		
317.007	404.73	509.031
317.009	380.90	505.305
317.006	360.41	501.968
317.005	340.73	498.585
317.005	320.24	494.884
317.007	299.93	490.989
317.008	279.77	486.889
317.007	260.19	482.657
317.009	239.03	477.746
316.997	219.90	472.967
317.003	199.85	467.495
317.008	179.75	461.422
317.008	159.45	454.580
317.002	139.56	447.006
317.005	129.79	442.789
317.003	119.74	438.060
317.007	110.08	433.025
317.007	99.93	427.070
317.010	89.62	420.027
317.007	79.59	411.739
317.012	75.08	407.449
317.005	70.05	401.623
317.002	65.01	394.240
F.C.		
317.001	64.88	394.003
317.005	64.68	393.584
317.003	64.48	393.181
317.005	64.29	392.746
317.005	64.18	392.517
317.004	64.08	392.289
317.005	64.03	392.170
317.006	63.98	392.043
317.008	63.94	391.915
317.006	63.88	391.767
P.S.		
317.006	63.88	391.775

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.8547$		
320.000	400.89	505.400
320.007	380.23	502.067
320.010	359.84	498.636
320.006	340.34	495.193
320.002	320.24	491.445
320.003	300.03	487.464
320.005	280.05	483.275
320.006	260.13	478.816
320.009	240.03	473.980
320.006	219.75	468.697
320.004	199.85	463.043
319.999	179.55	456.548
320.001	159.91	449.603
320.005	139.05	441.252
320.005	129.98	437.089
320.008	119.86	432.003
320.004	110.08	426.522
320.007	100.06	420.118
320.008	90.02	412.563
320.006	80.05	403.469
320.010	74.96	397.712
320.005	71.94	393.586
F.C.		
320.005	71.65	393.199
320.003	71.35	392.730
320.004	71.05	392.253
320.007	70.75	391.763
320.008	70.45	391.260
320.009	70.15	390.749
320.006	69.80	390.135
320.007	69.50	389.570
320.006	69.25	389.082
320.007	69.05	388.660
320.003	68.89	388.351
320.004	68.79	388.131
320.005	68.69	387.907
320.005	68.65	387.792
320.005	68.60	387.688
320.005	68.55	387.555
P.S.		
320.005	68.49	387.425

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.8741$		
313.000	406.05	506.301
312.999	380.62	502.348
312.996	360.36	499.036
312.999	340.28	495.599
313.002	319.76	491.892
313.000	299.82	488.102
312.999	280.36	484.183
313.001	260.09	479.835
313.001	239.68	475.144
312.999	219.69	470.190
313.004	199.83	464.837
312.999	179.61	458.842
312.996	159.48	452.186
312.999	138.61	444.455
312.997	130.21	440.937
312.999	120.21	436.402
312.996	110.07	431.340
313.001	100.02	425.709
313.001	90.10	419.377
313.000	80.24	411.958
312.999	75.02	407.385
312.997	70.14	402.479
313.002	65.13	396.498
312.998	60.03	388.879
F.C.		
312.997	59.77	388.401
313.002	59.47	387.825
313.000	59.17	387.264
313.001	58.87	386.640
313.000	58.57	386.028
313.004	58.27	385.335
313.001	58.07	384.904
312.999	57.92	384.566
312.999	57.82	384.310
312.999	57.72	384.095
312.999	57.66	383.911
313.002	57.57	383.620
P.S.		
313.001	57.56	383.704

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.8741$		
314.151	401.07	504.341
314.151	380.53	501.115
314.156	360.22	497.755
314.151	340.41	494.338
314.154	320.33	490.687
314.151	300.36	486.850
314.149	280.36	482.797
314.157	259.90	478.344
314.150	240.03	473.734
314.154	220.24	468.772
314.158	199.83	463.192
314.153	180.17	457.346
314.150	159.64	450.461
314.147	138.83	442.563
314.147	130.15	438.843
314.151	120.12	434.161
314.147	110.12	429.032
314.147	99.99	423.190
314.149	90.17	416.685
314.145	80.07	408.744
314.144	75.10	404.145
314.147	70.99	399.816
314.152	64.94	392.302
314.150	61.83	387.420
F.C.		
314.152	61.65	387.111
314.151	61.35	386.551
314.148	61.15	386.179
314.152	60.85	385.569
314.149	60.55	384.975
314.153	60.25	384.323
314.153	60.05	383.870
314.151	59.85	383.432
314.151	59.75	383.193
314.151	59.65	382.953
314.152	59.55	382.702
314.152	59.45	382.455
314.150	59.35	382.208
314.148	59.25	381.973
314.150	59.20	381.832
314.151	59.15	381.691
314.150	59.09	381.525
P.S.		
314.150	59.07	381.453

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.8741$		
315.000	403.89	504.014
315.002	380.50	500.323
315.002	360.20	496.953
315.001	340.32	493.490
315.000	320.46	489.857
315.002	300.34	485.964
315.003	279.85	481.764
315.003	259.93	477.401
315.003	240.18	472.777
315.005	220.06	467.682
315.004	199.87	462.093
315.004	179.76	455.981
315.000	159.89	449.238
315.004	138.45	440.959
315.005	129.99	437.264
315.001	120.06	432.567
315.005	110.05	427.312
315.007	100.05	421.414
315.003	90.12	414.682
314.999	80.07	406.438
314.999	74.99	401.543
315.001	70.21	396.255
315.001	65.07	389.343
315.001	62.19	384.428
F.C.		
314.998	62.02	384.147
314.998	61.82	383.720
314.997	61.62	383.325
315.000	61.42	382.882
314.998	61.23	382.484
314.998	61.07	382.132
314.998	60.82	381.563
315.000	60.72	381.312
315.001	60.67	381.168
315.000	60.62	381.053
314.999	60.57	380.953
314.997	60.52	380.843
314.998	60.47	380.705
315.000	60.41	380.538
315.000	60.38	380.474
P.S.		
314.997	60.36	380.406

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.8741$		
316.999	404.54	500.713
316.994	380.61	496.905
317.000	360.72	493.561
316.999	340.31	489.970
316.995	319.66	486.121
316.999	300.35	482.330
317.004	280.28	478.150
317.004	260.31	473.713
317.008	239.84	468.821
317.002	220.07	463.726
317.003	199.91	458.044
317.004	179.82	451.786
317.004	159.88	444.829
317.002	140.05	436.894
317.007	130.04	432.380
317.003	120.11	427.504
317.003	109.84	421.860
317.002	99.89	415.656
316.999	89.82	408.357
317.000	79.98	399.720
316.998	75.03	394.483
316.999	70.05	388.445
317.000	65.11	380.547
F.C.		
317.001	64.74	379.837
317.005	64.43	379.162
316.998	64.19	378.658
317.001	63.98	378.179
317.001	63.84	377.835
317.000	63.74	377.611
316.997	63.64	377.385
316.998	63.54	377.135
317.000	63.44	376.864
316.997	63.34	376.634
316.998	63.24	376.372
316.999	63.19	376.240
316.997	63.14	376.100
P.S.		
316.998	63.12	376.070

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.8741$		
320.001	400.54	497.119
320.003	380.66	493.857
320.004	361.39	490.569
320.003	340.36	486.772
320.005	320.15	482.912
320.003	300.24	478.933
320.008	280.13	474.596
320.001	260.29	470.088
320.002	239.90	465.073
320.007	219.92	459.706
320.003	199.86	453.864
319.999	180.09	447.623
320.002	159.89	440.241
320.008	138.96	431.149
320.003	129.95	426.819
320.003	120.08	421.611
319.998	110.08	415.713
320.002	100.01	408.886
320.003	90.05	400.911
320.000	80.03	391.085
319.999	74.92	384.922
319.998	69.94	377.195
	F.C.	
319.997	69.66	376.702
320.002	69.35	376.078
319.996	69.05	375.511
319.999	68.75	374.868
320.000	68.45	374.227
319.994	68.15	373.613
319.997	67.85	372.903
319.996	67.71	372.548
319.997	67.60	372.277
319.997	67.50	372.023
320.004	67.41	371.730
320.002	67.35	371.595
320.000	67.30	371.459
	P.S.	
319.998	67.27	371.339

T K	P MPa	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.9054$		
312.999	404.17	491.417
313.000	379.74	487.535
313.004	360.43	484.310
313.006	340.37	480.786
313.006	320.00	477.015
313.003	299.80	473.057
313.006	279.88	468.919
313.005	260.26	464.583
313.003	239.91	459.742
313.005	219.78	454.544
313.002	199.79	448.933
313.004	179.57	442.666
313.007	159.36	435.619
313.007	138.16	427.227
313.004	130.09	423.621
313.005	120.08	418.747
313.001	109.75	413.173
313.009	99.60	406.934
313.000	90.00	400.207
313.000	79.93	391.751
313.007	75.07	386.928
313.005	70.10	381.285
313.003	65.09	374.489
313.005	59.89	365.645
	F.C.	
313.006	59.57	365.034
313.007	59.27	364.388
313.005	58.97	363.733
313.007	58.67	363.052
313.007	58.37	362.364
313.007	58.07	361.641
313.005	57.77	360.916
313.007	57.47	360.146
313.008	57.17	359.339
313.008	56.87	358.499
313.006	56.57	357.630
313.012	56.27	356.686
313.008	55.97	355.704
313.006	55.67	354.640
313.010	55.37	353.450
313.007	55.27	353.042
313.008	55.17	352.597
313.010	55.12	352.394
313.009	55.07	352.148
313.010	55.02	351.899
	P.S.	
313.012	54.96	351.610

T K	P MPa	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.9054$		
314.142	406.57	490.613
314.149	380.06	486.355
314.152	360.03	482.965
314.154	339.90	479.394
314.155	319.59	475.589
314.156	299.78	471.663
314.155	279.94	467.490
314.158	259.86	462.981
314.157	239.73	458.128
314.155	220.05	452.986
314.159	199.79	447.205
314.155	179.89	440.929
314.157	159.88	433.845
314.149	141.31	426.308
314.152	130.02	421.176
314.152	120.14	416.229
314.156	110.05	410.584
314.156	99.94	404.229
314.153	90.09	397.044
314.158	80.14	388.318
314.156	75.01	382.976
314.156	69.99	376.850
314.155	65.16	369.880
314.157	60.10	360.166
	F.C.	
314.154	59.77	359.432
314.157	59.46	358.652
314.156	59.16	357.876
314.158	58.87	357.060
314.153	58.57	356.243
314.152	58.27	355.376
314.151	57.97	354.454
314.153	57.67	353.458
314.155	57.37	352.390
314.157	57.17	351.626
314.157	57.01	351.022
314.158	56.97	350.821
314.161	56.92	350.593
314.160	56.87	350.373
314.159	56.82	350.131
	P.S.	
314.158	56.81	350.096

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P MPa	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.9054		
314.506	402.52	489.647
314.505	380.54	486.102
314.498	360.32	482.688
314.503	340.30	479.127
314.502	320.29	475.379
314.507	300.12	471.376
314.502	280.33	467.218
314.508	259.93	462.623
314.501	239.98	457.806
314.503	220.31	452.653
314.507	199.80	446.773
314.503	179.94	440.487
314.504	159.74	433.294
314.506	139.13	424.930
314.503	129.98	420.713
314.507	119.80	415.560
314.505	109.76	409.921
314.507	100.04	403.725
314.502	89.97	396.296
314.506	79.90	387.269
314.502	75.02	382.060
314.508	70.05	375.852
314.499	64.98	368.354
314.500	60.05	358.298
F.C.		
314.502	59.72	357.466
314.498	59.47	356.809
314.501	59.16	355.960
314.502	58.87	355.088
41.358	58.57	354.135
314.505	58.27	353.159
314.499	58.06	352.513
314.497	57.92	352.000
314.498	57.82	351.644
314.500	57.72	351.239
314.501	57.62	350.849
314.500	57.56	350.640
314.503	57.51	350.411
P.S.		
314.506	57.45	350.102

T K	P MPa	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.9054		
314.996	403.10	489.202
314.999	379.99	485.475
315.002	360.26	482.108
315.007	340.74	478.613
315.008	320.55	474.816
315.006	300.57	470.838
315.007	280.31	466.553
315.009	260.05	461.964
315.005	240.21	457.142
315.004	219.97	451.808
315.013	199.99	446.029
314.998	179.90	439.640
315.003	159.79	432.414
315.003	138.44	423.639
315.006	130.10	419.727
314.997	120.04	414.545
315.002	110.06	408.857
315.003	100.06	402.387
315.003	90.12	394.918
315.005	79.98	385.645
315.004	75.14	380.344
315.003	70.19	374.006
315.005	64.97	365.770
315.003	60.20	355.519
F.C.		
315.003	60.03	355.107
315.003	59.83	354.513
315.000	59.58	353.766
314.999	59.43	353.304
315.001	59.13	352.323
315.004	58.98	351.771
315.000	58.83	351.286
315.000	58.73	350.938
314.999	58.63	350.586
315.002	58.58	350.400
314.998	58.53	350.222
315.000	58.48	350.008
P.S.		
315.001	58.49	350.070

T K	P MPa	ρ kg m ⁻³
<i>x</i> _{Etano} = 0.9054		
315.509	138.04	422.183
315.503	130.06	418.433
315.508	120.01	413.220
315.502	110.04	407.480
315.509	100.09	400.921
315.509	89.96	393.161
315.499	80.00	383.892
315.505	74.86	378.082
315.503	69.98	371.748
315.505	65.06	363.730
315.510	61.18	355.145
F.C.		
315.508	60.95	354.5839
315.507	60.75	354.0712
315.511	60.55	353.5161
315.515	60.35	352.9311
315.509	60.25	352.6638
315.506	60.15	352.3908
315.505	60.05	352.1099
315.505	59.95	351.8129
315.508	59.85	351.4706
315.507	59.80	351.3103
315.508	59.75	351.1403
315.506	59.69	350.9765
315.508	59.65	350.8096
315.507	59.60	350.6334
315.507	59.55	350.4508
315.506	59.50	350.2748
P.S.		
315.503	59.40	349.890

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P MPa	ρ kg m ⁻³
<i>x_{Etano}</i> = 0.9054		
317.001	407.87	487.122
317.009	380.47	482.635
317.000	360.71	479.242
317.004	340.45	475.567
317.005	320.17	471.669
317.001	300.49	467.707
317.006	280.14	463.309
316.999	260.41	458.769
317.003	240.21	453.760
317.001	220.07	448.347
317.002	200.00	442.434
317.002	180.05	435.905
316.999	159.99	428.515
317.008	138.85	419.496
317.001	129.74	415.063
317.001	120.06	409.898
317.007	109.85	403.751
317.001	100.05	397.077
317.003	90.02	389.118
317.000	80.00	379.352
317.006	74.82	373.008
317.004	70.03	366.101
317.009	65.06	356.919
F.C.		
317.013	65.03	356.858
317.004	64.78	356.335
316.999	64.48	355.675
316.999	64.17	354.950
316.999	63.88	354.203
316.998	63.58	353.432
317.001	63.22	352.460
317.003	62.98	351.765
317.000	62.68	350.942
317.000	62.48	350.351
316.999	62.37	350.051
317.002	62.28	349.737
317.000	62.18	349.423
317.002	62.08	349.091
317.002	62.03	348.928
317.001	61.98	348.765
317.001	61.93	348.611
P.S.		
317.001	61.79	348.116

T K	P MPa	ρ kg m ⁻³
<i>x_{Etano}</i> = 0.9054		
320.008	401.91	483.365
320.006	380.43	479.751
320.006	360.20	476.180
320.005	340.47	472.496
320.008	320.54	468.569
320.007	300.34	464.367
320.006	280.37	459.937
320.009	260.36	455.183
320.006	239.83	449.932
320.007	220.03	444.398
320.005	199.93	438.214
320.006	179.41	431.170
320.006	159.99	423.610
320.008	139.02	414.168
320.007	130.01	409.490
320.008	120.06	403.802
320.007	110.08	397.333
320.005	99.48	389.351
320.002	90.02	380.797
320.004	80.22	369.625
320.001	74.97	362.249
320.012	70.10	353.577
F.C.		
320.012	69.78	352.927
320.012	69.48	352.260
320.008	69.19	351.589
320.006	68.89	350.906
320.007	68.59	350.147
320.004	68.28	349.437
320.001	67.99	348.728
320.000	67.68	347.950
320.001	67.38	347.127
319.999	67.19	346.600
319.998	66.99	346.049
319.996	66.89	345.773
319.996	66.78	345.487
319.996	66.68	345.171
319.996	66.58	344.878
319.997	66.48	344.567
319.995	66.39	344.277
319.993	66.28	343.969
319.995	66.18	343.653
319.996	66.13	343.455
P.S.		
319.996	66.12	343.428

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x_{Etano}</i> = 0.9356		
313.000	400.71	478.017
313.002	380.46	474.690
312.995	360.67	471.283
313.006	340.59	467.620
312.994	320.33	463.759
312.999	300.01	459.632
312.999	280.26	455.357
312.997	260.41	450.783
313.001	240.41	445.808
312.999	220.12	440.343
313.007	199.74	434.294
312.997	179.97	427.820
313.000	159.81	420.352
313.003	139.39	411.784
313.001	130.27	407.395
313.001	120.17	402.037
313.003	110.06	396.024
313.001	99.88	389.146
313.001	89.96	381.274
313.002	79.90	371.508
313.000	75.11	365.922
313.002	69.88	358.702
313.001	64.52	349.517
312.995	59.19	336.793
F.C.		
312.993	58.79	335.566
312.994	58.39	334.199
312.992	58.09	333.142
312.992	57.99	332.773
312.994	57.89	332.344
312.999	57.79	331.862
312.995	57.69	331.499
312.995	57.59	331.107
312.997	57.49	330.574
312.994	57.39	330.100
312.991	57.29	329.657
312.995	57.18	328.921
312.994	57.09	328.436
312.994	57.04	328.114
312.996	56.99	327.614
312.993	56.79	326.030
312.990	56.67	325.062
P.S.		
312.988	56.59	324.197

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - continua -.

