



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA  
INDUSTRIAL

**Equilibrio Líquido-Vapor de la Mezcla CO<sub>2</sub>+Heptano  
a 314.86, 373.15, 418.11 K, y sus Densidades de Líquido  
Comprimido de 313 a 363 K hasta 25 MPa**

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TITULO DE

**INGENIERO QUIMICO INDUSTRIAL**

*P R E S E N T A N*

MARIANA MEDINA BERMÚDEZ

LUIS ANTONIO SAAVEDRA MOLINA



Director: Dr. Luis Alejandro Galicia Luna

México, D.F.

Noviembre de 2007





SECRETARIA  
DE  
EDUCACION PUBLICA

# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



### DEPARTAMENTO DE PRÁCTICAS, VISITAS Y TITULACIÓN

T - 093 - 07.

México, D. F., a 11 de septiembre del 2007.

A los C. Pasantes:

**MARIANA MEDINA BERMÚDEZ**  
**LUIS ANTONIO SAAVEDRA MOLINA**

Boleta:	Carrera:	Generación:
<b>2003320090</b>	<b>IQI</b>	<b>2002-2006</b>
<b>2003320472</b>	<b>IQI</b>	<b>2002-2006</b>

Cienfuegos #897.  
Col Lindavista.  
Del. Gustavo A. Madero.  
México, D.F.

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el **C. Dr. Luis Alejandro Galicia Luna** sea orientador en el Tema que proponen ustedes desarrollar como prueba escrita en la opción; **Tesis Colectiva** con el título y contenido siguientes:

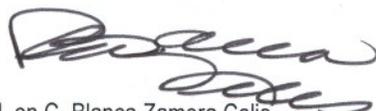
**"Equilibrio Líquido-Vapor de la Mezcla CO<sub>2</sub>+Heptano a 314.86, 373.15, 418.11 K, y sus Densidades de Líquido Comprimido de 313 a 363 K hasta 25 MPa"**

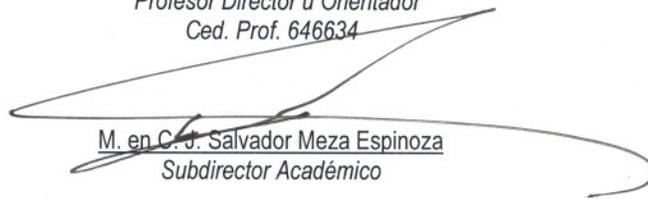
- Resumen.
- Introducción.
- I.- Equilibrio líquido vapor.
- II.- Densidades de líquido comprimido.
- III.- Resultados.
- Conclusiones.
- Recomendaciones.
- Bibliografía.
- Anexos

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

  
**Dra. María de Jesús Martínez Ortiz**  
Presidente de Academia

  
**Dr. Luis Alejandro Galicia Luna**  
Profesor Director u Orientador  
Ced. Prof. 646634

  
**M. en C. Blanca Zamora Celis**  
Jefa del Dpto. de Prácticas  
Visitas y Titulación

  
**M. en C. J. Salvador Meza Espinoza**  
Subdirector Académico



SECRETARIA  
DE  
EDUCACION PUBLICA

# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DEPARTAMENTO DE PRÁCTICAS, VISITAS Y TITULACIÓN

T-093-07

México, D. F., a 19 de octubre del 2007.

<b>C. MARIANA MEDINA BERMÚDEZ</b>	Boleta: <b>2003320090</b>	Carrera: <b>IQI</b>	Generación: <b>2002-2006</b>
<b>LUIS ANTONIO SAAVEDRA MOLINA</b>	<b>2003320472</b>	<b>IQI</b>	<b>2002-2006</b>

Presente.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a Usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

**“Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla  $CO_2$  + Heptano a 314.86, 373.15, 418.11 K, y sus Densidades de Líquido Comprimido de 313 a 363 K hasta 25 MPa”.**

encontramos que el citado trabajo de **TESIS COLECTIVA**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

**JURADO**

M. en C. Néstor L. Díaz Ramírez  
**Presidente**

Dra. Guadalupe Silva Oliver  
**Vocal**

Dr. Luis Alejandro Galicia Luna  
**Secretario**

*La termodinámica es una materia divertida. La primera vez que la estudias, no la entiendes para nada. La segunda vez que la estudias, crees que la entiendes, con excepción de uno o dos puntos. La tercera vez que la estudias sabes que no la entiendes, pero para ese entonces estas tan acostumbrado a la materia, que ya no te preocupa.*

*Arnold Sommerfeld*

## AGRADECIMIENTOS

### ***A Dios...***

*Por darme la fortaleza de seguir adelante, por escucharme las pocas veces que me dirigí a Él, por darme paciencia para superar cada obstáculo, pero sobretodo por poner en mi camino a las personas indicadas para que todo esto fuera posible.*

### ***A mis padres...***

*Silvia Bermúdez Trejo gracias por todo el amor incondicional que me brindaste y me sigues brindando, por tu fortaleza que me motivo a continuar, por tu valiosa comprensión, por tu invaluable presencia en mi corazón y por tus sabios consejos.*

*Arturo Medina Peralta gracias por todo el apoyo incondicional que me brindaste para culminar mi carrera, por todas tus anécdotas que tenían un mensaje valioso y por tus consejos que me ayudaron a madurar.*

### ***A mi familia...***

*A todos y cada uno de los integrantes de mi familia, por sus ánimos que me impulsaron a seguir adelante y por su gran paciencia. Hago un reconocimiento especial a mi Tía Delia, por todo el cariño, compañía y cuidado que me brindó mientras habité en su casa, y por supuesto a Montserrat; gracias por todo lo que vivimos juntas, te quiero hermanita.*

### ***A mis amigos de ESIQIÉ...***

*Les agradezco enormemente a todos mis amigos, que me conocieron y me aceptaron con todas mis virtudes y defectos, que me acompañaron en felices y tristes momentos, que me permitieron compartirles un poco de mi persona, pero sobretodo que me permiten considerarlos como hermanos... A Arizbeth, Nadlley, Adriana, Luis Pedro, Luis Antonio, Iván Fernando, Julio Serafín, Antonio Iván, Benjamín, Ivonne, Verónica, Reina, Rosalba... y todos aquellos que no alcancé a mencionar.*

### ***A mis profesores...***

*Por todo el enorme conocimiento que me compartieron, por todas las horas de enseñanzas y experiencias que fueron formando poco a poco el espíritu de ingeniero que tengo en mi mente. Gracias infinitamente por su paciencia, su tiempo y por permitirme tomar lo mejor de cada uno de ustedes.*

### ***Al Instituto Politécnico Nacional...***

*Por brindarme todo el apoyo para poder realizar mi sueño de estudiar ingeniería en sus honorables instalaciones.*

***A la ESIQIE...***

*Por brindarme todo el conocimiento de Ingeniería que tengo hasta ahora, por ser mi segundo hogar y por brindarme los más felices momentos de mi juventud que estarán en mi mente por siempre.*

***A todos los integrantes del equipo de Laboratorio de Termodinámica...***

*Comenzando con el Dr. L. Alejandro Galicia Luna por su valioso apoyo y aportación para la realización del presente trabajo. Al M. en C. Octavio Elizalde Solís por su inigualable ayuda y gran paciencia para guiarnos en este trabajo, al M. en C. Rodrigo Jiménez Gallegos por su enseñanza al principio de nuestro trabajo, al M. en C. Luis E. Camacho Camacho por su valiosa ayuda y apoyo para los fines de este trabajo, al Dr. Abel Zúñiga Moreno por sus explicaciones y valioso tiempo que nos dedico, al M. en C. Félix F. Betancourt Cárdenas por su apoyo. Además de el apoyo enorme que nos brindó el Dr. Christian Bouchot en reconocimiento a sus revisiones y observaciones realizadas a este trabajo.*

***A nuestros sinodales...***

*El M. en C. Néstor Díaz Ramírez y a la Dra. Guadalupe Silva Oliver por su valiosa intervención en el presente trabajo, así como sus sugerencias y aportaciones al mismo.*

***Al CONACYT...***

*Por el financiamiento brindado para la realización de este trabajo de tesis.*

MARIANA MEDINA BERMÚDEZ

## AGRADECIMIENTOS

### ***A mi papá...***

*Por ayudarme, por todos los consejos y ejemplos que me ayudaron a terminar mi carrera. Y sobre todo por darme la vida y ser mi padre.*

### ***A mi abuelo...***

*Por tu gran apoyo, por estar siempre conmigo, por cuidarme cada noche de mi niñez, por despertarme cuando iba a la primaria, secundaria y preparatoria, por quererme, por todas las historias y enseñanzas que toda mi vida recordare. Y por que te quiero mucho Abuelo Aureliano... Gracias*

### ***A mi tía Angélica...***

*Por quererme tanto y ayudarme siempre, por considerarme como un hijo, por confiar en mí y sobre todo por prometerle a mi mamá y mi abuelita que me ayudarías a lograr este gran sueño. Sabes que a ti te debo el ser ingeniero y sabes que siempre serás mi mamá numero uno. T.Q.M.*

### ***A mi tía Elvira...***

*Por quererme tanto, ayudarme siempre y hacerme ver mis errores. Te agradezco por hacerme siempre la comida que tanto me gusta y consentirme tanto. Gracias por cuidarme cuando era un bebé, por todos los momentos que pasaste para que yo estuviera bien y por ser mi segunda mamá que tanto quiero.*