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.9356$		
314.148	402.52	477.243
314.148	380.44	473.575
314.147	360.74	470.151
314.153	340.30	466.403
314.148	320.09	462.494
314.145	300.49	458.490
314.152	280.21	454.053
314.150	260.28	449.400
314.153	239.94	444.281
314.147	220.22	438.901
314.150	200.78	433.069
314.147	180.19	426.231
314.150	160.05	418.649
314.150	138.48	409.330
314.154	130.19	405.203
314.152	120.10	399.716
314.154	110.29	393.724
314.153	100.19	386.674
314.154	90.12	378.395
314.153	80.22	368.366
314.154	74.97	361.864
314.149	69.91	354.364
314.149	65.25	345.951
314.145	61.14	335.988
F.C.		
314.148	60.82	335.053
314.152	60.52	334.048
314.146	60.22	333.109
314.152	59.92	332.042
314.150	59.62	330.975
314.148	59.42	330.191
314.145	59.22	329.361
314.150	59.02	328.342
314.147	58.82	327.319
314.146	58.62	326.059
314.144	58.52	325.331
314.146	58.47	325.003
314.145	58.42	324.629
314.146	58.37	324.240
314.146	58.32	323.842
314.146	58.27	323.372
314.148	58.21	322.807
P.S.		
314.148	58.18	322.370

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.9356$		
315.496	400.92	475.728
315.501	380.41	472.266
315.498	360.11	468.697
315.501	340.39	465.042
315.503	320.29	461.108
315.503	300.20	456.942
315.503	280.19	452.516
315.504	260.30	447.805
315.504	240.08	442.650
315.498	220.02	437.078
315.502	199.93	430.930
315.503	180.27	424.257
315.504	159.86	416.404
315.502	139.22	407.276
315.501	130.23	402.697
315.499	120.13	397.017
315.503	110.24	390.760
315.500	100.19	383.445
315.501	90.18	374.810
315.504	80.05	363.885
315.502	75.30	357.682
315.502	70.15	349.526
315.500	63.15	334.011
F.C.		
315.503	62.88	333.265
315.503	62.58	332.340
315.503	62.28	331.381
315.503	61.98	330.390
315.504	61.68	329.343
315.502	61.38	328.255
315.506	61.08	327.014
315.508	60.88	326.032
315.510	60.68	324.973
315.501	60.48	323.844
315.498	60.38	323.185
315.498	60.33	322.812
315.001	60.28	322.396
315.501	60.23	321.991
315.499	60.18	321.593
P.S.		
315.499	60.13	321.155

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
$x_{Etano}=0.9356$		
316.993	402.79	473.417
317.004	380.43	469.619
317.001	360.35	466.052
316.990	340.17	462.310
316.996	320.08	458.325
317.001	300.32	454.171
316.999	280.34	449.717
316.998	260.01	444.837
316.999	239.91	439.636
316.998	220.10	434.048
316.997	199.90	427.779
316.998	180.01	420.901
316.998	159.89	412.998
317.002	138.88	403.543
317.002	130.15	398.965
316.998	119.64	392.839
317.002	110.02	386.484
317.002	100.29	379.097
317.002	90.15	369.895
317.006	80.07	358.387
317.004	74.96	351.107
317.000	70.03	342.427
317.010	63.26	324.771
F.C.		
317.006	63.09	324.211
317.004	62.84	323.103
317.005	62.64	322.095
317.003	62.44	320.952
317.003	62.24	319.530
317.002	62.14	318.726
317.000	62.04	317.861
317.000	61.95	316.947
316.999	61.89	316.419
317.001	61.84	315.868
317.003	61.79	315.350
317.002	61.67	314.082
317.003	61.56	312.793
317.004	61.49	311.820
P.S.		
317.005	61.47	311.574

Tabla A.1: Datos P, ρ , T del sistema etano + 1-propanol - fin -.

T K	P bar	ρ kg m ⁻³
<i>x_{Etano}</i> = 0.9356		
320.003	402.51	470.460
319.999	380.14	466.598
320.001	360.02	462.930
320.001	340.42	459.154
320.007	320.33	455.062
320.007	300.06	450.695
320.000	280.46	446.183
320.000	260.00	441.133
320.002	239.77	435.718
320.002	219.89	429.894
320.002	200.01	423.467
319.999	179.83	416.157
319.997	159.88	407.901
319.996	139.19	397.932
320.001	130.05	392.781
320.003	119.65	386.240
320.001	109.97	379.290
319.997	100.01	370.946
319.999	90.05	360.752
319.997	80.10	347.645
319.994	74.13	337.146
319.991	68.17	322.294
F.C.		
319.995	67.87	321.352
319.997	67.57	320.293
320.000	67.27	319.189
320.002	66.97	318.037
320.000	66.77	317.108
320.002	66.57	316.052
320.004	66.47	315.496
320.004	66.37	314.866
320.008	66.27	314.135
320.008	66.17	313.550
320.007	66.12	313.211
320.005	66.07	312.808
320.006	66.02	312.386
320.001	65.88	311.026
320.004	65.77	310.029
320.002	65.66	309.121
320.003	65.56	308.124
320.002	65.47	307.056
P.S.		
320.002	65.40	306.232

Apéndice B

Implementación del *Criterio del Plano Tangente*

El *criterio del plano tangente*, se utilizó como una alternativa para asegurar el cálculo de puntos de equilibrio estables, ya que la presencia de distintos tipos de equilibrios (ELV, ELL y ELLV) a una temperatura dada, puede regresar en los cálculos puntos de equilibrio metaestables o inestables. Por ejemplo, un punto de equilibrio inestable puede encontrarse cuando el algoritmo de equilibrio converge entre un líquido pesado y un gas que está en equilibrio estable con un líquido ligero. En esta configuración, el algoritmo de equilibrio no proporciona forzosamente la combinación de menor energía de Gibbs; las dos otras opciones, líquido ligero en equilibrio con el gas y líquido pesado en equilibrio con el líquido ligero son de menor energía y la naturaleza les favorece. El criterio mencionado tiene como propósito detectar la posibilidad de equilibrios de menor energías en la situación anterior y a su vez indicar a qué composiciones se encuentran el, o los, equilibrios alternativos, a partir de una misma composición inicial. En el presente caso, esta información se utiliza a posteriori en un cálculo de equilibrio, y sirve para reubicar los cálculos en un punto dado en una configuración estable.

Cómo se mencionó en la sección 2.2.2, se utilizó la expresión en un punto de burbuja proporcionada por Nghiem et al. [73] (ecn. B.1):

$$D^x(y, P, T) = \sum_{i=1}^{n_c} y_i \ln [f_i(y, P, T) / f_i(x, P, T)] \quad (\text{B.1})$$

para evaluar la distancia entre el hiperplano tangente a la energía de Gibbs y la misma energía, en cualquier punto, en la dirección de la fase incipiente a temperatura y presión constante.

Para implementar el criterio al código de cálculo de presiones de burbuja y composición incipiente, se ideó hacer un barrido sistemático con un paso del orden de 0.001 en fracción molar empezando a una distancia razonable de la inicialización

($\approx x - 20\%$) hasta 1.0. Se calcula la distancia $D^x(y)$ en cada punto a intervalos definidos.

Se generaron, a partir de esta información, diagramas que devuelven equilibrios estables e inestables, y mediante su análisis se seleccionan solamente a puntos estables, la posición de los cuales está devuelta, con la precisión que corresponde al paso de incremento en y , por el algoritmo. Algunas de las topologías que se pueden encontrar durante los cálculos de equilibrio se encuentran en las Figuras B.1, B.2, B.3 y B.4. En estas figuras, se menciona en el título la composición inicial de los cálculos de equilibrio.

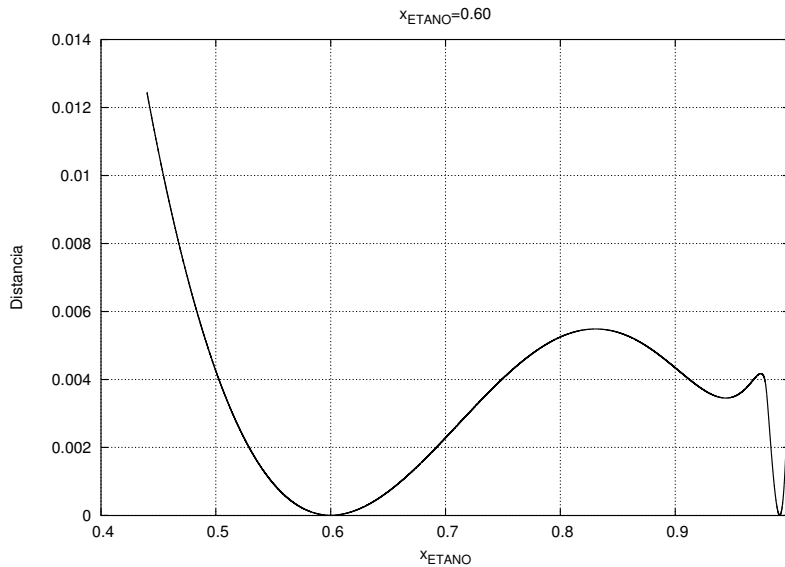


Figura B.1: Distancia en función de la composición. Configuración estable en un Equilibrio líquido - gas.

A baja presión, o ligeramente abajo en presión de una línea de tres fases, la topología mas común de la distancia D^x se muestra en la Figura B.1 que corresponde a una presión de aproximadamente 51 bar y 314.15 K con la EdE de Patel – Teja establecida en la modelación previa. El hecho que se presenta un mínimo adicional en distancias positivas en la energía de Gibbs no tiene implicación en el equilibrio alcanzado pero denota la cercanía al equilibrio de tres fases. Esta topología no proporciona más información para el equilibrio considerado; sólo se concluye que es estable.

En la Figura B.2, alrededor de 51.95 bar y 314.15 K con la misma ecuación, se encuentra la topología de un equilibrio de tres fases. Las tres composiciones donde la energía de Gibbs toca su plano tangente ($D^x=0$), son las composiciones de las tres fases simultáneamente en equilibrio estable.

En la Figura B.3 a una presión arriba del punto crítico LG a 314.15 K, solo existe un equilibrio estable entre dos fases líquidas a las composiciones dadas por los

mínimos de la curva.

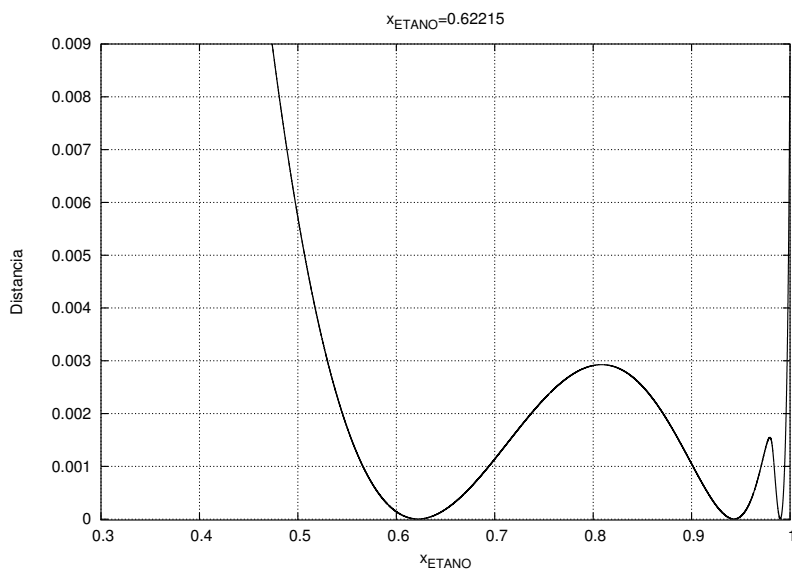


Figura B.2: Distancia en función de la composición. Configuración estable en un Equilibrio de tres fases líquido - líquido - gas.

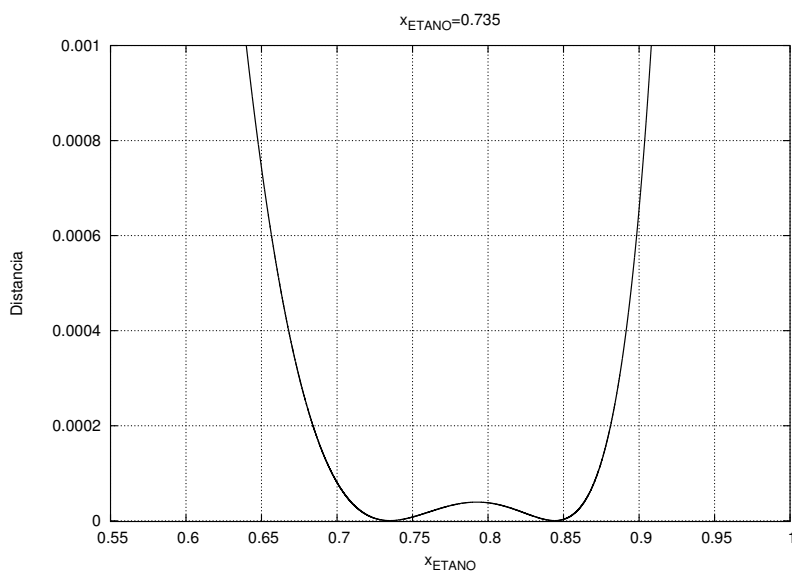


Figura B.3: Distancia en función de la composición. Punto estable de un Equilibrio líquido-líquido.

La Figura B.4, muestra un equilibrio inestable entre un líquido y un vapor a una presión ligeramente superior a la presión del equilibrio de tres fases. Se observa que existen dos posibilidades de equilibrios estables de menor energía que el presente a esa presión. Un equilibrio líquido - líquido a composiciones entre la del primer mínimo a una composición a la izquierda del segundo y un equilibrio líquido - gas independiente entre una composición a la derecha del segundo mínimo y la composiciones del tercer mínimo.