### ***A mi familia...***

*A mis tías: Herminia, Elvia y Jerónima por apoyarme incondicionalmente y preocuparse por mí. A mis tíos: Ernesto, Jorge Luis y Agustín por darme un ejemplo a seguir y por todos los momentos que pase con cada uno de ustedes. A todos mis primos por pasar tantos momentos felices y de diversión a lado de ustedes, por el apoyo que me dieron.*

### ***A mis amigos químicos petroleros...***

*A Sergio, José, Saúl y Jorge por todos los momentos vividos durante toda la carrera, por su amistad y por que se que siempre contare con ustedes en las buenas y en las malas. A José Luis y Sonia por ser mis mejores amigos y compadres, por apoyarme y por todas esas noches de desvelos que pasamos juntos y que siempre recordare como un bello momento.*

### ***A mis amigos químicos industriales...***

*A Mariana, Pedro e Iván por estar conmigo durante todo este tiempo y por todas esas idas al cine, a patinar, a visitar museos, a subir el tepozteco, etc. Gracias Mariana por aceptar ser mi compañera de tesis, por confiar en mí y por ser una gran amiga. A Brenda Selene por brindarme tu casa y tu familia, por escuchar siempre mis problemas, por todos los momentos que pase contigo y sabes que siempre serás muy especial para mí. A*

*Benjamín, Ivonne, Roberto, Berenice, Jesús, Eusebio, Fernando, Daniel por ser mis amigos y compañeros de la carrera.*

***A mis profesores...***

*Por enseñarme el camino para ser un ingeniero, por todo el conocimiento brindado durante todos estos años y por mostrarme lo hermosa y compleja que es mi carrera y así quererla más.*

***Al Instituto Politécnico Nacional...***

*Por ser mi alma mater, formarme profesionalmente y por que para mí es un orgullo ser politécnico.*

***A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas...***

*Por ser la mejor escuela de ingeniería química y por permitirme realizar mis estudios profesionales.*

***Al equipo de investigación del laboratorio de Termodinámica...***

*Al Dr. Luis Alejandro Galicia Luna por darnos la oportunidad de realizar el servicio social, ser nuestro director de tesis y por todos sus consejos que siempre tendré presentes en mi vida. Al Dr. Christian Bouchot por sus revisiones y observaciones en este trabajo, que tanto nos ayudaron a mejorarlo. Al M. en C. Rodrigo Jiménez Gallegos por ser un amigo y enseñarnos a utilizar el equipo del laboratorio. Al M. en C. Octavio Elizalde Solís por sus enseñanzas, por ayudarnos durante toda la experimentación de nuestra tesis y por todas las correcciones y observaciones. Al M. en C. Luis Camacho Camacho por su apoyo y explicaciones para entender mejor el funcionamiento del equipo. A el M. en C. Félix F. Betancourt Cárdenas por sus consejos durante la realización de tesis. Al M. en C. Félix F. Betancourt Cárdenas por su ayuda y revisiones.*

***A nuestros Simodales...***

*Al M. en C. Néstor L. Díaz Ramírez y a la Dra. Guadalupe Silva Oliver por su tiempo, revisiones y observaciones.*

***Al CONACYT...***

*Por el financiamiento brindado para la realización de este trabajo de tesis.*

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
Lista de figuras	i
Lista de tablas	ii
Nomenclatura	iii
Resumen	iv
Abstract	v
Introducción	1
<b>CAPITULO 1. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR</b>	<b>4</b>
1.1. Diagrama de fases en sistemas binarios fluido-fluido supercrítico	7
1.2. Métodos experimentales para medir el equilibrio de fases	10
1.2.1. Métodos estáticos	10
1.2.2. Métodos dinámicos	14
1.3. Aparato experimental	18
1.3.1. Celda de equilibrio	19
1.3.2. Muestreador Neumático Móvil ROLSI™	20
1.3.3. Sistema de medición de presión y temperatura	21
1.3.4. Cromatógrafo de gases	21
1.4. Calibración de los equipos de medición	21
1.5. Procedimiento experimental para determinar ELV	23

CAPITULO 2. DENSIDADES DE LÍQUIDO COMPRIMIDO	25
2.1. Principios generales de medición de propiedades PvT	25
2.2. Comportamiento de propiedades PvT de sustancias puras	26
2.3. Densidades de fluidos supercríticos	27
2.4. Métodos experimentales para determinar las densidades de líquido comprimido	29
2.4.1 Métodos directos	29
2.4.2 Métodos indirectos	31
2.5. Aparato experimental	31
2.5.1 Densímetro de tubo vibrante	33
2.5.2 Celda de presurización y carga	35
2.6. Calibración de los equipos de medición	36
2.7. Procedimiento experimental para determinar densidades	37
2.7.1. Llenado de la celda de zafiro	39
2.7.2. Calculo de las densidades	40
CAPITULO 3. RESULTADOS	42
3.1. Estado del arte	42
3.2. Equilibrio Líquido-Vapor para el sistema CO <sub>2</sub> +heptano	43
3.3. Densidades de líquido comprimido para el sistema CO <sub>2</sub> +heptano	52
3.4. Volúmenes molares de exceso para el sistema CO <sub>2</sub> +heptano	61

CONCLUSIONES	64
RECOMENDACIONES	66
BIBLIOGRAFÍA	67
ANEXO A. Densidades de líquido comprimido para heptano y mezcla CO <sub>2</sub> +heptano	71
ANEXO B. Volúmenes molares de exceso de la mezcla CO <sub>2</sub> + heptano	78

## LISTA DE FIGURAS

		Página
<b>Figura 1.1</b>	Diagrama $P-T-x_1, y_1$ para el Equilibrio Líquido-Vapor.	4
<b>Figura 1.2</b>	Diagrama $P-T$ para diferentes composiciones.	6
<b>Figura 1.3</b>	Clasificación de los diagramas de fases en mezclas binarias de acuerdo a la clasificación de van Konynenburg y Scott.	7
<b>Figura 1.4</b>	Diagrama del equipo experimental.	19
<b>Figura 1.5</b>	Muestreador Neumático ROLSI™.	20
<b>Figura 2.1</b>	Diagrama $P-V$ para: a) sustancia pura, b) líquido, líquido-vapor y vapor.	27
<b>Figura 2.2</b>	Variación de la densidad en función de la presión (reducidas).	28
<b>Figura 2.3</b>	Diagrama de clasificación de los métodos experimentales para determinar densidades de líquido comprimido	30
<b>Figura 2.4</b>	Diagrama del equipo para determinar densidades.	32
<b>Figura 2.5</b>	Diagrama del densímetro de tubo vibrante.	34
<b>Figura 2.6</b>	Esquema de la celda de presurización y carga.	35
<b>Figura 3.1</b>	Desviaciones entre presión calculada y experimental para el sistema CO <sub>2</sub> +heptano con la regla de mezclado de van der Waals, a <span style="color: green;">◆</span> , 314.86 K; <span style="color: blue;">■</span> , 373.15 K; <span style="color: red;">▲</span> , 418.11 K.	47
<b>Figura 3.2</b>	Desviaciones entre composición calculada y experimental para el sistema CO <sub>2</sub> +heptano con la regla de mezclado de van der Waals, a <span style="color: green;">◆</span> , 314.86 K; <span style="color: blue;">■</span> , 373.15 K; <span style="color: red;">▲</span> , 418.11 K.	48
<b>Figura 3.3</b>	Desviaciones entre presión calculada y experimental para el sistema CO <sub>2</sub> +heptano utilizando la regla de mezclado de Wong-Sandler, a: <span style="color: green;">◆</span> , 314.86 K; <span style="color: blue;">■</span> , 373.15 K; <span style="color: red;">▲</span> , 418.11 K.	48
<b>Figura 3.4</b>	Desviaciones entre composición calculada y experimental para el sistema CO <sub>2</sub> +heptano utilizando la regla de mezclado de Wong-Sandler, a <span style="color: green;">◆</span> , 314.86 K; <span style="color: blue;">■</span> , 373.15 K; <span style="color: red;">▲</span> , 418.11 K.	49
<b>Figura 3.5</b>	Diagrama $P-x_{CO_2}, y_{CO_2}$ del sistema CO <sub>2</sub> + heptano a las siguientes temperaturas: <span style="color: red;">▲</span> , 314.86 K; <span style="color: blue;">■</span> , 373.15 K; <span style="color: green;">◆</span> , 418.11 K. La línea continua representa los datos correlacionados con la ecuación de Peng-Robinson usando reglas de mezclado de Wong-Sandler.	50
<b>Figura 3.6</b>	Diagrama $P-x_{CO_2}, y_{CO_2}$ del sistema CO <sub>2</sub> +heptano a las siguientes temperaturas: <span style="color: red;">▲</span> , 314.86 K; <span style="color: blue;">■</span> , 373.15 K; <span style="color: green;">◆</span> , 418.11 K. La línea continua representa los datos correlacionados con la ecuación de Peng-Robinson usando reglas de mezclado de van der Waals.	51
<b>Figura 3.7</b>	Densidades experimentales de líquido comprimido para heptano a <span style="color: blue;">+</span> , 318.86 K; <span style="color: purple;">▼</span> , 327.94 K; <span style="color: green;">■</span> , 332.86 K; <span style="color: grey;">▲</span> , 342.76 K; <span style="color: purple;">◆</span> , 352.64 K; <span style="color: red;">●</span> , 362.36 K.	52
<b>Figura 3.8</b>	Densidades experimentales de líquido comprimido para una mezcla CO <sub>2</sub> +heptano a $x_{CO_2}=0.0218$ , a <span style="color: blue;">+</span> , 313.10 K; <span style="color: purple;">▼</span> , 322.94 K; <span style="color: green;">■</span> , 332.86 K; <span style="color: grey;">▲</span> , 342.68 K; <span style="color: purple;">◆</span> , 352.44 K; <span style="color: red;">●</span> , 362.38 K.	52
<b>Figura 3.9</b>	Densidades experimentales de líquido comprimido para una mezcla CO <sub>2</sub> +heptano a $x_{CO_2}= 0.3148$ , a <span style="color: blue;">+</span> , 312.94 K; <span style="color: purple;">▼</span> , 322.85 K; <span style="color: green;">■</span> , 332.72 K; <span style="color: grey;">▲</span> , 342.59 K; <span style="color: purple;">◆</span> , 352.23 K; <span style="color: red;">●</span> , 362.20 K.	53
<b>Figura 3.10</b>	Densidades experimentales de líquido comprimido para una mezcla CO <sub>2</sub> +heptano a $x_{CO_2}= 0.5085$ , a <span style="color: blue;">+</span> , 313.03 K; <span style="color: purple;">▼</span> , 322.94 K; <span style="color: green;">■</span> , 332.84 K; <span style="color: grey;">▲</span> , 342.74 K; <span style="color: purple;">◆</span> , 352.56 K; <span style="color: red;">●</span> , 362.38 K.	53

<b>Figura 3.11</b>	Densidades experimentales de líquido comprimido para una mezcla CO <sub>2</sub> +heptano a $x_{\text{CO}_2}= 0.7513$ , a +, 312.98 K; ▼, 322.91 K; ■, 332.73 K; ▲, 342.59 K; ◆, 352.30 K; ●, 362.09 K.	54
<b>Figura 3.12</b>	Densidades experimentales de líquido comprimido para una mezcla CO <sub>2</sub> +heptano a $x_{\text{CO}_2}= 0.9496$ , a +, 313.06 K; ▼, 322.96 K; ■, 332.70 K; ▲, 342.71 K; ◆, 352.71 K; ●, 362.25 K.	54
<b>Figura 3.13</b>	Desviaciones relativas entre densidades reportadas en literatura y las densidades calculadas para heptano a diferentes temperaturas.	56
<b>Figura 3.14</b>	Desviaciones de densidades de heptano obtenidas del NIST con respecto a este trabajo, a ×, 319.46 K; ▼, 327.9 K; ●, 332.86 K; ■, 342.76 K; ▲, 352.64K; ◆, 362.36 K.	60
<b>Figura 3.15</b>	Volúmenes molares de exceso de la mezcla CO <sub>2</sub> + heptano a 342.7 K, a las siguientes presiones: ▼ 13 MPa; □ 16 MPa; ◆ 19 MPa; △ 22 MPa; ○ 24 MPa.	62
<b>Figura 3.16</b>	Volúmenes molares de exceso de la mezcla CO <sub>2</sub> + heptano a 352.5 K, a las siguientes presiones: ▼ 15 MPa; □ 17 MPa; ◆ 19 MPa; △ 21 MPa; ○ 24 MPa.	62
<b>Figura 3.17</b>	Volúmenes molares de exceso de la mezcla CO <sub>2</sub> + heptano a 362.3 K, a las siguientes presiones: ▼ 17 MPa; □ 19 MPa; ◆ 21 MPa; △ 24 MPa; ○ 25 MPa.	63

## LISTA DE TABLAS

		Página
<b>Tabla 2.1</b>	Comparación de algunas propiedades entre líquido, gas y fluido supercrítico del CO <sub>2</sub> .	28
<b>Tabla 3.1</b>	Trabajos encontrados en literatura para la mezcla CO <sub>2</sub> +heptano	42
<b>Tabla 3.2</b>	Equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO <sub>2</sub> +heptano a 314.86 K.	43
<b>Tabla 3.3</b>	Equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO <sub>2</sub> +heptano a 373.15 K.	43
<b>Tabla 3.4</b>	Equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO <sub>2</sub> +heptano a 418.11 K.	43
<b>Tabla 3.5</b>	Parámetros de interacción binaria y desviaciones para la ecuación Peng-Robinson usando diferentes reglas de mezclado.	46
<b>Tabla 3.6</b>	Comparación de desviaciones obtenidas en este trabajo con datos de literatura para el sistema CO <sub>2</sub> + heptano.	50
<b>Tabla 3.7</b>	Parámetros de las tres ecuaciones empleadas para correlacionar las densidades de líquido comprimido.	58
<b>Tabla A.1</b>	Densidades de líquido comprimido de heptano.	72
<b>Tabla A.2</b>	Densidades de líquido comprimido de CO <sub>2</sub> +heptano, $x_{CO_2} = 0.0218$	73
<b>Tabla A.3</b>	Densidades de líquido comprimido de CO <sub>2</sub> +heptano, $x_{CO_2} = 0.3148$	74
<b>Tabla A.4</b>	Densidades de líquido comprimido de CO <sub>2</sub> +heptano, $x_{CO_2} = 0.5085$	75
<b>Tabla A.5</b>	Densidades de líquido comprimido de CO <sub>2</sub> +heptano, $x_{CO_2} = 0.7514$	76
<b>Tabla A.6</b>	Densidades de líquido comprimido de CO <sub>2</sub> +heptano, $x_{CO_2} = 0.9496$	77
<b>Tabla B.1</b>	Volúmenes molares de exceso de CO <sub>2</sub> +heptano, $x_{CO_2} = 0.0218$	79
<b>Tabla B.2</b>	Volúmenes molares de exceso de CO <sub>2</sub> +heptano, $x_{CO_2} = 0.3148$	80
<b>Tabla B.3</b>	Volúmenes molares de exceso de CO <sub>2</sub> +heptano, $x_{CO_2} = 0.5085$	81
<b>Tabla B.4</b>	Volúmenes molares de exceso de CO <sub>2</sub> +heptano, $x_{CO_2} = 0.7514$	82
<b>Tabla B.5</b>	Volúmenes molares de exceso de CO <sub>2</sub> +heptano, $x_{CO_2} = 0.9496$	83

## NOMENCLATURA

EFSC	Extracción con Fluidos Supercríticos
ELV	Equilibrio Líquido-Vapor
PvT	Presión, Volumen, Temperatura
BWRS	Ecuación de Benedict Webb Rubin Starling
UCEP	Punto Crítico Terminal Superior
LLV	Líquido-Líquido-Vapor
LCEP	Punto Crítico Terminal Inferior
DPI	Indicador de Presión Digital
TCD	Detector de Conductividad Térmica
NRTL	Non Random Two Liquids
PV	Diagrama Presión vs Volumen
$T$	Temperatura
$T_c$	Temperatura Crítica
DTV	Densímetro de Tubo Vibrante
DMA	Medidor de Frecuencia
$a$	Parámetro de atracción de la ecuación de van der Waals
$b$	Parámetro de repulsión de la ecuación de van der Waals
$a_m$	Parámetro de atracción de la mezcla de ecuación de van der Waals
$b_m$	Parámetro de repulsión de la mezcla de ecuación de van der Waals
$k_{ij}$	Parámetro de interacción binaria de ecuación de van der Waals
$A_\infty^E$	Energía libre de Helmholtz
$G_{ij}$	Factor de composición local
$\tau_{ij}$	Parámetro de interacción binaria para el modelo NRTL
$A_{ij}$	Energía de interacción entre los componentes $i$ y $j$
$\alpha_{ij}$	Parámetro de no aleatoriedad para el modelo NRTL
$x$	Composición molar de la fase líquida
$y$	Composición molar de la fase vapor
$\rho$	Densidad
$P$	Presión
$\Delta P$	Desviación de presión del sistema
$\Delta y$	Desviación de la composición molar en la fase vapor
$V$	Volumen molar
$M$	Propiedad termodinámica extensiva
$v$	Volumen específico
$c_i$	Parámetro ajustado para la ecuación de 5 parámetros
$d_i$	Parámetro ajustado para la ecuación de 6 parámetros
$AAD$	Desviación Absoluta Promedio
$bias$	Desviación promedio
$SDV$	Desviación estándar
$RMS$	Raíz cuadrada promedio de las desviaciones al cuadrado
$\% \Delta V$	Porcentaje de desviación de volumen
<b>Superíndices</b>	
$calc$	Datos calculados
$exp$	Datos experimentales
$E$	Propiedad en exceso
$id$	Propiedad en estado ideal
$mix$	Propiedad de mezcla

## RESUMEN

En este trabajo, se midió el Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano, a las temperaturas de 314.86, 373.15 y 418.11 K, alcanzando una presión máxima de 13.02 MPa. Para la medición del equilibrio se utilizó un aparato basado en el método estático-analítico, el cual se compone de una celda de equilibrio fabricada con una aleación de titanio que puede soportar presiones de hasta 60 MPa y temperaturas de hasta 673 K, un dispositivo que permite tomar la muestra de cada fase directamente de la celda y enviarlo a un cromatógrafo de gases conectado al muestreador a través una línea termo-regulada. Los datos experimentales de equilibrio fueron correlacionados con la ecuación de estado de Peng-Robinson utilizando las reglas de mezclado de van der Waals y de Wong-Sandler, llegando a la conclusión que las reglas de mezclado de Wong-Sandler representan mejor el ELV de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano.