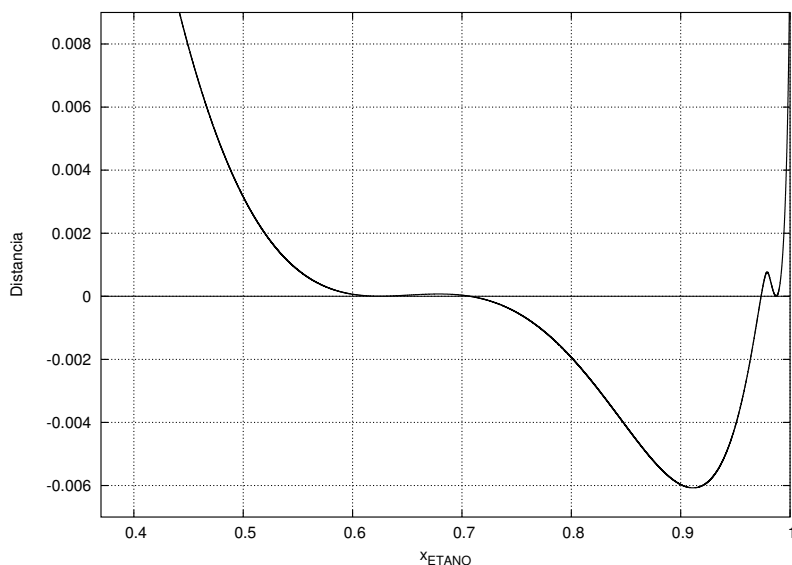


Figura B.4: Distancia en función de la composición. Punto Inestable.

Durante el barrido de composiciones, el algoritmo devuelve al usuario la posición de los mínimos y cambios de signos en D^x , lo cual permite retroalimentar el cálculo de equilibrio con dos nuevas inicializaciones en este caso.

Apéndice C

Reglas de Mezclado para la EdE de Patel – Teja

En éste apéndice, se reportan algunas consideraciones generales sobre el método empleado para incluir las reglas de tipo Wong – Sandler en la ecuación de Patel – Teja, para los propósitos de este trabajo.

La energía de Helmholtz en exceso a presión infinita para la EdE de Patel – Teja se puede poner en la forma [9, 76]:

$$\frac{A_{\infty}^E}{RT} = \frac{-a}{2dRT} \ln(F_{\infty}) + \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i a_i}{2d_i RT} \ln(F_{\infty,i}) \quad (\text{C.1})$$

donde $F_{\infty,i}$ y F_{∞} son funciones de los parámetros de compuestos puros i y de los parámetros de mezcla respectivamente, y d es una función de b y c . F_{∞} es una función relativamente no-lineal de los parámetros de la mezcla que impide que estos se puedan obtener fácilmente de manera independiente y analítica.

Las definiciones de F_{∞} y d se inspiran de [76]:

$$F_{\infty,i} = \frac{3b_i + c_i + 2d_i}{3b_i + c_i - 2d_i} \quad (\text{C.2})$$

$$F_{\infty} = \frac{3b + c + 2d}{3b + c - 2d} \quad (\text{C.3})$$

con:

$$d_i = \frac{1}{2} \sqrt{4b_i c_i + (b_i + c_i)^2} \quad (\text{C.4})$$

y

$$d = \frac{1}{2} \sqrt{4bc + (b + c)^2} \quad (\text{C.5})$$

La condición teórica sobre la dependencia del segundo coeficiente virial con la composición para la EdE considerada [9] es:

$$B(T) = b - \frac{a}{RT} \quad (\text{C.6})$$

En este trabajo se propone derivar la regla de mezclado sobre a directamente a partir de la resolución del sistema de ecuaciones no-lineales formado por las anteriores (ecuación C.1 y C.6):

$$\begin{cases} \frac{A_\infty^E}{RT} = \frac{-a}{2dRT} \ln(F_\infty) + \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i a_i}{2d_i RT} \ln(F_{\infty,i}) \\ B(T) = b - \frac{a}{RT} \end{cases} \quad (\text{C.7})$$

En el caso de la reglas de *Wong – Sandler*, definiendo,

$$\Phi_i = \frac{x_i a_i}{2d_i RT} \ln(F_{\infty,i}) \quad (\text{C.8})$$

y recordando que despreciando el volumen en exceso a presión baja y la influencia de la presión sobre la energía de Helmholtz [9]:

$$G_\gamma^E = A_{BP}^E + PV_{BP}^E \approx A_{BP}^E \approx A_\infty^E \quad (\text{C.9})$$

la primera ecuación de C.7 se puede poner en la forma:

$$\frac{A_\infty^E}{RT} - \sum_{i=1}^{n_c} \Phi_i \approx \frac{G_\gamma^E}{RT} - \sum_{i=1}^{n_c} \Phi_i = \Gamma \quad (\text{C.10})$$

Γ contiene entonces solo parámetros de componentes puros a través de Φ_i , una función de los parámetros de los componentes puros en la mezcla, y del formalismo de algún modelo de solución evaluado a baja presión en términos de energía de Gibbs en exceso G_γ^E .

Finalmente queda, para esta ecuación, en el caso de la EdE de Patel – Teja con reglas de tipo *Wong – Sandler* un sistema de ecuaciones parcialmente no lineal:

$$\begin{cases} \frac{A_\infty^E}{RT} - \sum_{i=1}^{n_c} \Phi_i - \Gamma = 0 \\ b = B(T) + \frac{a}{RT} \end{cases} \quad (\text{C.11})$$

equivalente a:

$$\begin{cases} \frac{a}{2dRT} \ln(F_\infty) - \Gamma = 0 \\ b = B(T) + \frac{a}{RT} \end{cases} \quad (\text{C.12})$$

que se puede resolver de manera frontal con un algoritmo de gradiente conjugado, o de *Newton – Raphson* o, de manera todavía mas simple, mediante un algoritmo de *Newton – Raphson* monodimensional después de una sustitución de variables en el sistema y después de una inicialización adecuada. La regla sobre c se puede escoger arbitrariamente.

En todos los cálculos efectuados en este trabajo, con las reglas así implementadas, no se han encontrado fallas en el procedimiento a cualquier condiciones de estado consideradas. La resolución del sistema anterior ocupa menos de 10 iteraciones en cualquiera de las dos opciones de resolución y devuelve la solución para a con la misma precisión que en un cálculo analítico. Además, se puede mostrar fácilmente que las derivadas respecto a los números de moles de los parámetros a y b se derivan analíticamente. A continuación, se dan las expresiones de estas derivadas.

Se definen las siguientes funciones:

$$B^* = \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 B(T)}{\partial n_i} \quad (\text{C.13})$$

la derivada del segundo coeficiente virial de la mezcla,

$$\Gamma^* = \frac{\partial n \Gamma}{\partial n_i} = \ln(\gamma_i^{sol.}) - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (\text{C.14})$$

donde $\gamma_i^{sol.}$ es el coeficiente de actividad que deriva del modelo de solución empleado en la ecuación de estado (NRTL en este caso),

$$\mathbb{A} = RT(\Gamma^* + \Gamma) + \frac{ac^*}{2d^2} - \ln(F_\infty) \left[\frac{ac^*}{8d^3}(3b + c) - \frac{a}{2d} \right] \quad (\text{C.15})$$

donde:

$$c^* = \frac{\partial nc}{\partial n_i} \quad (\text{C.16})$$

es la derivada respecto a n_i de la regla elegida para c . En el presente trabajo: $c^* = c_i$.

Definiendo además:

$$\mathbb{D} = \frac{a[(3c + b)(3b + c) - 12d^2]}{2d^2[(3b + c)^2 - 4d^2]} - \ln(F_\infty) \left[\frac{a(3c + b)}{8d^3} \right] \quad (\text{C.17})$$

y

$$\mathbb{E} = \frac{\ln(F_\infty)}{2d} \quad (\text{C.18})$$

las expresiones de las derivadas de a y b son finalmente:

$$a^* = \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_i} = - \frac{(B^* - RTb)\mathbb{D} + RT\mathbb{A}}{RT\mathbb{E} + \mathbb{D}} \quad (\text{C.19})$$

y

$$b^* = \frac{\partial nb}{\partial n_i} = \frac{(B^* - RTb)\mathbb{E} - \mathbb{A}}{RT\mathbb{E} + \mathbb{D}} \quad (\text{C.20})$$

Apéndice D

Resultados de las modelaciones

El presente apéndice contiene las tablas de los resultados completos de las modelaciones de los datos experimentales de ELV de Kodama et al. [29] y de Suzuki et al. [74] presentadas en la sección 2.2.2.

Las Tablas D.1 y D.2 presentan la correlación de los datos de [29] a 314.15 K mediante las EdE de Peng – Robinson y Patel – Teja respectivamente. Las Tablas D.3 y D.4 presentan las correlaciones de los datos de [74] a 333.40 K mediante las mismas ecuaciones de estado.

Tabla D.1: Resultados de los cálculos ELV con 4 datos de [29] a 314.15 K y la EdE de Peng – Robinson.

ECUACIÓN DE ESTADO: PENG - ROBINSON, datos ELV de [29].												
Isoterma = 314.15 K												
T	P _{exp.}	P _{calc.}	$\Delta P/P$	$x_{etano}^{exp.}$	$y_{etano}^{exp.}$	$y_{etano}^{calc.}$	$\Delta y/y$	$\rho_{exp.}^V$	$\rho_{calc.}^V$	$\rho_{exp.}^L$	$\rho_{calc.}^L$	$\Delta \rho/\rho$
(K)	(bar)	(bar)	%	(molar)	(molar)	(molar)	%	kg m ⁻³	kg m ⁻³	kg m ⁻³	kg m ⁻³	%
314.15	16.09	15.39	4.35	0.134	0.991	0.992	0.14	21.4	20.2	750.8	753.6	0.4
314.15	33.17	32.03	3.42	0.300	0.993	0.994	0.15	54.1	50.7	697.5	724.5	3.9
314.15	45.50	44.43	2.35	0.457	0.993	0.994	0.07	90.3	88.0	639.1	686.3	7.4
314.15	54.87	52.73	3.88	0.782	0.975	0.982	0.78	184.2	203.5	475.4	533.5	12.2
Error promedio en presión = 3.50 %												
Error promedio en y = 0.28 %												
Error promedio en ρ_L = 5.96 %												
Error promedio en ρ_V = -0.99 %												

Tabla D.2: Resultados de los cálculos ELV con 4 datos de [29] a 314.15 K y la EdE de Patel – Teja.

ECUACIÓN DE ESTADO: PATEL - TEJA, datos ELV de [29].												
Isoterma = 314.15 K												
T	P _{exp.}	P _{calc.}	$\Delta P/P$	$x_{etano}^{exp.}$	$y_{etano}^{exp.}$	$y_{etano}^{calc.}$	$\Delta y/y$	$\rho_{exp.}^V$	$\rho_{calc.}^V$	$\rho_{exp.}^L$	$\rho_{calc.}^L$	$\Delta \rho/\rho$
(K)	(bar)	(bar)	%	(molar)	(molar)	(molar)	%	kg m ⁻³	kg m ⁻³	kg m ⁻³	kg m ⁻³	%
314.15	16.09	16.09	0.02	0.134	0.991	0.993	0.23	21.4	21.2	750.8	765.6	1.9
314.15	33.17	33.18	0.03	0.300	0.993	0.995	0.18	54.1	52.7	697.5	728.2	4.3
314.15	45.50	45.49	0.01	0.457	0.993	0.994	0.07	90.3	91.0	639.1	681.9	6.7
314.15	54.87	52.43	4.44	0.782	0.975	0.982	0.67	184.2	202.8	475.4	516.1	8.5
Error promedio en presión = 1.12 %												
Error promedio en y = 0.29 %												
Error promedio en ρ_L = 5.41 %												
Error promedio en ρ_V = 1.84 %												

Tabla D.3: Resultados de los cálculos ELV con 6 datos de [74] a 333.40 K y la EdE de Peng – Robinson.

ECUACIÓN DE ESTADO: PENG - ROBINSON							
Datos ELV de [74]							
Isoterma = 333.40 K							
T	P _{exp.}	P _{calc.}	$\Delta P/P$	x _{etano} ^{exp.}	y _{etano} ^{exp.}	y _{etano} ^{calc.}	$\Delta y/y$
(K)	(bar)	(bar)	%	(molar)	(molar)	(molar)	%
333.40	13.56	11.69	13.7	0.080	0.984	0.976	0.78
333.40	28.11	24.58	12.5	0.174	0.990	0.985	0.44
333.40	42.16	37.33	11.4	0.273	0.991	0.987	0.36
333.40	50.36	44.79	11.0	0.335	0.991	0.987	0.39
333.40	59.67	54.37	8.8	0.421	0.989	0.985	0.37
333.40	67.42	62.55	7.2	0.503	0.971	0.981	1.03
Error promedio en presión = 10.82%							
Error promedio en y = 0.56%							

Tabla D.4: Resultados de los cálculos ELV con 6 datos de [74] a 333.40 K y la EdE de Patel – Teja.

ECUACIÓN DE ESTADO: PATEL - TEJA							
Datos ELV de [74]							
Isoterma = 333.40 K							
T	P _{exp.}	P _{calc.}	$\Delta P/P$	x _{etano} ^{exp.}	y _{etano} ^{exp.}	y _{etano} ^{calc.}	$\Delta y/y$
(K)	(bar)	(bar)	%	(molar)	(molar)	(molar)	%
333.40	13.56	12.18	10.1	0.080	0.984	0.979	0.53
333.40	28.11	25.52	9.2	0.174	0.990	0.987	0.33
333.40	42.16	38.54	8.5	0.273	0.991	0.988	0.31
333.40	50.36	46.05	8.5	0.335	0.991	0.987	0.36
333.40	59.67	55.54	6.9	0.421	0.989	0.985	0.38
333.40	67.42	63.48	5.8	0.503	0.971	0.980	0.94
Error promedio en presión = 8.21%							
Error promedio en y = 0.47%							

Apéndice E

Datos en la Saturación y Topología de las Transiciones

Los resultados de las 120 correlaciones, de p_1 , p_2 y \hat{p} , alrededor de los 40 puntos de saturación determinados en este trabajo se presentan en las Tablas E.1 y E.2. En la Tabla E.1, cuando $NP/P < (NP/P_1 + NP/P_2)$, es que se redujo el intervalo de ajuste de la ultima correlación ($\hat{p}(\tau)$). Esa reducción del numero de datos involucrados fue para restaurar localmente la sensibilidad del ajuste de la ecuación \hat{p} al parámetro τ_{PQ}^* . Prácticamente esto corresponde a un mejor acercamiento del punto de quiebre utilizando valores experimentales mas cercanas a τ_{PQ}^* para $\tau_{In,min.}$ y $\tau_{H,min.}$.

En la gráficas que se presentan alrededor de los puntos de quiebre en las Figura desde E.1 hasta E.20, se muestran los datos experimentales obtenidos en condiciones de flujo continuo, el punto de quiebre a las coordenadas $P_{sat.}$ y $\tau_{sat.}$, así como la correlación general $\hat{p}(\tau)$ nombrada $C_{gen.}$ en las leyendas de las figuras. En varias figuras, la correlación general presenta un comportamiento cuadrático que se aleja sensiblemente del comportamiento experimental. Esto se debe a que, en estos casos, solo una cantidad limitada de datos cerca del punto de quiebre han sido tomados en cuenta en la correlación (ver Tabla E.1) del lado de la fase no homogénea. Los datos seleccionados en esta fase son siempre ubicados inmediatamente a la izquierda del punto de quiebre y se seleccionaron únicamente los que presentan un comportamiento regular. Su comportamiento local no es forzosamente el comportamiento aparente que presenta el conjunto completo de datos obtenidos en esta región lo que explica porque, frecuentemente, la correlación diverge a partir de alguna distancia a la izquierda del punto de quiebre.

Tabla E.1: Resultados de los ajustes de $p_1(\tau)$, $p_2(\tau)$ y $\hat{p}(\tau)$. NP/P_i: Numero de puntos utilizados en la correlación, DESVEST: Desviación estándar de los residuos (absolutos en bar).