Por otra parte, se obtuvieron datos de densidades de líquido comprimido del heptano y para la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a las composiciones de  $x_{CO_2}=0.0218$ , 0.3148, 0.5085, 0.7513 y 0.9496, a temperaturas de 313 a 363 K, en intervalos de 10 grados y hasta 25 MPa. Para la medición de densidades se utilizó un aparato basado en el método estático-sintético, el cual consta principalmente de una celda visual de zafiro y un densímetro de tubo vibrante. Este aparato permite determinar densidades de mezclas a presiones supercríticas. También se calcularon los volúmenes de exceso para cada composición.

Las densidades de líquido comprimido de heptano y de las diferentes composiciones de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano se correlacionaron por medio de un programa desarrollado en el laboratorio de Termodinámica para las ecuaciones BWRS (Benedict-Webb-Rubin-Starling), ecuación modificada de Toscani-Szwarc de 5 parámetros y de 6 parámetros, obteniéndose los parámetros optimizados para cada ecuación.

## ABSTRACT

In this work, the vapor-liquid equilibrium (VLE) for the CO<sub>2</sub>+heptane system was measured at 314.86, 373.15 and 418.11 K, achieving a maximum pressure of 13.02 MPa. The VLE measurements were carried out in an apparatus based on the static-analytic method, it consists of an equilibrium cell made of titanium alloy for pressures up to 60 MPa and temperatures up to 673 K, a sampler-injector ROLSI<sup>TM</sup> takes a sample of a phase from the cell and sends it to the gas chromatograph connected through of thermo-regulated line. VLE data were correlated with the Peng-Robinson equation of state using the van der Waals and Wong Sandler mixing rules. The Wong Sandler mixing rules gave a better representation of vapor-liquid equilibrium for CO<sub>2</sub>+heptane mixture.

On the other hand, the compressed liquid densities for heptane and mixtures containing CO<sub>2</sub>+heptane at molar compositions of  $x_{\text{CO}_2}$ =0.0218, 0.3148, 0.5085, 0.7513 and 0.9496 were measured at temperatures from 313 to 363 K and pressures up to 25 MPa. Density measurements were performed in an apparatus based on the static-synthetic method, it consists of a sapphire visual cell coupled to a vibrating tube densimeter. This apparatus allows to measure densities of mixtures in a single phase. Excess volumes were also calculated for each composition.

The compressed liquid densities of heptane and the different compositions at the mixture of CO<sub>2</sub>+heptane were correlated by means of a program developed in the Thermodynamic's Laboratory for the BWRS EoS (Benedict-Webb-Rubin-Starling equation of state) and with the modified five-parameters and six-parameters Toscani-Szwarc's equations, the optimal parameters were obtained for each equation.

# INTRODUCCIÓN

La extracción de compuestos de interés industrial en procesos químicos, ha sido una causa fundamental para la investigación de nuevas técnicas de extracción que permitan una mayor eficiencia y sobre todo menor costo. Una de las alternativas que se han propuesto es la extracción por medio de solventes supercríticos.

Los fluidos supercríticos han sido utilizados en los últimos años, principalmente en procesos de extracción,<sup>[1]</sup> su aplicación abarca la industria química, farmacéutica, de materiales, polímeros y alimenticia; como por ejemplo la extracción de cafeína de las semillas de café y hojas de té negro así como la producción de extracto del fruto desecado de lúpulo<sup>[2]</sup>. Sin embargo, para el desarrollo de nuevos procesos como la extracción de componentes azufrados de la gasolina donde se aplica el proceso de hidrodesulfuración, que implica un gran costo por la enorme cantidad de catalizador que se consume, así como de energía e hidrogeno, es importante conocer las propiedades termodinámicas y el equilibrio entre fases de los componentes de la gasolina para desarrollar procesos de extracción con fluidos supercríticos (EFSC).

Los componentes de la gasolina son hidrocarburos ligeros; con cadenas de cuatro a doce átomos de carbonos en su estructura molecular, se dividen en tres tipos:

Parafinas: Incluye ciclo parafinas, iso-parafinas y materiales ramificados.

Olefinas: Compuestos lineales o ramificados insaturados.

Aromáticos: Principalmente Benceno, Tolueno y Xilenos<sup>[3]</sup>

El estudio de cada componente nos llevará al planteamiento de la propuesta de un proceso alternativo de extracción de componentes azufrados, basado en el uso de solventes supercríticos que tendrá un ahorro importante de energía debido a la disminución de la temperatura de operación del reactor de

hidrodesulfuración, que normalmente se maneja a 623.15 K y se desea disminuir en un intervalo de 323.15 a 373.15 K.

Se utilizó el CO<sub>2</sub> supercrítico debido a que tiene buenas propiedades comparado con otros solventes supercríticos e industriales:

- Disuelve los compuestos polares, en este caso se adiciona un cosolvente para mejorar la solubilidad
- Baja presión y temperatura crítica, que son fáciles de alcanzar.
- Ambientalmente aceptable porque no es tóxico.
- Bajo costo, es inerte, disponible y seguro.

La justificación del presente trabajo, radica en la necesidad de obtener datos experimentales (debido a que se cuenta con escasas referencias que contienen datos de ELV y PvT para la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a diferentes presiones y temperaturas), para posteriormente correlacionarlos con ecuaciones de estado y conocer si se pueden representar los datos con estas ecuaciones.

Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo la medición del equilibrio líquido-vapor a 314.86, 373.15 y 418.11 K, obtención de las densidades de líquido comprimido y volúmenes de exceso de 313 hasta 363 K y hasta 25 MPa, de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano.

En el capítulo uno se describen los diagramas de fases más representativos para un sistema de dos componentes, además de una breve explicación de los diagramas de fases de sistemas binarios fluido-fluido supercrítico. En este capítulo, se señalan los métodos experimentales para determinar el Equilibrio Líquido-Vapor, describiendo sus ventajas y desventajas, así como el aparato experimental utilizado para obtener los datos experimentales de equilibrio.

En el segundo capítulo se mencionan los principios generales de las propiedades volumétricas, así como el comportamiento de estas propiedades en sustancias puras. Se describe la importancia de las densidades de fluidos supercríticos. Por otra parte se muestra la clasificación de los métodos experimentales para determinar propiedades volumétricas. Finalmente se muestra el aparato experimental utilizado para obtener los datos reportados al final del presente trabajo.

En el tercer capítulo se presentan los datos experimentales obtenidos del Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla  $\text{CO}_2$ +heptano, así como los parámetros obtenidos de las correlaciones realizadas con la ecuación de Peng-Robinson utilizando la regla de Mezclado de van der Waals y la regla de mezclado de Wong-Sandler<sup>[4,5]</sup>. También se muestran los parámetros obtenidos con las correlaciones de las densidades de líquido comprimido, para las ecuaciones BWRS<sup>[6,7]</sup>, ecuación modificada de Toscani-Szwarc<sup>[8,9]</sup> de 5 parámetros y ecuación modificada de Toscani-Szwarc<sup>[8,9]</sup> de 6 parámetros correspondientes a la mezcla en estudio. Además se presenta el análisis de la representación gráfica de los volúmenes de exceso de la mezcla trabajada.

Posteriormente, se presentan las conclusiones y recomendaciones respecto a los resultados obtenidos y las correlaciones de los datos experimentales. Finalmente, en el anexo A se tabulan las densidades de líquido comprimido y en el Anexo B se muestran los volúmenes molares de exceso para la mezcla de  $\text{CO}_2$ +heptano.

# CAPITULO 1

## EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

El Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) se refiere a los sistemas en los cuales una sola fase líquida está en equilibrio con el vapor. Esta explicación cualitativa sólo se limita a la consideración de sistemas que comprenden dos especies químicas, porque los sistemas de mayor complejidad no se pueden representar gráficamente en forma adecuada.<sup>[10]</sup>

La figura 1.1 muestra las superficies de  $P-T-x_1, y_1$  para un sistema binario. La superficie inferior  $P-T-y_1$  se refiere a los estados de vapor saturado. Los estados de líquido saturado están representados por la superficie superior  $P-T-x_1$ . Estas superficies se interceptan a lo largo de las líneas  $UBHC_1$  y  $KAC_2$ , que representan las curvas de presión de vapor contra  $T$  para las especies puras 1 y 2. Además, las superficies inferior y superior forman una superficie redondeada continua a través de la parte superior del diagrama entre  $C_1$  y  $C_2$ , los puntos críticos de las especies puras 1 y 2; los puntos críticos de las diversas mezclas de las dos especies quedan a lo largo de la línea sobre el borde redondeado de la superficie que se encuentra entre  $C_1$  y  $C_2$ . Este lugar crítico se define por los puntos en los cuales las fases líquido y vapor en

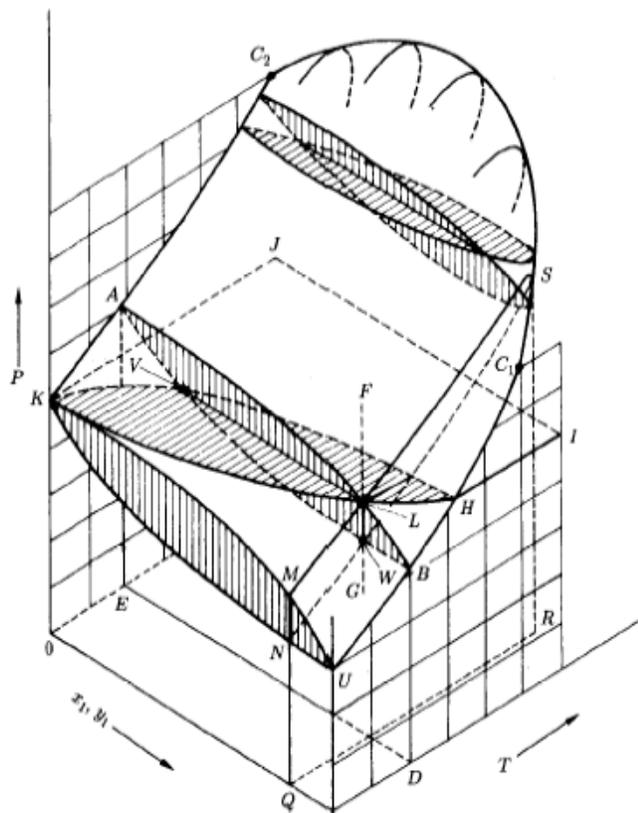


Figura 1.1 Diagrama  $P-T-x_1, y_1$  para el Equilibrio Líquido-Vapor.<sup>[10]</sup>

El lugar crítico se define por los puntos en los cuales las fases líquido y vapor en

equilibrio son idénticas. La región que queda arriba de la superficie superior de la figura 1.1 es la región del líquido comprimido, mientras que la que queda abajo de la superficie inferior es la región del vapor sobrecalentado. El espacio interior entre las dos superficies es la región de coexistencia de ambas fases líquida y de vapor. Si se empieza con un líquido en  $F$  y se reduce la presión a temperatura y composición constantes a lo largo de la línea vertical  $FG$ , aparece la primera burbuja de vapor en el punto  $L$ , el cual queda sobre la superficie superior. Así,  $L$  es un punto de burbuja y la superficie superior es la superficie de los puntos de burbuja. El estado de la burbuja de vapor en equilibrio con el líquido en  $L$  se debe representar mediante un punto sobre la superficie inferior a la temperatura y presión de  $L$ . Este punto está indicado por la letra  $V$ . La línea  $VL$  es un ejemplo de una línea de pliegue, la cual conecta los puntos que representan las fases en equilibrio.

A medida que la presión se reduce posteriormente a lo largo de la línea  $FG$ , más y más líquido se vaporiza hasta que en  $W$  el proceso se completa. Así  $W$  queda sobre la superficie inferior y representa un estado de vapor saturado que contiene la composición de la mezcla. Dado que  $W$  es el punto al cual las últimas gotas de líquido (rocío) desaparecen, es un punto de rocío, y la superficie inferior es la superficie del punto de rocío. La reducción continua de la presión a partir de  $W$  lleva a la región de vapor sobrecalentado.

Debido a la complejidad de la figura 1.1, las características detalladas del ELV binario a menudo se ilustran mediante gráficas de dos dimensiones que exhiben lo que se puede observar en varios planos que cortan el diagrama tridimensional.

Los tres planos principales, cada uno perpendicular a uno de los ejes de coordenadas, se ilustran en la figura 1.1. Así, un plano vertical perpendicular al eje de la temperatura está delineado como  $ALBDEA$ . Las líneas en este plano representan un diagrama de fase  $P$ - $x_1$ - $y_1$  a  $T$  constante. Las líneas horizontales son líneas de vinculación que conectan las composiciones de las fases en equilibrio.

Cuando se proyecta sobre un plano paralelo al plano  $P$ - $T$ , las líneas de los diversos planos presentan un diagrama como el que se muestra en la figura 1.2. Éste es el diagrama  $P$ - $T$ ; las líneas  $UC_1$  y  $KC_2$ , son curvas de presión de vapor para las especies puras, identificadas por las mismas letras que en la figura 1.1. Cada rizo interior representa el comportamiento  $P$ - $T$  del líquido saturado y del vapor saturado para una mezcla de composición fija; los diferentes rizos son para composiciones diferentes. Claramente, la relación  $P$ - $T$  para un líquido saturado es diferente de la de un vapor saturado de la misma composición. Esto contrasta con el comportamiento de una especie pura, para la cual coinciden las líneas de burbuja y de rocío. En los puntos  $A$  y  $B$  de la figura 1.2 se interceptan las líneas de líquido y vapor saturados. En esos puntos, un líquido saturado de una composición y un vapor saturado de otra composición tienen las mismas  $T$  y  $P$ , y por consiguiente las dos fases están en equilibrio. Las líneas de pliegue que conectan los puntos coincidentes en  $A$  y  $B$  son perpendiculares al plano  $P$ - $T$ , como se ilustra por la línea de vinculación,  $VL$ , en la figura 1.1.

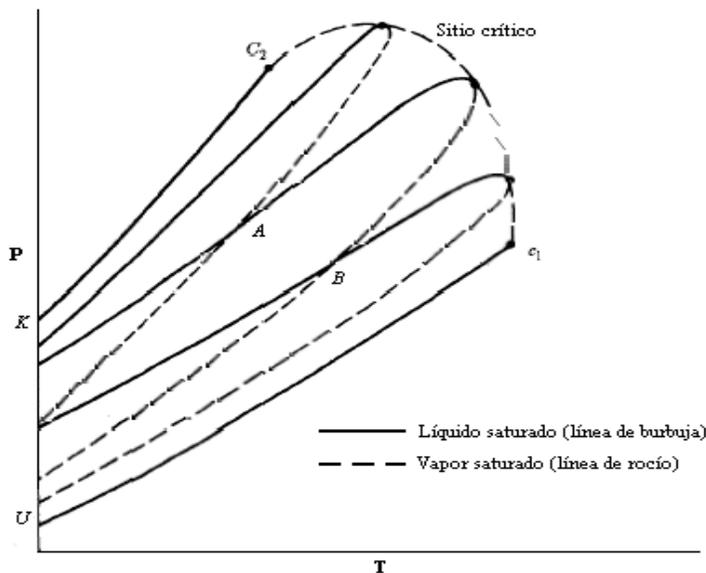


Figura 1.2 Diagrama  $P$ - $T$  para diferentes composiciones.<sup>[10]</sup>

## 1.1 Diagrama de fases en sistemas binarios fluido-fluido supercrítico<sup>[11,12]</sup>

Los diagramas de fases son muy importantes dentro del diseño de nuevos procesos ya que ayudan a determinar las condiciones óptimas de operación dentro de los equipos como son: temperatura, presión, concentración, etc. En procesos tales como la destilación, absorción y extracción se ponen en contacto fases de diferente composición, y cuando no están en equilibrio, la masa que se transfiere entre ellas altera sus composiciones. Tanto la extensión del cambio como la rapidez de transferencia dependen de la desviación del sistema respecto a las condiciones de equilibrio. Así, para el tratamiento cuantitativo de la transferencia de masa es necesario conocer  $T$ ,  $P$  y las composiciones de fases en el equilibrio.<sup>[1]</sup>

En 1970 van Konynenburg y Scott encontraron que a partir de la ecuación de estado de van der Waals, se podían predecir cinco tipos diferentes de comportamientos de las fases para mezclas binarias, además existe un sexto tipo que no se puede predecir con esa ecuación, todos los comportamientos se presentan en la figura 1.3.<sup>[12,13]</sup>

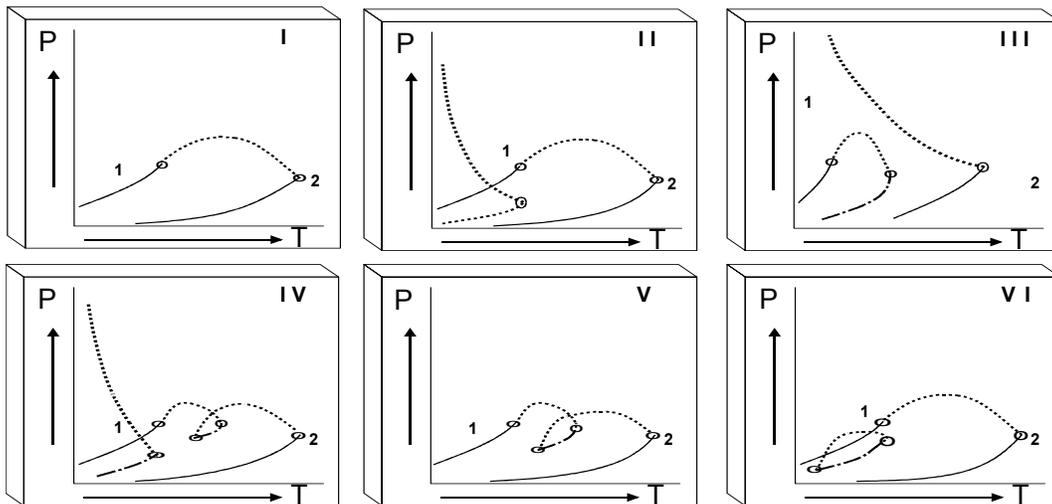


Figura 1.3 Clasificación de los diagramas de fases en mezclas binarias de acuerdo a la clasificación de van Konynenburg y Scott<sup>[13]</sup>