T	x_{etano}	Correlación		Correlación		Correlación	
		NP/P ₁	P ₁	NP/P ₂	P ₂	NP/P	P
			DESVEST		DESVEST		DESVEST
(K)	(molar)		(bar)		(bar)		(bar)
313.001	0.7187	188	0.006	15	0.001	203	0.005
314.157	0.7187	206	0.006	33	0.001	239	0.006
315.006	0.7187	379	0.006	19	0.001	398	0.006
317.000	0.7187	360	0.008	28	0.003	388	0.008
320.004	0.7187	126	0.008	25	0.003	151	0.008
312.004	0.7607	168	0.004	5	0.000	173	0.004
313.010	0.7767	139	0.002	16	0.001	155	0.002
313.504	0.7607	131	0.005	7	0.001	138	0.005
314.184	0.7767	208	0.005	19	0.001	227	0.005
314.555	0.7607	236	0.010	6	0.000	242	0.010
315.004	0.7767	225	0.007	18	0.002	243	0.007
317.002	0.7607	210	0.003	11	0.000	221	0.003
319.998	0.7607	74	0.006	6	0.000	80	0.006
313.004	0.7910	141	0.003	6	0.002	147	0.003
314.155	0.8303	91	0.004	10	0.004	101	0.004
315.003	0.8303	266	0.017	44	0.002	310	0.016
317.002	0.8303	429	0.013	24	0.002	453	0.013
320.007	0.8303	144	0.009	8	0.003	152	0.009
313.509	0.8547	139	0.008	14	0.002	153	0.008
314.152	0.8547	598	0.003	48	0.002	646	0.003
315.005	0.8547	251	0.003	41	0.002	292	0.003
317.006	0.8547	478	0.003	51	0.001	529	0.003
320.005	0.8547	1469	0.004	70	0.002	998	0.003
313.001	0.8741	708	0.005	112	0.002	146	0.003
314.150	0.8741	885	0.006	68	0.002	83	0.004
314.997	0.8741	961	0.005	151	0.007	204	0.007
316.998	0.8741	726	0.004	71	0.002	119	0.003
319.998	0.8741	900	0.005	95	0.003	194	0.005
313.012	0.9054	292	0.002	42	0.001	334	0.001
314.158	0.9054	447	0.002	146	0.001	593	0.002
314.506	0.9054	642	0.003	126	0.001	766	0.003
315.001	0.9054	696	0.004	65	0.001	761	0.004
315.503	0.9054	2024	0.004	64	0.001	2087	0.003
317.001	0.9054	977	0.004	53	0.001	1030	0.003
319.996	0.9054	1509	0.006	148	0.002	1657	0.006
312.988	0.9356	137	0.002	1611	0.013	30	0.003
314.148	0.9356	198	0.002	62	0.003	42	0.002
315.499	0.9356	365	0.002	209	0.004	57	0.002
317.005	0.9356	123	0.002	243	0.007	24	0.001
320.002	0.9356	111	0.003	479	0.022	14	0.001
		Promedio	0.005		0.002		0.005
		Max	0.017		0.013		0.016
		Min	0.002		0.000		0.001

Nota: DESVEST = $\sum(R - \bar{R})^2 / (NP - 1)$, donde \bar{R} es el promedio de los residuos $R = p - p_{exp}$: $\bar{R} = \sum R / NP$. Para todas las correlaciones de la tabla, \bar{R} es del orden de $10^{-5} - 10^{-4}$ bar.

Tabla E.2: Resultados de los ajustes de $p_1(\tau)$, $p_2(\tau)$ y $\hat{p}(\tau)$. Parámetros obtenidos de los ajustes locales. (Continua).

			Parámetros de P_1				Parámetros de P_2	
T	x_{etano}	τ_{PQ}^*	a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2
(K)	(Molar)	(ms)	(bar ms ⁻¹)	(bar ms ⁻²)	(bar ms ⁻³)	(bar ms ⁻⁴)	(bar ms ⁻¹)	(bar ms ⁻²)
313.001	0.7187	4.028310	6055.22	8.0659E+06	Nc ⁽¹⁾	Nc	137.75	4.4030E+05
314.157	0.7187	4.028070	5254.17	1.2337E+06	Nc	Nc	-86.83	1.2011E+06
315.006	0.7187	4.028350	5509.35	2.0907E+06	Nc	Nc	28.72	1.3183E+06
317.000	0.7187	4.028850	5502.43	2.3399E+06	Nc	Nc	-15.35	1.0327E+06
320.004	0.7187	4.029690	5472.91	1.0221E+07	Nc	Nc	-72.22	1.6951E+06
312.004	0.7607	4.021890	4209.26	1.9134E+06	Nc	Nc	213.96	6.5874E+05
313.010	0.7767	4.020080	2606.25	2.8555E+06	Nc	Nc	65.37	1.0030E+06
313.504	0.7607	4.022280	4037.70	1.4839E+06	Nc	Nc	-23.08	2.0032E+06
314.184	0.7767	4.020410	2806.84	3.0588E+06	Nc	Nc	52.87	2.4352E+05
314.555	0.7607	4.022570	4675.59	1.4206E+06	Nc	Nc	Nc	Nc
315.004	0.7767	4.020520	4307.81	2.5396E+06	1.8006E+09	1.3360E+12	-65.34	6.6360E+05
317.002	0.7607	4.023440	3315.44	8.2147E+06	Nc	Nc	75.46	5.1202E+06
319.998	0.7607	4.023850	3665.36	1.3415E+06	Nc	Nc	-0.43	1.7542E+06
313.004	0.7910	4.015720	2557.66	3.2707E+05	-1.0154E+09	Nc	42.68	2.4911E+05
314.155	0.8303	4.012380	2463.84	4.7007E+05	-2.4100E+08	Nc	68.78	2.6594E+05
315.003	0.8303	4.012620	2393.55	2.5187E+05	-6.3675E+08	Nc	72.32	2.6816E+04
317.002	0.8303	4.013120	3195.08	9.4798E+05	4.7961E+08	2.0623E+11	85.30	1.1057E+05
320.007	0.8303	4.013800	3470.73	7.6377E+05	1.9538E+08	6.6638E+10	116.92	1.0903E+05
313.509	0.8547	4.009200	2785.63	6.5298E+05	3.8634E+07	Nc	248.89	3.9376E+05
314.152	0.8547	4.009400	2433.15	-4.7381E+04	-6.5669E+08	Nc	616.45	Nc
315.005	0.8547	4.009630	2488.18	3.0291E+05	-3.9462E+08	Nc	399.36	1.7696E+06
317.006	0.8547	4.010220	2339.32	1.2546E+05	-7.5897E+08	Nc	407.26	2.4825E+06
320.005	0.8547	4.010940	2836.34	4.2422E+05	-1.2608E+08	-4.1136E+10	609.36	4.2241E+05
313.001	0.8741	4.006080	1744.45	1.1855E+06	-1.4050E+09	7.4457E+11	221.61	1.3488E+06
314.150	0.8741	4.006220	1822.50	5.4183E+05	-2.9842E+08	1.3710E+11	326.20	6.1561E+05
314.997	0.8741	4.006440	1888.16	3.1307E+05	6.7989E+06	Nc	474.33	9.4623E+05
316.998	0.8741	4.006810	1850.71	4.4572E+05	-3.4997E+08	2.2509E+11	484.32	1.9283E+06
319.998	0.8741	4.007400	1696.21	6.0061E+05	-2.6925E+07	-1.4961E+11	139.67	1.0976E+06

Tabla E.2: Resultados de los ajustes de $p_1(\tau)$, $p_2(\tau)$ y $\hat{p}(\tau)$. Parámetros obtenidos de los ajustes locales, (Fin).

			Parámetros de P_1				Parámetros de P_2	
T	x_{etano}	τ_{PQ}^*	a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2
(K)	(Molar)	(ms)	(bar ms ⁻¹)	(bar ms ⁻²)	(bar ms ⁻³)	(bar ms ⁻⁴)	(bar ms ⁻¹)	(bar ms ⁻²)
313.012	0.9054	3.999480	1413.76	4.3525E+05	3.8098E+08	2.3590E+11	225.83	5.1696E+05
314.158	0.9054	3.999760	1506.97	2.7949E+05	1.2972E+08	9.4608E+10	182.95	4.3236E+05
314.506	0.9054	3.999950	1640.50	4.2856E+05	4.7541E+08	2.6732E+11	563.03	4.6132E+05
315.001	0.9054	4.000200	1831.94	5.8893E+05	3.7221E+08	1.0686E+11	371.04	1.4633E+06
315.503	0.9054	4.000430	1906.73	3.1753E+05	1.6228E+08	1.1618E+11	652.84	Nc
317.001	0.9054	4.000960	1898.53	3.5935E+05	3.1909E+08	1.5155E+11	691.09	-6.6259E+05
319.996	0.9054	4.001550	2208.23	2.1628E+05	5.2297E+07	1.5164E+10	859.39	1.6584E+04
312.988	0.9356	3.993610	373.41	4.7773E+05	Nc	Nc	373.41	Nc
314.148	0.9356	3.993830	382.54	6.7523E+05	Nc	Nc	382.54	Nc
315.499	0.9356	3.994280	543.39	3.8613E+05	Nc	Nc	330.66	3.5384E+04
317.005	0.9356	3.993200	353.29	1.8728E+05	Nc	Nc	353.29	Nc
320.002	0.9356	3.993630	369.05	2.5230E+05	Nc	Nc	369.05	Nc

(¹): Nc = No calculado; el parámetro no ha sido necesario o no mejora el ajuste de las curvas.

Gráficas P- τ alrededor de los puntos de quiebre.

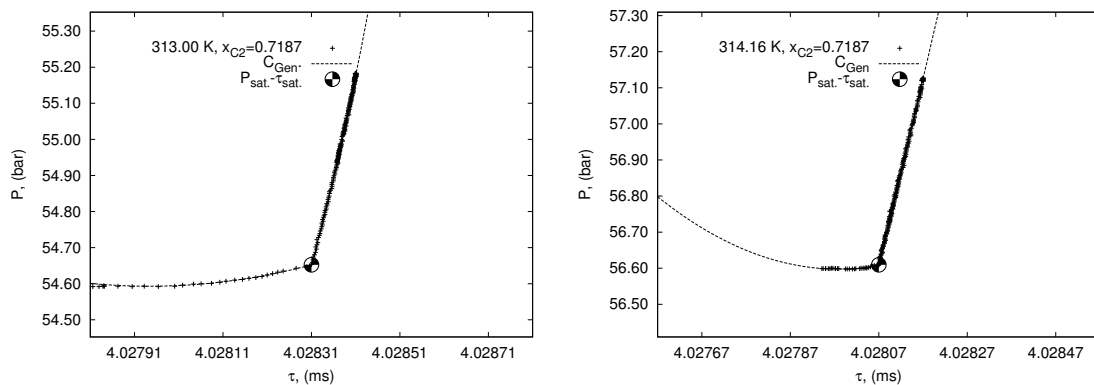


Figura E.1: Transición $L_P - G$ a 313.00 K y 314.16 K, $x_{etano} = 0.7188$

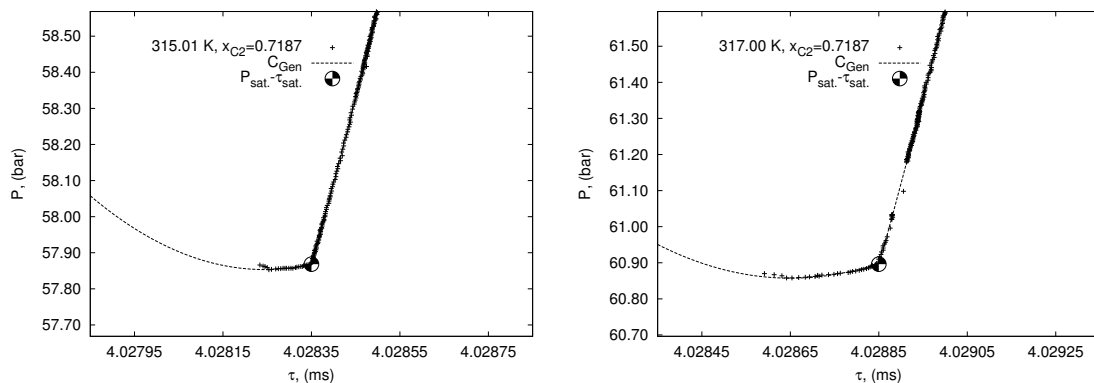


Figura E.2: Transición $L_P - G$ a 315.01 K y 317.00 K, $x_{etano} = 0.7188$

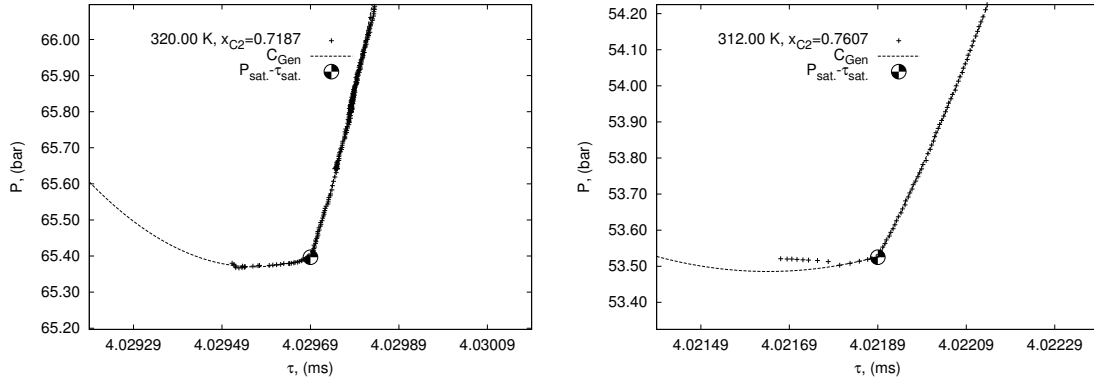


Figura E.3: Transición $L_P - G$ a 320.00 K, $x_{etano} = 0.7188$ y 312.00 K, $x_{etano} = 0.7607$

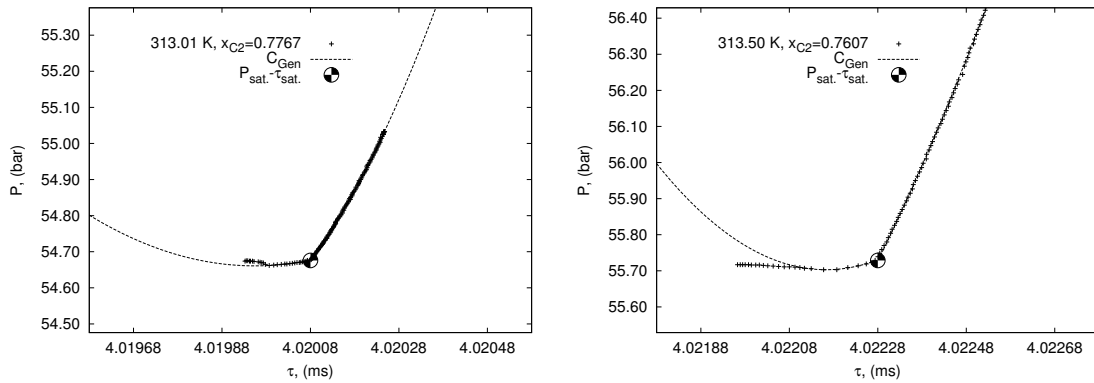


Figura E.4: Transición $L_P - G$ a 313.01 K, $x_{etano} = 0.7767$ y 313.50 K, $x_{etano} = 0.7607$

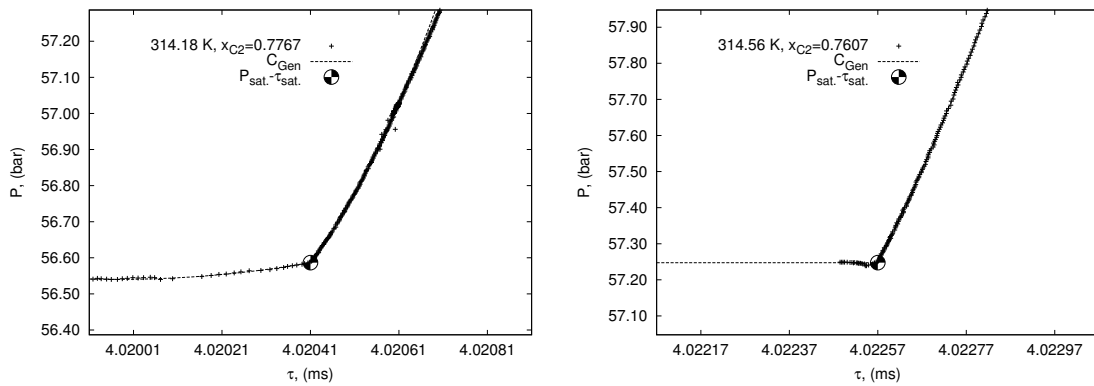


Figura E.5: Transición $L_P - G$ a 314.18 K, $x_{etano} = 0.7767$ y 314.56 K, $x_{etano} = 0.7607$

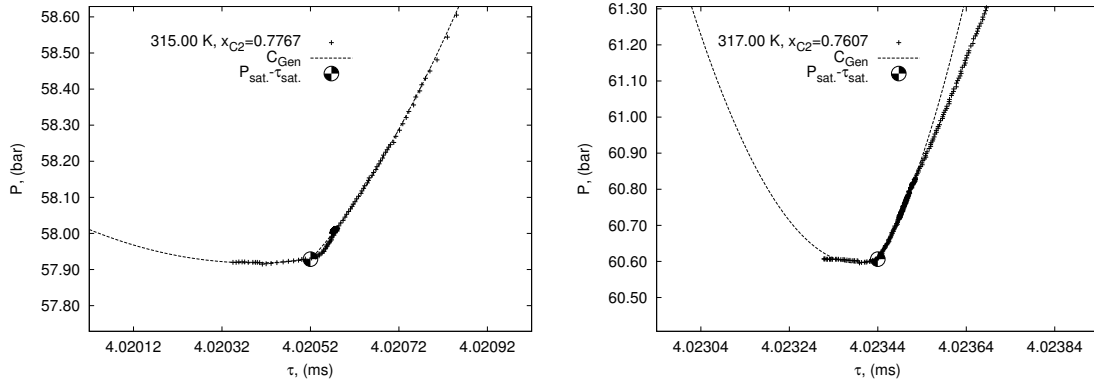


Figura E.6: Transición $L_P - G$ a 315.00 K, $x_{etano} = 0.7767$ y 317.00 K, $x_{etano} = 0.7607$

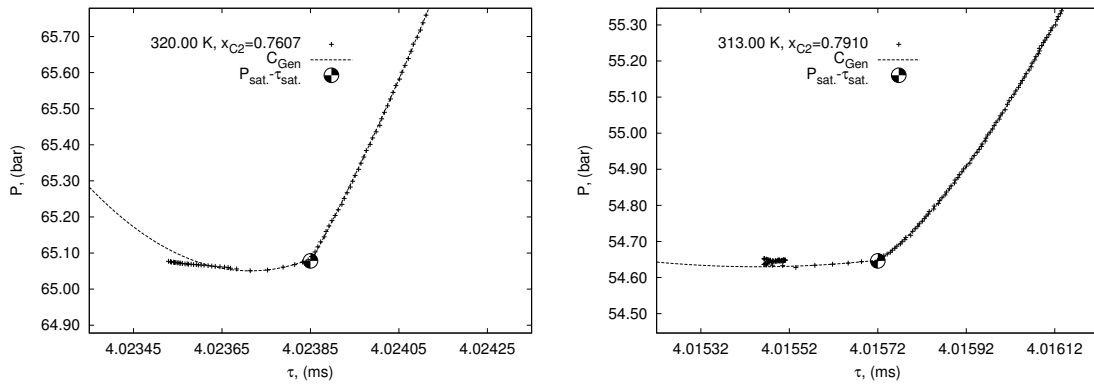


Figura E.7: Transición $L_P - G$ a 320.00 K, $x_{etano} = 0.7607$ y $L_P - L_L$ a 313.00 K, $x_{etano} = 0.7910$

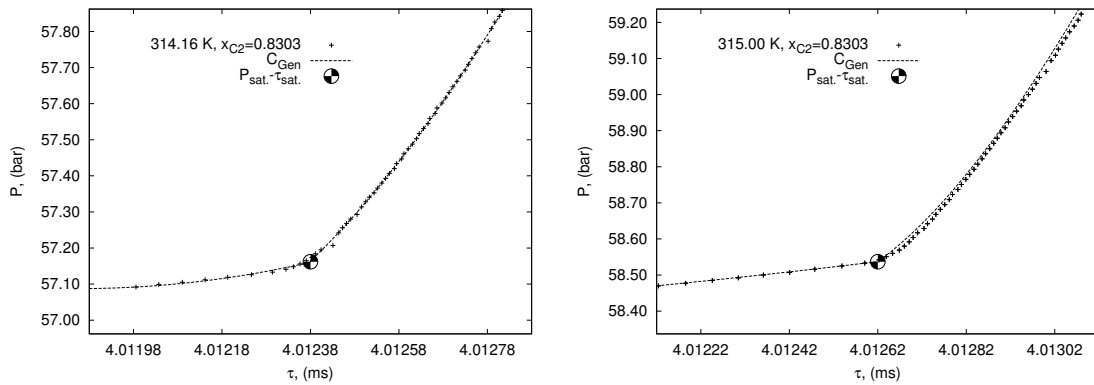


Figura E.8: Transición $L_P - L_L$ a 314.16 K y 315.00 K, $x_{etano} = 0.8303$

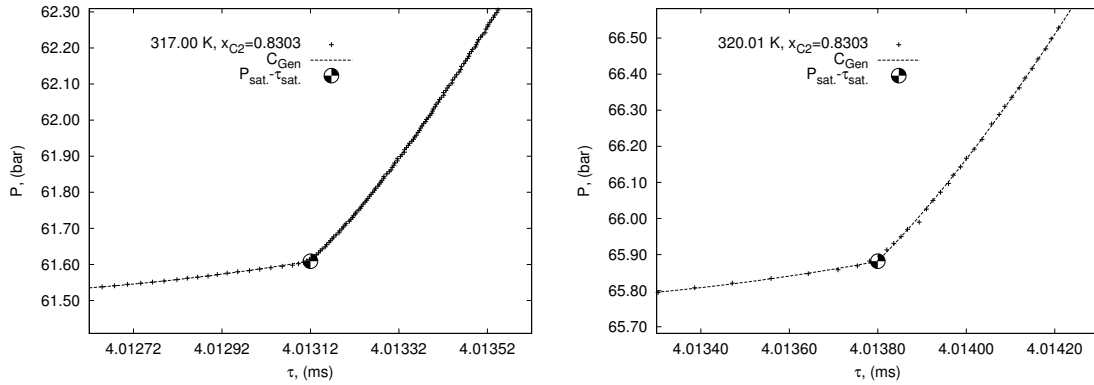


Figura E.9: Transición $L_P - G$ a 317.00 K y 320.01 K, $x_{etano} = 0.8303$

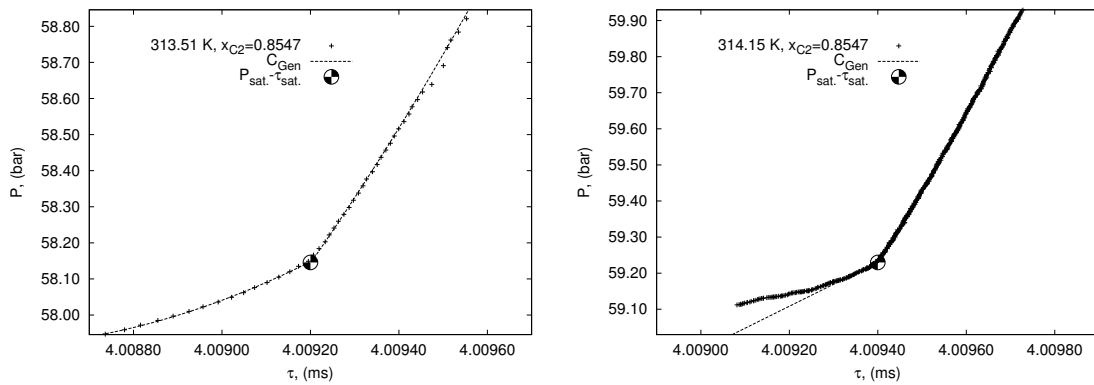


Figura E.10: Transición $L_P - L_L$ a 313.51 K y 314.15 K, $x_{etano} = 0.8547$

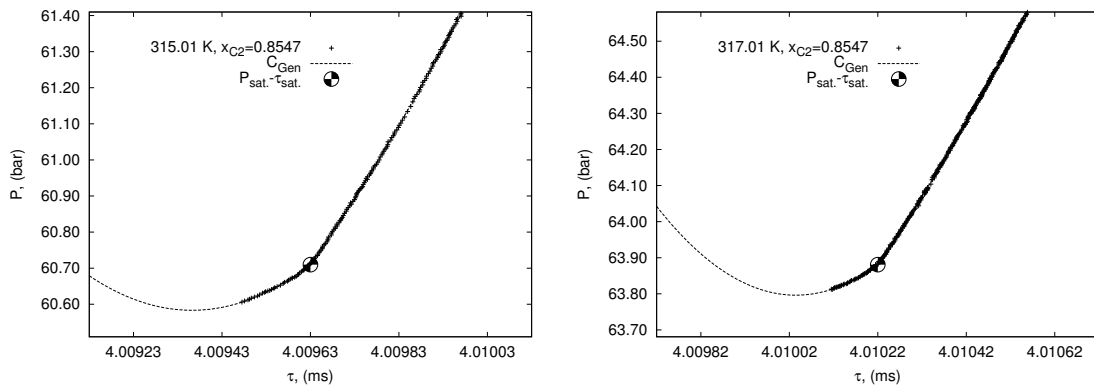


Figura E.11: Transición $L_P - L_L$ a 315.01 K y $L_P - G$ a 317.01 K, $x_{etano} = 0.8547$

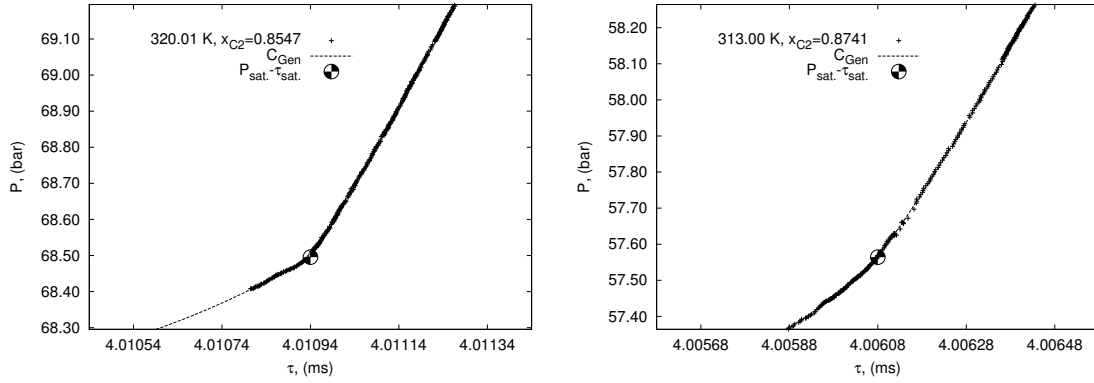


Figura E.12: Transición $L_P - G$ a 320.01 K, $x_{etano} = 0.8547$ y $L_L - L_P$ a 313.00 K, $x_{etano} = 0.8741$