A continuación se describen de manera individual los diferentes tipos de diagramas de fases mostrados en la figura 1.3

#### DIAGRAMA DE FASES DEL TIPO I

En la figura 1.3.I, se observa una línea que une el punto crítico del componente más ligero (1), al punto crítico del componente más pesado (2) en la mezcla. Esta línea es la curva crítica de la mezcla. En este caso los dos compuestos son completamente miscibles. Este comportamiento es característico de los sistemas  $\text{CO}_2$ +etano y  $\text{CO}_2$ +propano. <sup>[12]</sup>

#### DIAGRAMA DE FASES DEL TIPO II

En la figura 1.3.II la curva crítica gas-líquido también es continua, sólo que en este se caso presenta una curva crítica líquido-líquido ( $L_1=L_2$ ) y un equilibrio de tres fases ( $L_2L_1V$ ), esta línea termina en un punto crítico terminal superior (UCEP por sus siglas en inglés) a temperaturas más bajas que la temperatura crítica del componente ligero. Este comportamiento se presenta principalmente en mezclas de  $\text{CO}_2$ +n-alcanos con número de carbonos ( $n$ )  $6 < n < 13$ , aunque se puede presentar en el n-pentano. <sup>[12]</sup>

#### DIAGRAMA DE FASES DEL TIPO III

En el comportamiento tipo III, mostrado en la figura 1.3.III, se observan dos curvas críticas distintas, una de ellas comienza en el punto crítico del componente que presenta la más alta temperatura crítica y se desplaza a una presión infinita, con una forma que depende de la interacción del componente. La otra curva comienza en el punto crítico del componente más volátil y termina en un punto crítico terminal superior (UCEP), de donde una curva de tres fases LLV se dirige a una baja presión y temperatura. La mezcla etano+metanol presenta este tipo de comportamiento, así como la mezcla  $\text{CO}_2$ +hexadecano. <sup>[12]</sup>

## DIAGRAMA DE FASES DEL TIPO IV

Existen tres curvas críticas distintas, una de ellas es la curva crítica líquido-líquido que inicia en el  $UCEP_1$  de la línea de tres fases  $L_1L_2V$  y rápidamente se dirige hacia una presión infinita. La segunda curva inicia en el punto crítico del componente con la temperatura crítica más baja y finaliza en un  $UCEP_2$  de una segunda línea  $L_1L_2V$ . La tercera curva crítica comienza en el punto crítico del componente menos volátil y termina en un punto crítico final más bajo (LCEP) de la segunda línea de tres fases  $L_1L_2V$ , esta curva cambia continuamente su característica, cerca del punto crítico del componente puro menos volátil, la curva crítica presenta un carácter de líquido-vapor, mientras que cerca del LCEP la curva crítica tiene un comportamiento líquido-líquido como se aprecia en la figura 1.3.IV. Este tipo de comportamiento lo presentan por ejemplo el sistema  $CO_2$  + n-tridecano.<sup>[12]</sup>

## DIAGRAMA DE FASES DEL TIPO V

Como se puede observar en la figura 1.3.V, este diagrama, muestra un comportamiento similar al anterior, aunque en este caso no se presenta la curva crítica líquido-líquido a baja temperatura, ni mas separaciones LL a temperatura baja. Este tipo de comportamiento lo presenta la mezcla metano+n-hexano.<sup>[12]</sup>

## DIAGRAMA DE FASES DEL TIPO VI

En la figura 1.3.VI se observa una curva crítica continua (vapor-líquido) entre el punto crítico de ambos componentes puros, de igual forma presenta una curva crítica cerrada que comienza en un LCEP de la línea de tres fases  $L_1L_2V$  y finaliza en un  $UCEP$  sobre la misma línea. Un ejemplo clásico de este comportamiento lo presenta el sistema agua+2-metilpiridina.<sup>[12]</sup>

## 1.2 Métodos experimentales para medir el equilibrio de fases

A través de los años se han desarrollado y perfeccionando aparatos experimentales para la medición del equilibrio liquido-vapor relacionados con sistemas de fluidos supercríticos.<sup>[14]</sup>

Existen diversos métodos para determinar el equilibrio de fases, pero debido a que se tienen distintas combinaciones de principios básicos, es difícil realizar una clasificación consistente, por lo cual se describirán algunos métodos con sus características para una correcta elección del método.<sup>[15,16]</sup>

Los métodos experimentales para determinar equilibrio de fases de distintos fluidos se pueden clasificar en función de:

1) La forma de alcanzar el equilibrio:

*Métodos estáticos*

*Métodos dinámicos*

2) La medición de la composición en el equilibrio:

*Métodos analíticos*

*Métodos sintéticos*

### 1.2.1 Métodos estáticos<sup>[14,15]</sup>

Los métodos estáticos se clasifican en método estático analítico y estático no-analítico. Sin embargo se pueden clasificar considerando si la celda es a volumen constante o variable, visible o no visible y si la temperatura y presión permanecen constantes o variables durante las mediciones.

#### a) Método estático-analítico

En una celda de equilibrio previamente degasada, se coloca la fase líquida y la fase vapor con agitación constante con el objetivo de alcanzar el equilibrio de

las fases en el menor tiempo. Al llegar al equilibrio se registra la temperatura y presión en el interior de la celda.

Se toma una muestra de volumen constante de la fase vapor o líquida según sea el caso y utilizando un método apropiado de análisis ya sea por cromatografía de gases, espectrofotometría de masas u otras técnicas, se analiza su composición.

En las celdas a volumen constante, la presión aumenta o disminuye al agregar o retirar el componente más ligero del sistema en estudio.

Se debe verificar que las condiciones de temperatura y presión sean constantes con el propósito de mantener un estado de equilibrio.

Al utilizar una celda de volumen variable manteniendo constante la temperatura, la presión es ajustada debido al movimiento de un pistón, esto genera el aumento o la disminución del volumen del fluido, implicando un mayor control del equipo.

#### Características:

- ❑ La muestra debe ser representativa de cada una de las fases en estudio.
- ❑ Se deben establecer las condiciones necesarias para alcanzar el equilibrio (presión y temperatura).
- ❑ Se debe seleccionar el método adecuado para analizar cada fase sin alterar las condiciones de equilibrio.
- ❑ Durante el muestreo se puede presentar una vaporización o condensación parcial, especialmente en mezclas de alto punto de ebullición. Esto se puede evitar mediante un diseño experimental que permita la caída de presión al final del capilar cercano al circuito cromatográfico. Otra forma de disminuir estos problemas

es la recirculación de una o más fases, teniendo como ventaja que el volumen de muestreo se alimenta a una presión constante.

- Los métodos analíticos no son convenientes cuando es difícil lograr la separación de fases ya sea por tener densidades similares o, porque se encuentra en o muy cerca de la región crítica.<sup>[15]</sup>

Ventajas:

- Se puede utilizar una celda de volumen variable.
- Se han desarrollado dispositivos para mejorar la técnica de muestreo; como es el caso del uso de capilares, válvulas neumáticas de respuesta rápida, que normalmente están conectadas directamente al equipo analítico.

Desventajas:

- El procedimiento de muestreo directo y las condiciones a la entrada del aparato analítico no definidas correctamente pueden llegar a perturbar demasiado o causar un cambio en el equilibrio.
- Si la muestra es relativamente grande puede causar una caída de presión en el sistema produciendo alteraciones en el equilibrio.
- Debido a la vaporización o condensación parcial durante el muestreo, especialmente en mezclas de amplio punto de ebullición como puede ser un fluido supercrítico muy ligero+solute muy pesado, el análisis no podría ser el mismo que dentro de la celda.

## **b) Método estático no-analítico**

Llamado también método estático-sintético para las mediciones del Equilibrio Líquido-Vapor.

Una mezcla de composición conocida es introducida en una celda de equilibrio, ésta es presurizada a una temperatura constante hasta que la mezcla forma una fase homogénea, después se varía la temperatura o la presión hasta que se aprecia la formación de una nueva fase. <sup>[14,16]</sup>

Para determinar las fracciones molares en la mezcla, se utiliza la cantidad alimentada de cada componente del sistema. Por medio de un pistón después de estabilizar la presión y temperatura, se puede expandir o disminuir el volumen de la muestra.

En el momento en que la mezcla homogénea presente una separación de las fases líquida y vapor, se registra la temperatura y presión, por lo tanto se reconoce el punto de burbuja en la relación isotérmica presión y volumen. En caso de que la celda sea visual, se podrá observar la aparición de la nueva fase presentándose como una turbidez o meniscos. <sup>[1]</sup>

#### Ventajas:

- No se requiere un análisis de la muestra.
- Es aplicable donde los métodos analíticos fallan, por ejemplo cuando la separación de fases es difícil por la similitud en densidad de las fases coexistentes para el muestreo.
- Para determinar las fracciones mol de la mezcla en equilibrio se puede hacer de diferentes maneras; por medio de una comparación de pesos, medición del volumen de las fases, medición de sus alturas relativas a la celda por medio de un catetómetro y resolviendo los sistemas de ecuaciones de balance de materia correspondientes.