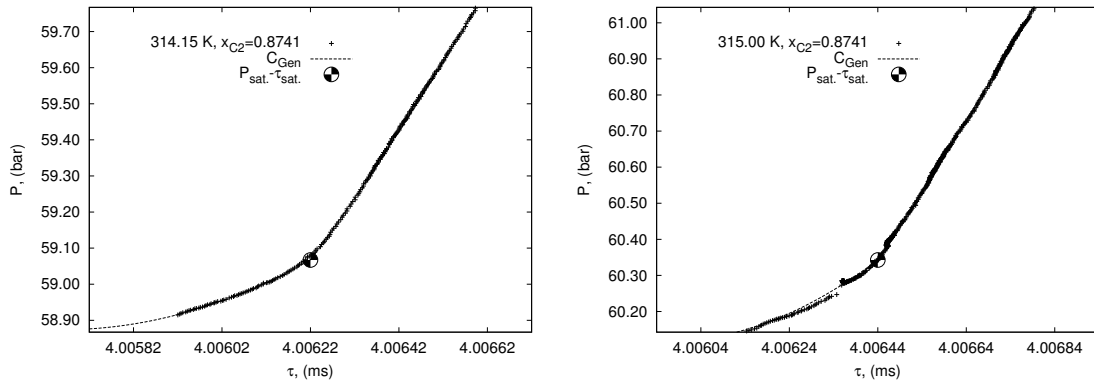


Figura E.13: Transición $L_L - L_P$ a 314.15 K y 315.00 K, $x_{etano} = 0.8741$

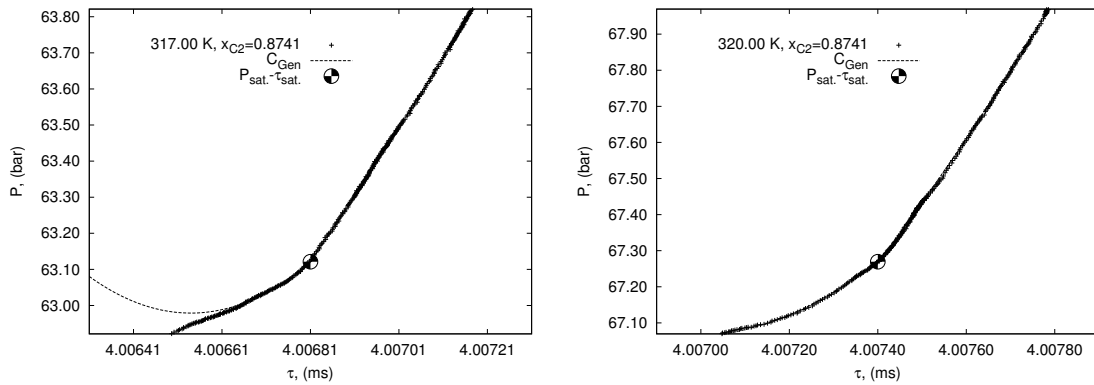


Figura E.14: Transición $L_L - G$ a 317.00 K y 320.00 K, $x_{etano} = 0.8741$

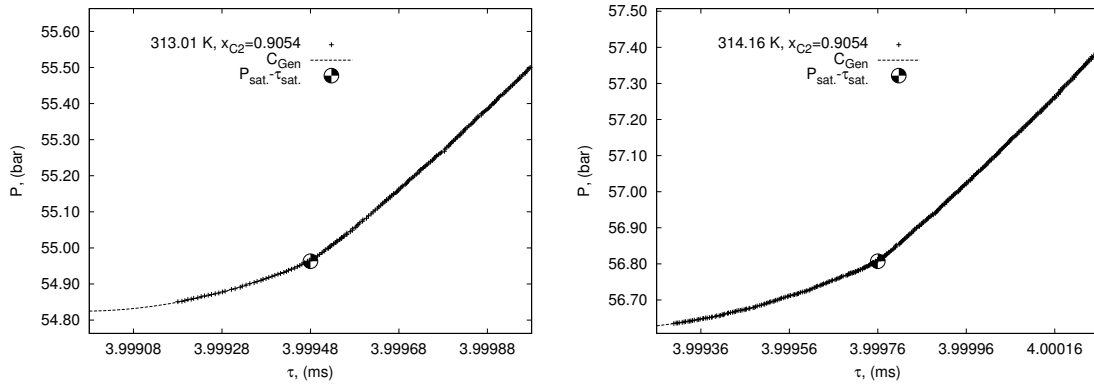


Figura E.15: Transición $L_L - L_P$ a 313.01 K y 314.16 K, $x_{etano} = 0.9054$

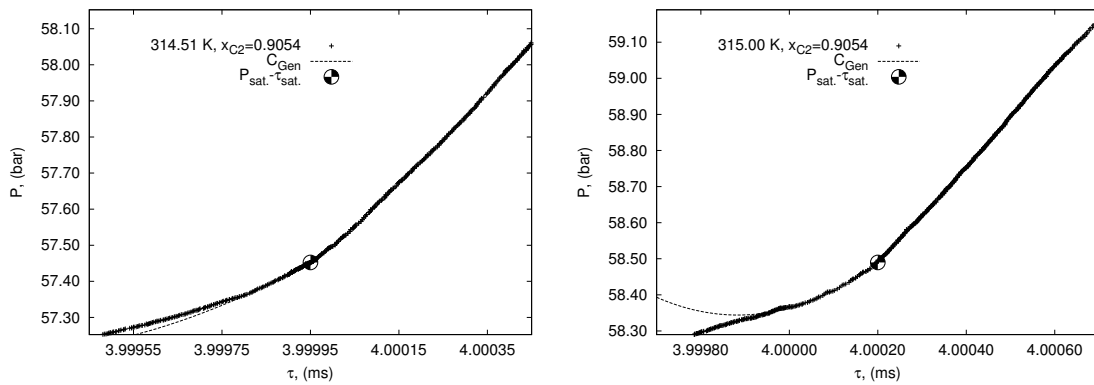


Figura E.16: Transición $L_P - G$ a 314.51 K y 315.00 K, $x_{etano} = 0.9054$

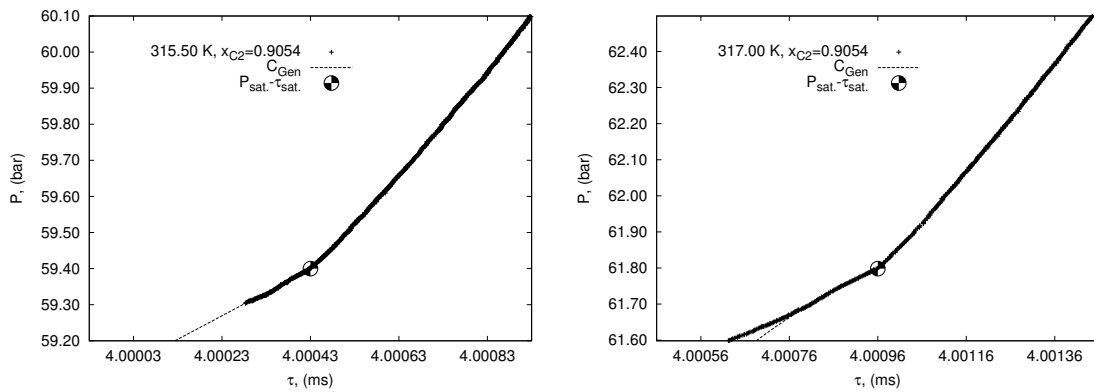


Figura E.17: Transición $L_P - G$ a 315.50 K y 317.00 K, $x_{etano} = 0.9054$

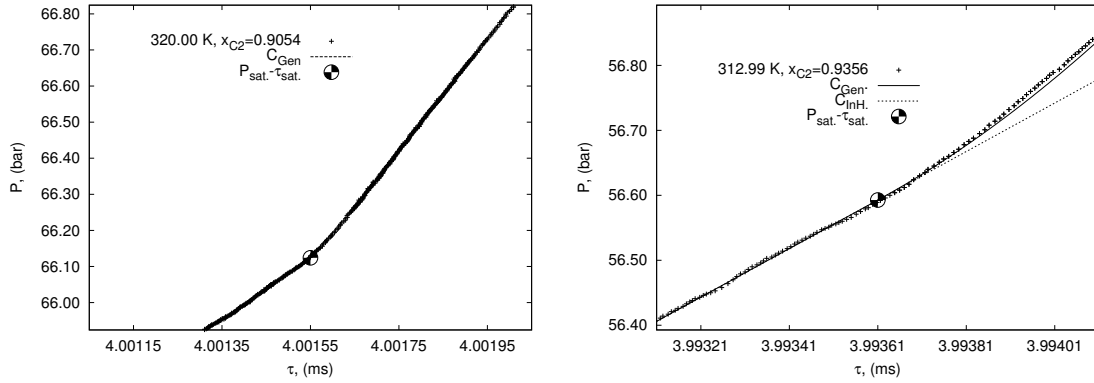


Figura E.18: Transición $L_P - G$ a 320.00 K, $x_{etano} = 0.9054$ y 312.99 K, $x_{etano} = 0.9356$

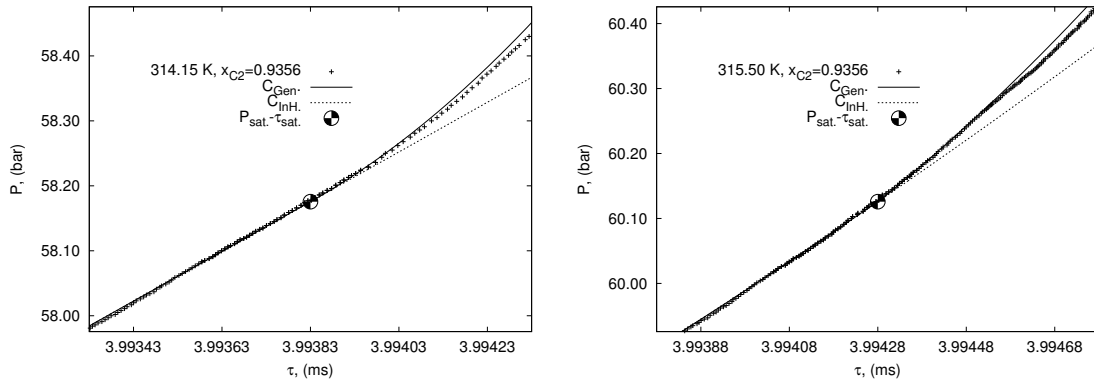


Figura E.19: Transición $L_P - G$ a 314.15 K y 315.50 K, $x_{etano} = 0.9356$

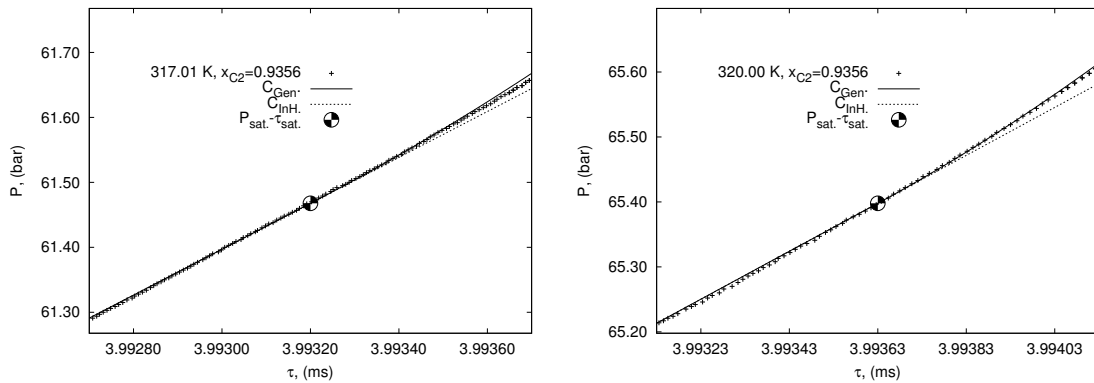


Figura E.20: Transición $L_P - G$ a 317.01 K y 320.00 K, $x_{etano} = 0.9356$

Apéndice F

Etano + 1-propanol: P, ρ , T a x_{etano} Constante

Se presentan aquí las gráficas de los datos experimentales obtenidos para el sistema etano + 1-propanol en el plano P - ρ a composición constante de la mezcla. Las gráficas muestran todo el intervalo de presión, desde los puntos de saturación hasta aproximadamente 400 bar (figuras a la izquierda), y un acercamiento, a cada composición, en la región de las transiciones de fases (figuras a la derecha).

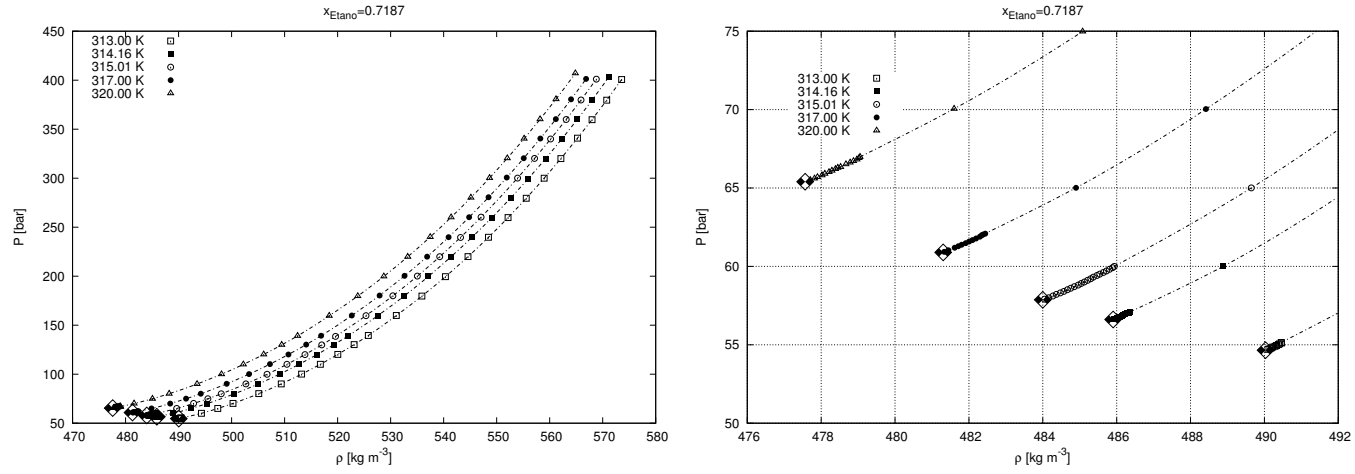


Figura F.1: Isotermas y región de transición de fases a $x_{\text{etano}} = 0.7187$

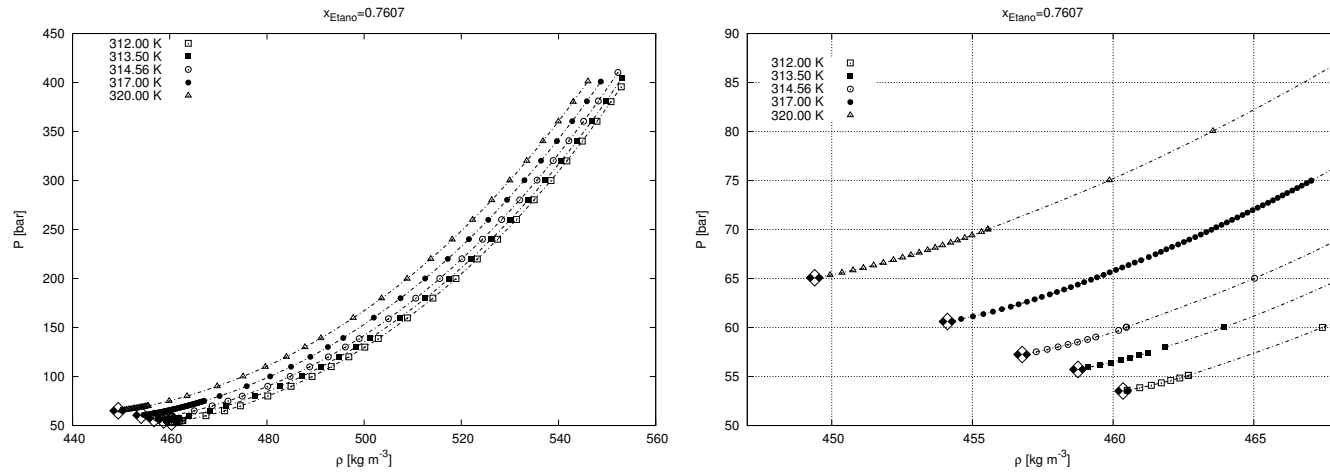


Figura F.2: Isotermas y región de transición de fases a $x_{\text{etano}} = 0.7607$

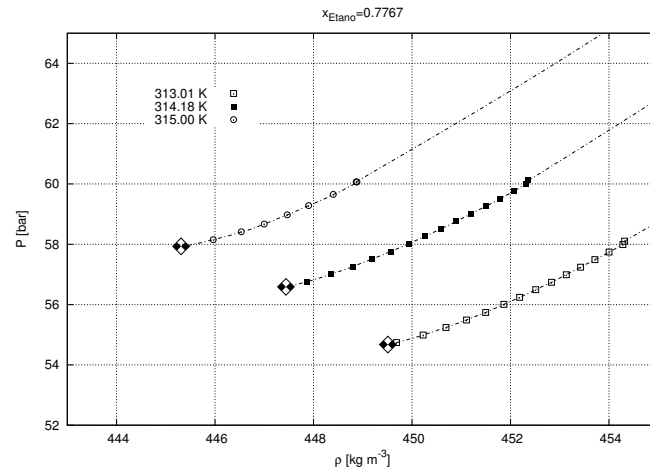
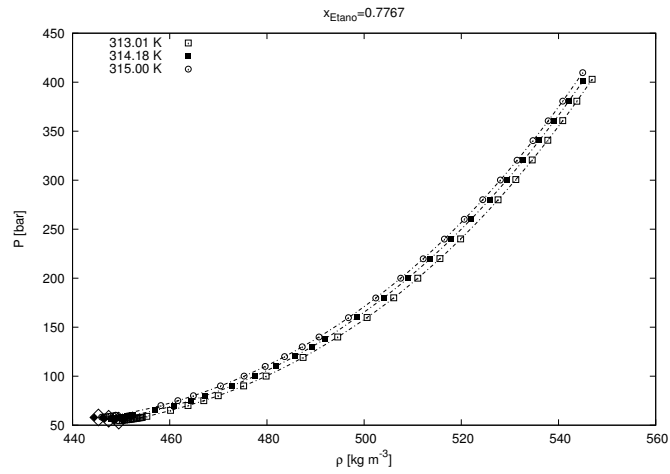


Figura F.3: Isotermas y región de transición de fases a $x_{\text{etano}} = 0.7767$

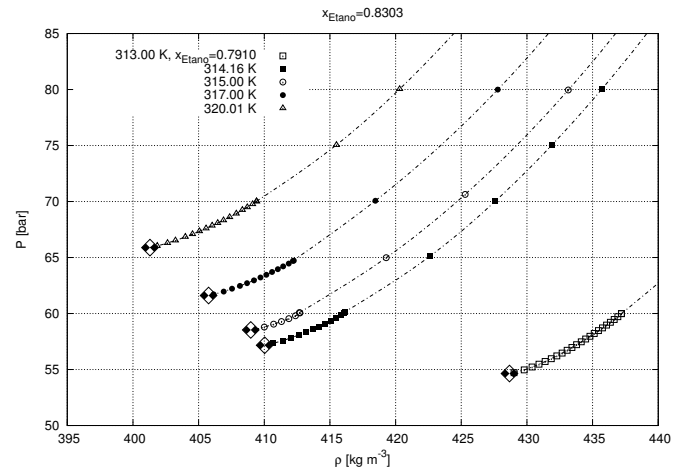
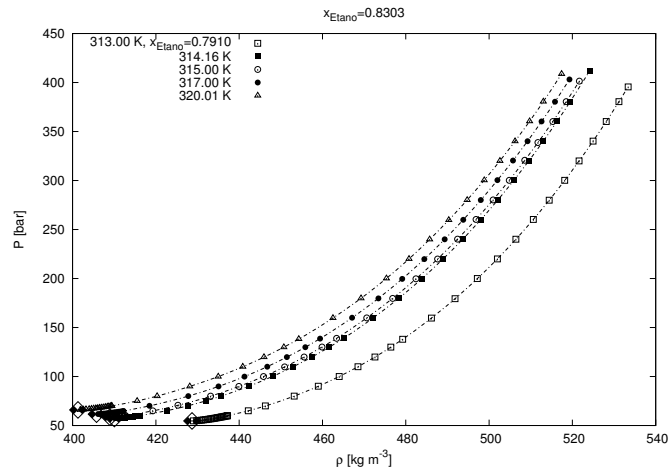


Figura F.4: Isotermas y región de transición de fases a $x_{\text{etano}} = 0.8303$

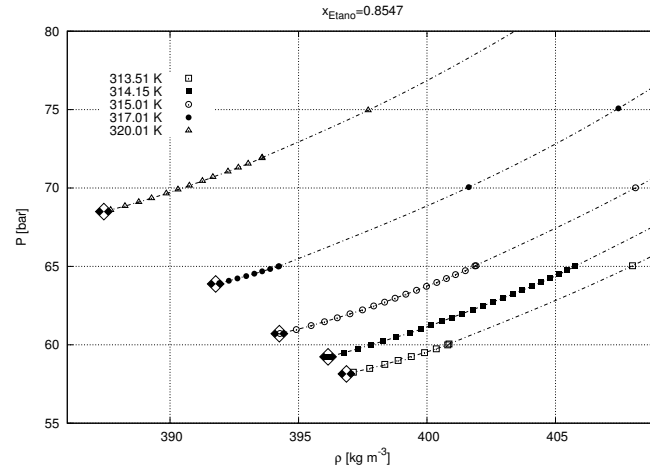
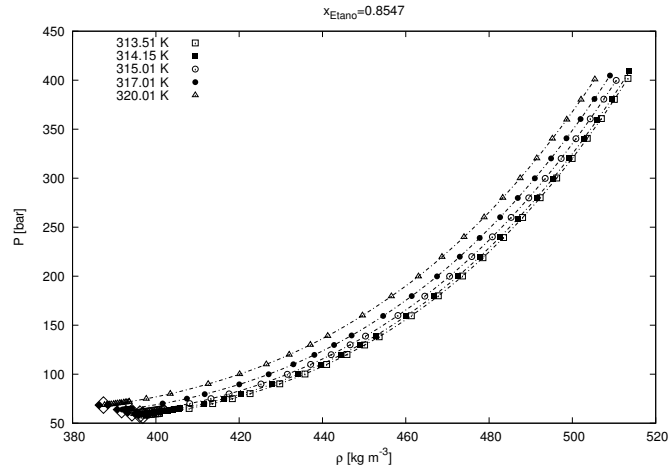


Figura F.5: Isotermas y región de transición de fases a $x_{\text{etano}} = 0.8547$

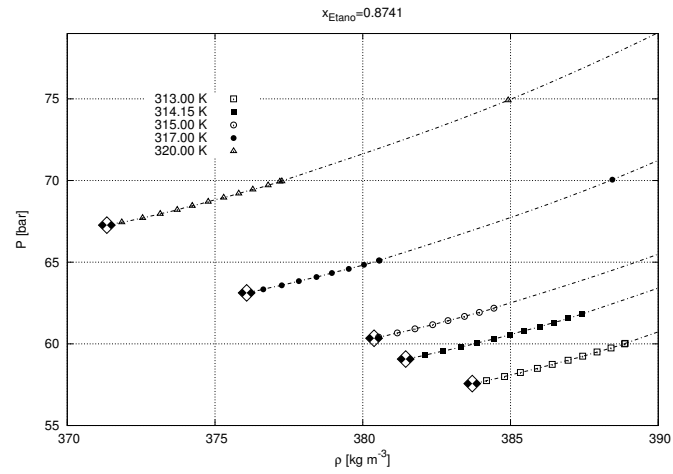
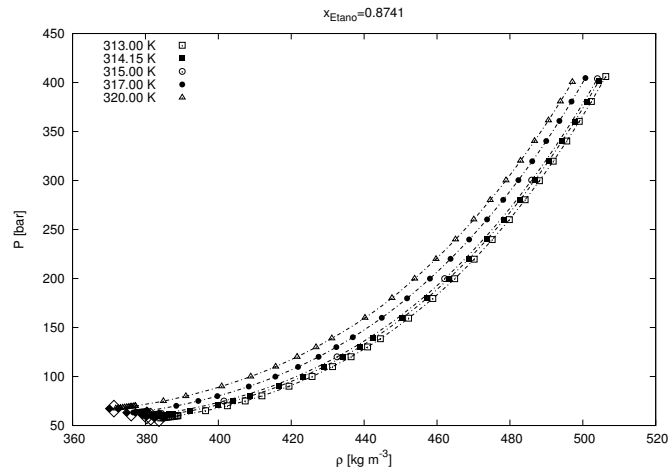


Figura F.6: Isotermas y región de transición de fases a $x_{\text{etano}} = 0.8741$

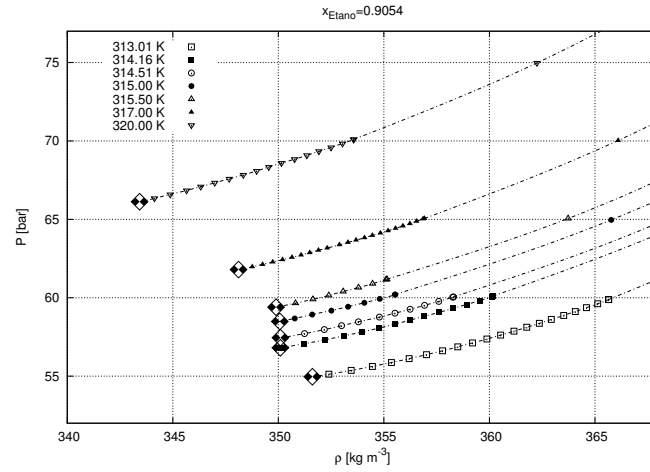
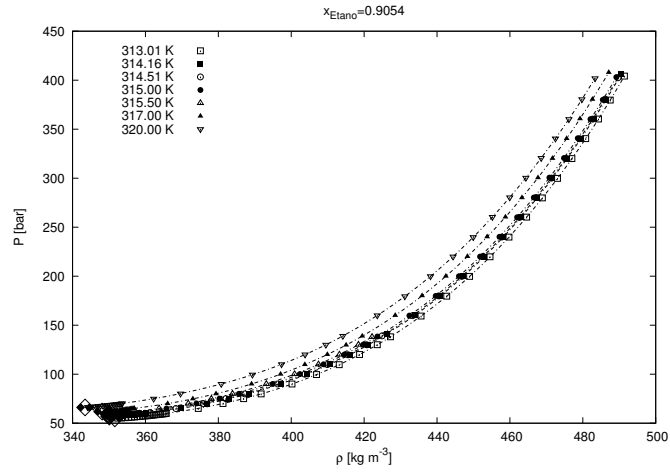


Figura F.7: Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano} = 0.9054$

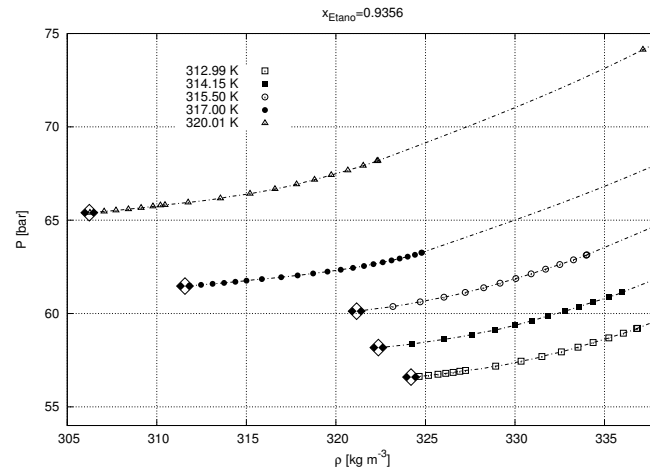
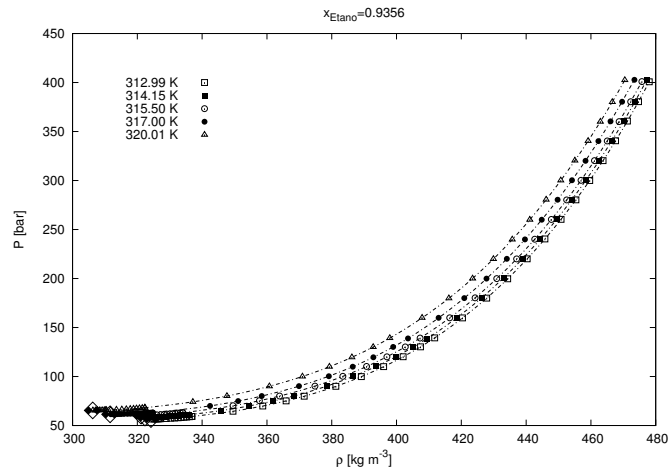


Figura F.8: Isotermas y región de transición de fases a $x_{etano} = 0.9356$

Apéndice G

Etano + 1-propanol: P , ρ , x_{etano} a T Constante

Las temperaturas indicadas en los pies de figuras son nominales. Corresponden al promedio de las temperaturas de todas las isothermas presentadas. En los títulos de las figuras se indica de cuanto fluctúa la temperatura alrededor del promedio para todas las isothermas. Por ejemplo: $313.00\text{ K} \pm 0.02\text{ K}$ significa que el promedio de temperatura en la gráfica es de 313.00 K con un intervalo de variación de $\pm 0.02\text{ K}$.

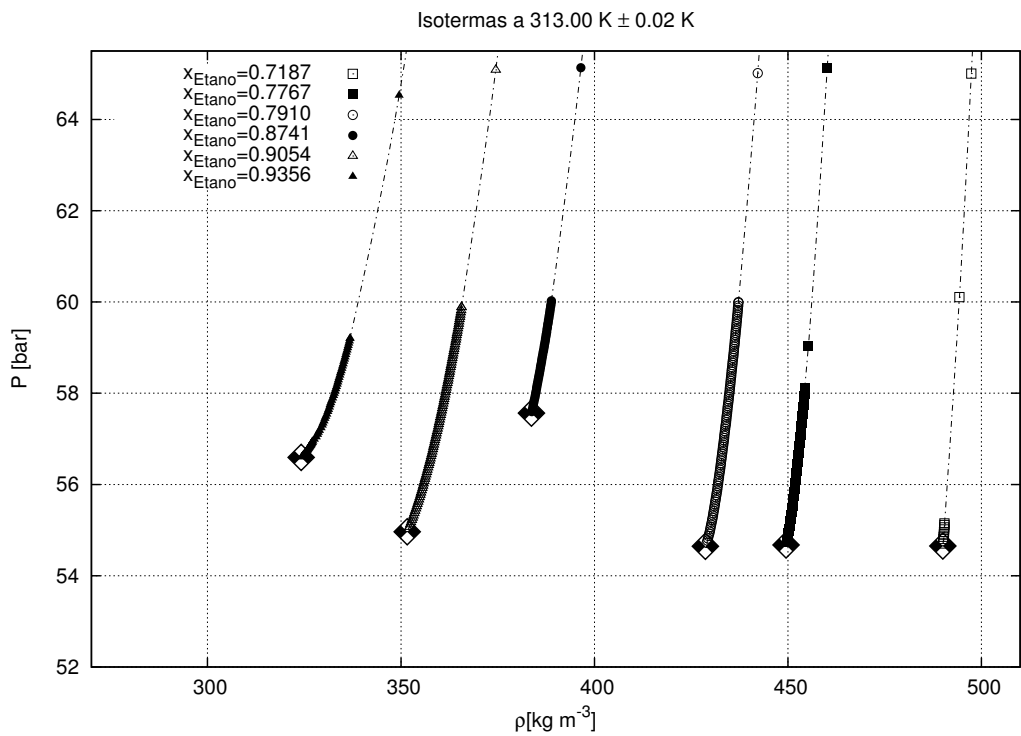
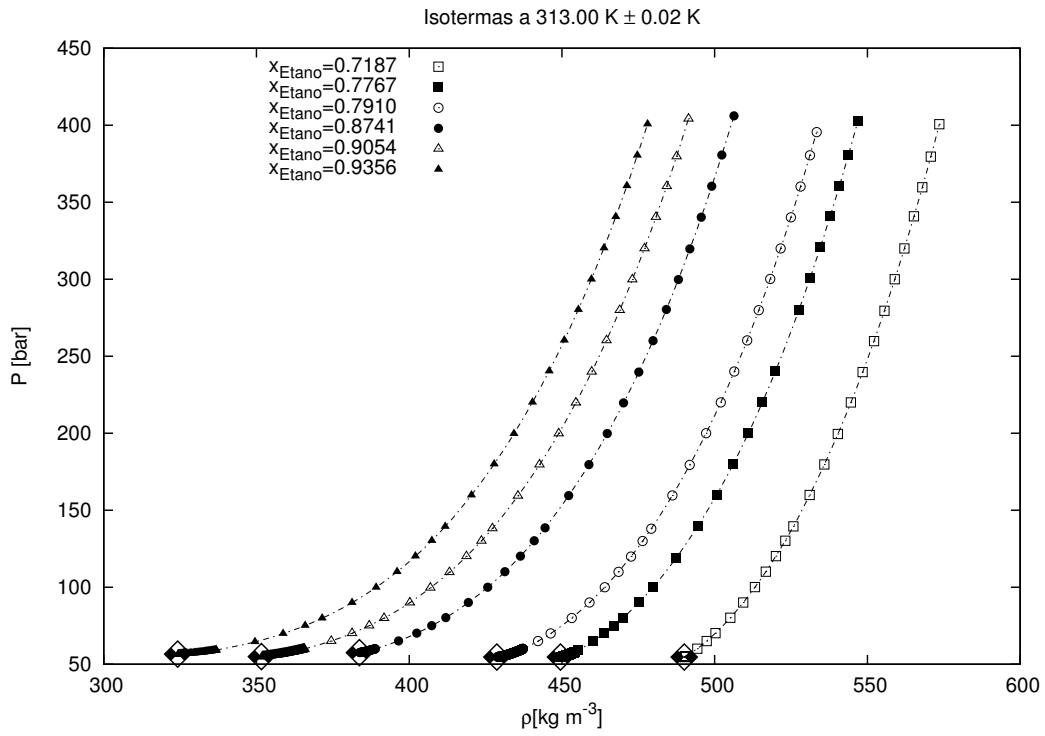