#### Desventajas:

- No es posible medir el estado crítico para sistemas multicomponentes debido a que la discontinuidad en las isothermas no se puede determinar sin experimentos adicionales.

- Existe dificultad para observar la separación de fases en sistemas multicomponentes.
- Existen imprecisiones al determinar puntos de rocío donde la formación de fases es incipiente.
- La composición de las fases coexistentes puede ser solo determinada indirectamente en mezclas binarias y en general no se puede obtener en mezclas multicomponentes.
- Es imposible medir en sistemas iso-ópticos donde las fases coexistentes tienen aproximadamente el mismo índice de refracción.

Los métodos sintéticos se recomiendan como complemento de los métodos analíticos, ya que son apropiados para obtener datos volumétricos y datos de equilibrio a altas presiones.

### **1.2.2 Métodos dinámicos**<sup>[14,15]</sup>

Los métodos dinámicos se clasifican en método de recirculación, flujo continuo y semi-flujo. Estos métodos tienen distintas variantes dependiendo si la temperatura y presión son variables o constantes. El soluto es continuamente arrastrado con el solvente supercrítico, por lo que se pueden determinar solubilidades de compuestos sólidos dentro de un solvente supercrítico con este método.

#### **a) Método de recirculación**<sup>[1,14,15]</sup>

En este método las fases líquido y vapor circulan a contracorriente a través de la celda para alcanzar más rápido el equilibrio entre fases; utilizando dos bombas de recirculación. El líquido se introduce en la parte superior de la celda y fluye hacia abajo a través de la fase vapor, mientras el vapor entra por el fondo de la celda y burbujea hacia arriba en la fase líquida. El tipo de muestreo de la fase

líquida y vapor en el sistema de recirculación es variable dependiendo de las modificaciones realizadas por cada autor.

Consideraciones:

- La bomba de recirculación debe operar con pequeñas caídas de presión y tener un buen desempeño sobre el intervalo de temperatura y presión.
- Todas las partes del aparato tienen que estar colocadas dentro de un baño a temperatura constante y uniforme para evitar la vaporización o condensación parcial en las líneas de recirculación.

Desventajas:

- La solubilidad del sólido en el fluido supercrítico debe ser baja.
- Puede ocurrir un taponamiento de la línea de muestreo debido a la precipitación del sólido causado por la expansión del fluido.

Las consideraciones anteriores son muy importantes para las mediciones de Equilibrio Líquido-Vapor en la región cercana al punto crítico, donde pequeñas fluctuaciones en temperatura y presión originan cambios significativos en el comportamiento de fases.

## **b) Método de flujo constante**<sup>[1,14,15]</sup>

La fase líquida y vapor se introducen por separado a un precalentador donde se alcanza la temperatura requerida para el equilibrio, después se inyectan en un mezclador a temperatura y presión controlada, enseguida la mezcla pasa a una celda de equilibrio donde se separa la fase líquida y vapor. La composición en el equilibrio se determina a partir del número de moles de cada componente tomada de la masa pesada de líquido y volumen de vapor. Es posible medir el equilibrio de fases si se contiene un líquido y un sólido pesado.

## Ventajas

- ❑ Se tienen periodos cortos de residencia para los compuestos sensibles a la temperatura.
- ❑ Fácil de operar.
- ❑ El muestreo no perturba el equilibrio.
- ❑ Este método a menudo se aplica a la extracción por fluidos supercríticos. Es muy apropiado para una gran cantidad de tratamientos debido a su simplicidad y rapidez.

## Desventajas

- ❑ Se debe tener un control preciso tanto de la velocidad de alimentación como del nivel de líquido dentro de la celda para no perturbar el equilibrio y mantener la masa de los compuestos constante.
- ❑ Una apropiada técnica de muestreo se debe desarrollar para asegurarse de tomar la muestra representativa, especialmente en mezclas multicomponentes.
- ❑ Los datos de equilibrio pueden ser erróneos para mezclas de soluto multicomponentes cuando solamente el fluido supercrítico fluye continuamente, siendo necesario un sistema de agitación.

### **c) Método de semi-flujo**<sup>[1,14,15]</sup>

Conocido como método de flujo de un solo paso, método de saturación de gas o método de circulación de gas puro. En este método una fase es móvil y la otra permanece dentro de la celda de equilibrio.

Para las mediciones de Equilibrio Líquido-Vapor, se utiliza una corriente de gas a alta presión que pasa a través de dos celdas en serie que contienen la fase líquida; la primera celda funciona como un presurizador y la segunda como celda

de equilibrio. Cerca del equilibrio, el flujo de la fase vapor se reduce con presión y se envía a una trampa donde el líquido condensado se reúne, la cantidad de gas que sale de la trampa puede ser determinada volumétricamente, las muestras de la fase líquida se recogen en un dispositivo para ser despresurizadas y analizadas. Este método se aplica en la determinación de solubilidades de un gas inmerso en un líquido. Estos métodos no son útiles cuando la volatilidad relativa de la mezcla es alta, ya que en algunos casos se presenta inestabilidad en la operación de recirculación, además puede existir un error al considerar que la difusión del gas disuelto puede reemplazar el mezclado, debido a que se ha demostrado que la difusión no es suficiente para alcanzar el equilibrio, por lo que es necesario emplear un dispositivo de agitación.<sup>[15]</sup>

#### Ventajas:

- Se pueden obtener datos de manera rápida.
- Se puede medir un número considerable de datos a diferentes temperaturas y presiones, sin la necesidad de recargar la celda.

#### Desventajas:

- Se requiere de equipos de análisis (cromatografía de gases, líquidos, etc.).
- En el caso de ocurrir transiciones de fases estas podrían ser omitidas. Además se requiere manipular las muestras para su análisis.
- Los errores se propagan por el análisis de la muestra, el control de flujo de CO<sub>2</sub>, la medición del volumen recirculado de CO<sub>2</sub>.

Existen otros métodos experimentales para determinar equilibrio de fases que no corresponden a ninguna clasificación descrita anteriormente, un ejemplo es la técnica basada en la emisión de rayos X sobre el sistema en equilibrio. Algunos de los problemas que presentan cada uno de los métodos ya han sido

solucionados por diferentes autores. Al analizar las ventajas y desventajas de los métodos descritos anteriormente llegamos a la conclusión que el método estático analítico, es el utilizado en este trabajo para determinar las composiciones de líquido-vapor en el equilibrio. Ya que es fácil de alcanzar el equilibrio en este método, además de que el equipo a utilizar está dentro del laboratorio de termodinámica y ya se han hecho mediciones anteriormente en este laboratorio obteniéndose buenos resultados.<sup>[5,11,17]</sup>

### **1.3 Aparato experimental<sup>[15,18]</sup>**

Para determinar el Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano, se utilizó un equipo basado en el método estático-analítico. Se muestra a detalle en la figura 1.4

El aparato experimental consta de las siguientes partes:

- Celda de equilibrio
- Muestreador Neumático Movil ROLSI™
- Bomba de presurización
- Sistema de medición de temperatura y presión
- Cromatógrafo de gases
- Baño de aire

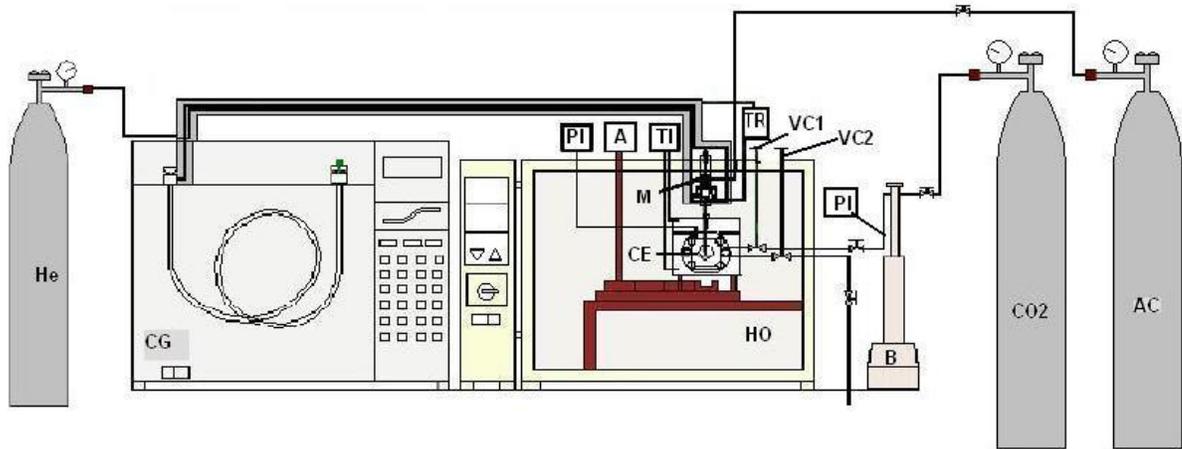


Figura 1.4 Diagrama del equipo experimental.<sup>[15]</sup>

**AC**, aire comprimido; **CG**, cromatógrafo de gases; **M**, muestreador neumático; **HO**, baño de aire; **B**, bomba de presurización; **CE**, celda de equilibrio; **PI**, indicador de presión; **TI**, Indicador de temperatura; **A**, agitador; **TR**, regulador de temperatura; **VC1**, válvula de alimentación; **VC2**, válvula de desfogue o des-gasificación.