Figura G.1: Isotermas y región de transición de fases a 313.00 K

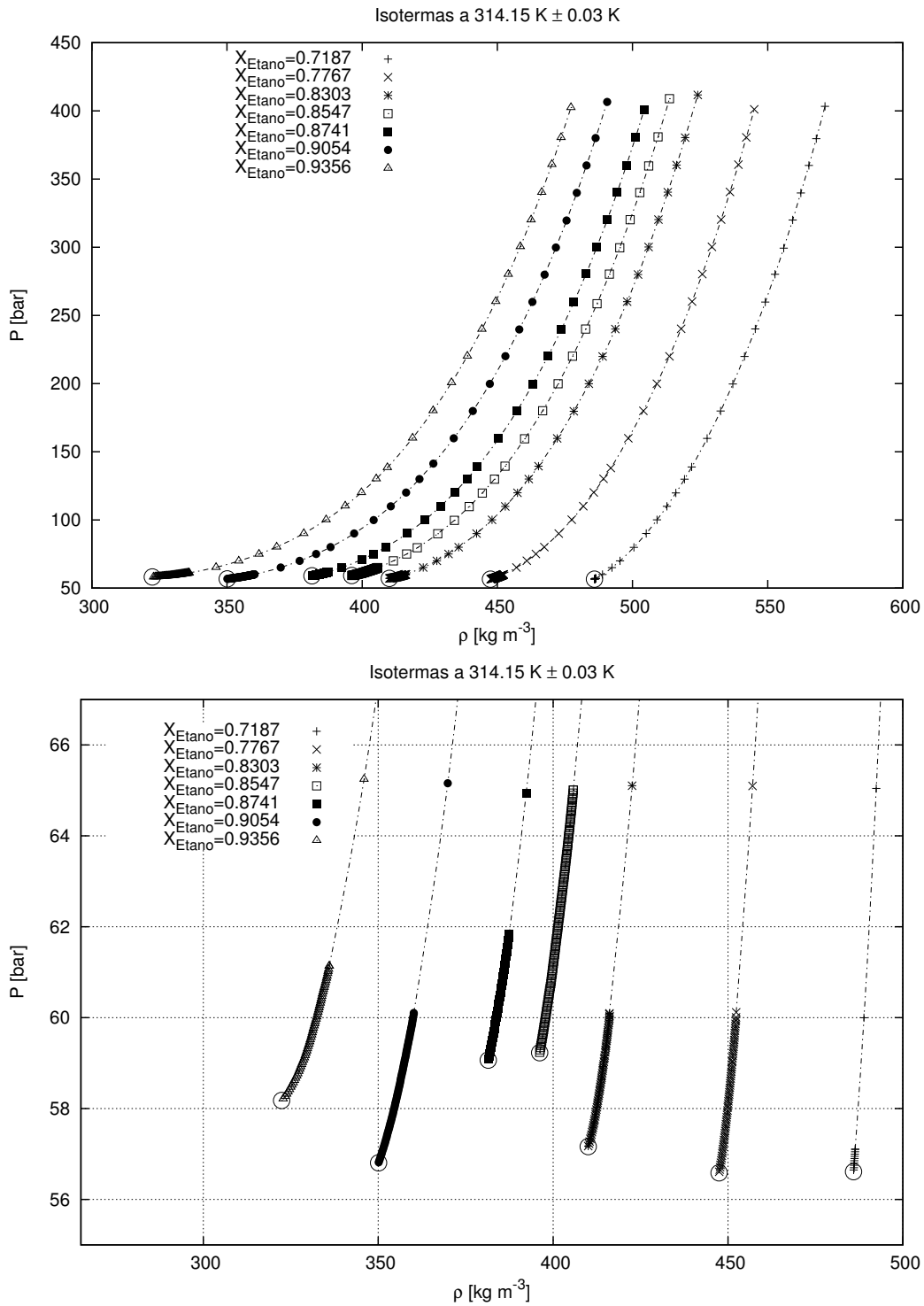


Figura G.2: Isotermas y región de transición de fases a 314.15 K

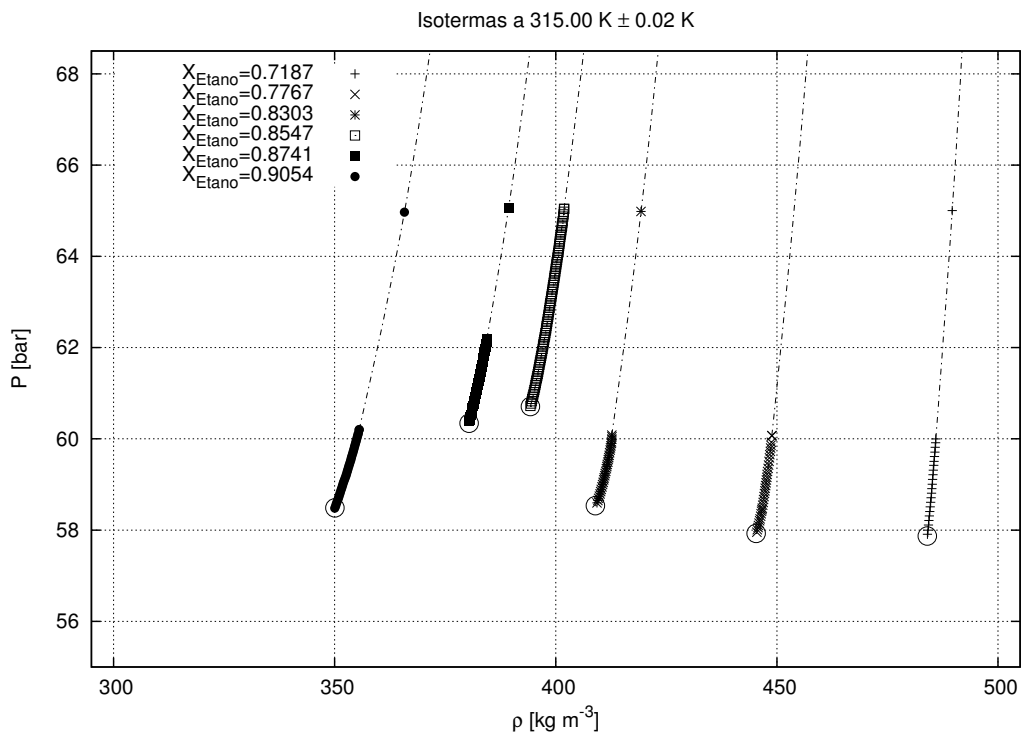
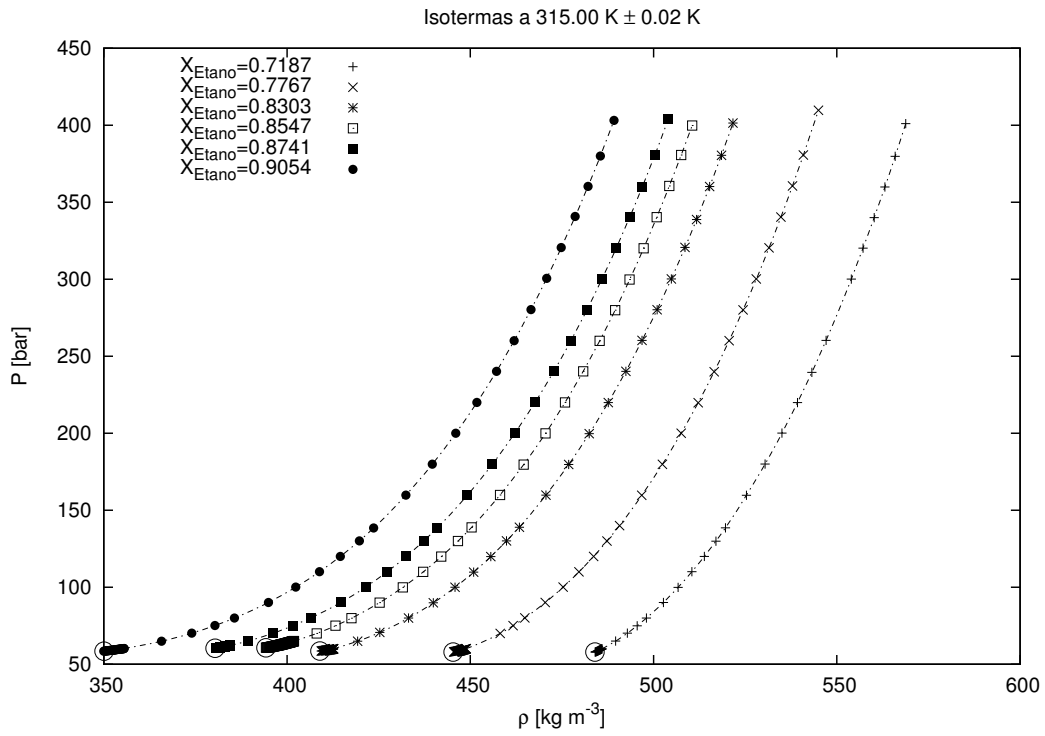


Figura G.3: Isotermas y región de transición de fases a 315.00 K

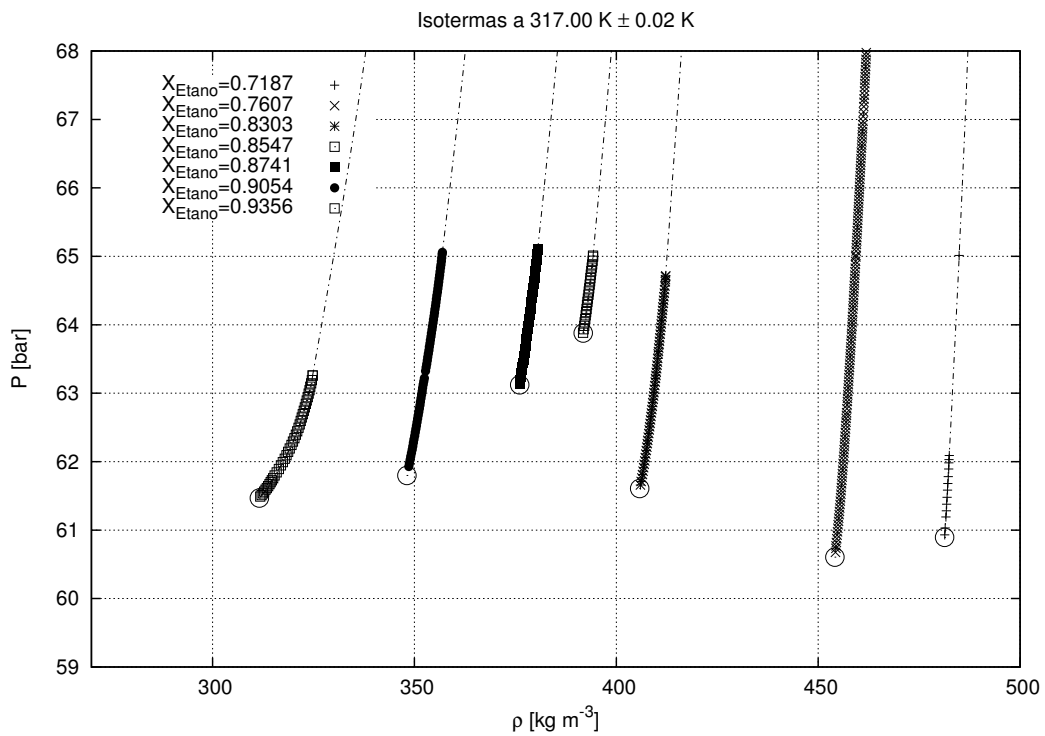
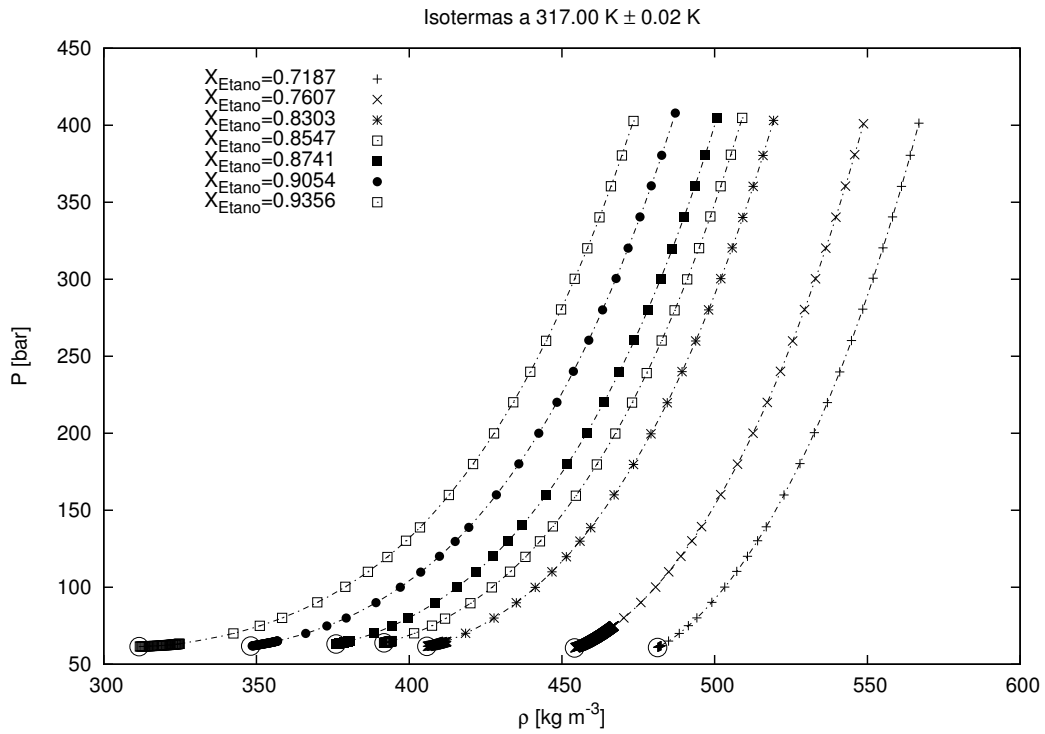


Figura G.4: Isotermas y región de transición de fases a 317.00 K

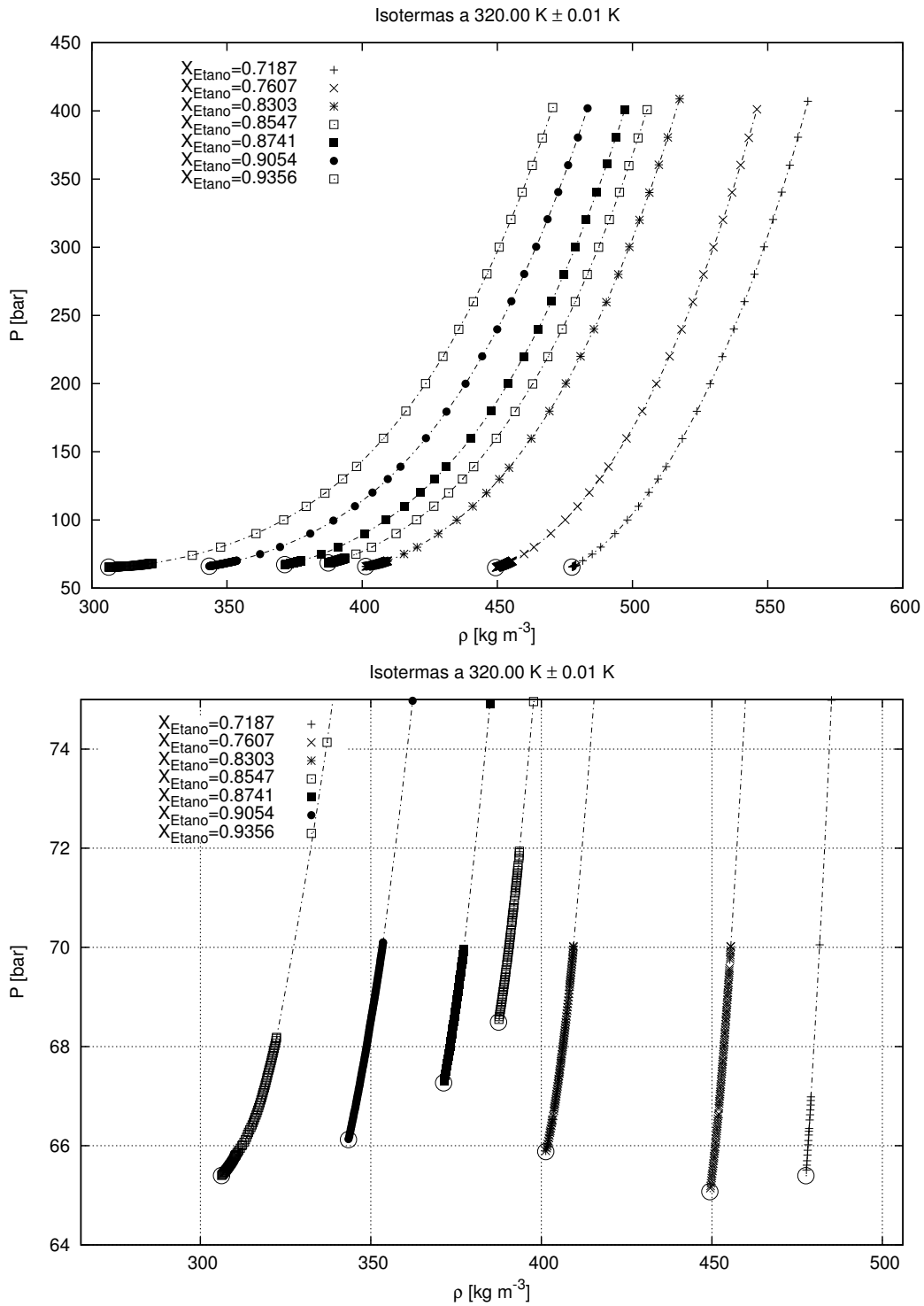


Figura G.5: Isotermas y región de transición de fases a 320.00 K

IPN, 2004