### 1.3.1 Celda de equilibrio

La celda de equilibrio esta hecha de una aleación de titanio con un volumen interno de  $100 \text{ cm}^3$ . En esta se carga la mezcla de  $\text{CO}_2$ +heptano. Esta celda se encuentra termo regulada por un baño de aire (France Etuves) con una variación de  $\pm 0.05 \text{ K}$ . Dentro de la celda se tiene un agitador para favorecer las condiciones de equilibrio, el cual es accionado por medio de un campo magnético externo.<sup>[18]</sup>

La celda de equilibrio cuenta con dos bridas simétricas de titanio con ventanas de zafiro (diámetro:  $30 \pm 0.15 \text{ mm}$  y espesor:  $16 \pm 0.1 \text{ mm}$ ) que permiten observar las fases presentes dentro del sistema a estudiar y su movimiento. La impermeabilidad de las ventanas de zafiro se realiza por o-rings de oro (diámetro interno:  $26 \text{ mm}$ , espesor:  $0.5 \text{ mm}$ ) colocados en la cara interna de las ventanas de zafiro. Sellos helicoflex (recubiertos de titanio diámetro interno:  $23.3 \text{ mm}$ , espesor:  $3.3 \text{ mm}$ ) se utilizan en la parte externa de las ventanas para mantenerlas selladas sobre la brida. En la parte superior de la celda está una la brida de acero inoxidable, en donde se localiza la entrada del transductor de presión con un diámetro exterior de  $1/16''$ , la entrada del muestreador capilar, así como un

termopozo para insertar una sonda de temperatura de platino. Esta brida funciona como tapa de la celda y se une a esta por medio de un sello de nitrilo que resiste el ataque químico del CO<sub>2</sub> y temperaturas mayores de 383 K, evitando así fugas de la celda.

### 1.3.2 Muestreador Neumático Móvil ROLSI™ [15,18,19]

El muestreador neumático accionado por aire comprimido envía la muestra al cromatógrafo de gases por medio de un circuito de gas acarreador. La cantidad de muestra que se retira de la celda es controlada por un cronometro digital Crouzet®, con el que se controla el tiempo de apertura de una válvula de aguja para permitir el paso de muestras. El tiempo de apertura es entre 0.05 y 4 segundos. La capacidad interna del capilar es de 1µL. El muestreador es calentado por un termo-cople, que contiene una resistencia térmica, a una temperatura a la cual las muestras de vapor no condensan y las muestras liquidas se vaporizan antes de llegar al cromatógrafo de gases.

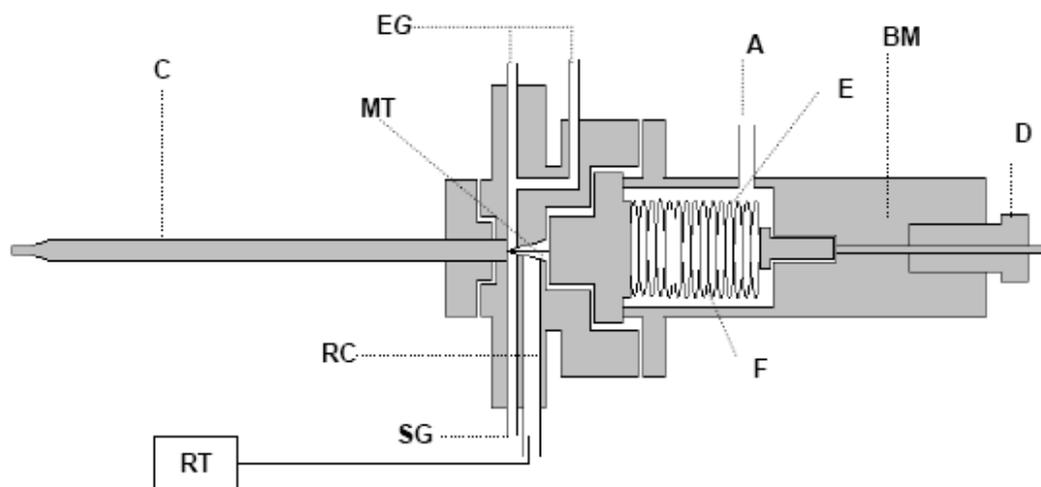


Figura 1.5 Muestreador Neumático ROLSI™ [15,18,19]

**A**, Entrada de aire comprimido; **BM**, Cuerpo; **C**, Capilar; **D**, tornillo diferencial; **E**, Espacio libre; **F**, fuelle; **MT**, micro-tapón; **EG**, entrada de He; **RC**, resistencia térmica; **RT**, regulador de temperatura; **SG**, salida de gas He al cromatógrafo.

### **1.3.3 Sistema de medición de presión y temperatura**

La celda cuenta con una línea que utiliza un tubo capilar conectado a un transductor de presión marca Druck 910-1756 con compensación de temperatura hasta 303 K, que permite mediciones hasta de 35 MPa, ubicado afuera del horno de calentamiento, cubierto con aislante para mantener la temperatura y conectado a un indicador de presión manométrica Druck DPI 145.

Para realizar las mediciones de temperatura en la celda, se utilizan sondas de temperatura de platino 100- $\Omega$ /273 K con un diámetro de 2 mm. Estas están conectadas a un indicador digital de temperatura. Las sondas de temperatura se insertan en el termo-pozo de la brida y en el termopozo del cuerpo de la celda. La temperatura reportada durante las mediciones, corresponde a un promedio de ambas.

### **1.3.4 Cromatógrafo de gases**

El Cromatógrafo de gases utilizado es marca Hewlett Packard GC 5890 series II, se utilizó una columna empacada Alltech Porapak Q 80/10 de 3'x1/8", utilizando como gas acarreador Helio grado cromatográfico con 99.998% de pureza, que al mismo tiempo funciona como gas de referencia para el detector TCD.

Las condiciones de operación utilizadas para el sistema CO<sub>2</sub>+heptano fueron; en el horno 463.15 K, en el inyector 483.15 K y para el detector 513.15 K. el flujo utilizado de gas acarreador fue de 30ml/min y de gas de referencia de 45ml/min.

## **1.4 Calibración de los equipos de medición<sup>[15,20]</sup>**

Para obtener los datos experimentales medidos en este trabajo, fue necesario realizar la calibración del equipo de medición, ya que de esta forma podemos saber la precisión que tienen los resultados obtenidos. En este trabajo

solo se presenta una descripción de las calibraciones que fueron realizadas con anterioridad en el Laboratorio de Termodinámica.

a) Calibración de las sondas de temperatura.

El equipo cuenta con dos sondas de temperatura, las cuales se calibraron contra un patrón secundario de referencia de platino de 25  $\Omega$ . El procedimiento consiste en colocar las sondas en un baño de agua destilada fijando la temperatura y esperando a que se estabilice alrededor de tres horas, posteriormente se toman las lecturas de temperatura para cada sonda.<sup>[15,20]</sup>

b) Calibración de transductor de presión.

El transductor de presión marca Druck 910-1756 se calibró utilizando una balanza de pesos muertos. El procedimiento se realizó aumentando y disminuyendo la presión gradualmente, adicionando y quitando pesos a la balanza. De acuerdo a las calibraciones realizadas, el error experimental es de 0.04%.

c) Calibración del detector de conductividad térmica (TCD).<sup>[21,22]</sup>

Para obtener el número de moles que existen en cada fase al momento de las mediciones, es necesario conocer el factor de respuesta entre los compuestos y el detector del Cromatógrafo. Esta calibración consiste en inyectar volúmenes conocidos de heptano de 0.1 - 0.5  $\mu\text{L}$  y 1.0 - 5.0  $\mu\text{L}$  con jeringas marca Agilent. Para la calibración del detector con  $\text{CO}_2$  se inyectaron volúmenes de 50 - 250  $\mu\text{L}$  y 100 - 1000  $\mu\text{L}$ . Se inyectaron mas de cinco muestras de cada volumen, y la condición para seleccionar el punto fue que al menos cinco de ellas tuvieran diferencias de pico menores de 1.0% en reproducibilidad. Las condiciones cromatográficas utilizadas para las calibraciones fueron las mismas que se utilizaron en las mediciones.

La relación del área con el número de moles se calculó por medio de un polinomio:

Para el CO<sub>2</sub> (50 - 250 μL):

$$y = 5.84443437x10^{-18} x^2 + 1.45965700x10^{-11} x \quad (1.1)$$

Para el CO<sub>2</sub> (100 - 1000 μL):

$$y = 1.21679611x10^{-18} x^2 + 1.89118515x10^{-11} x \quad (1.2)$$

Para el heptano (0.1 - 0.5 μL):

$$y = 4.4024496x10^{-19} x^2 + 5.8740602x10^{-12} x \quad (1.3)$$

Para el heptano (1.0 – 5.0 μL):

$$y = 1.2002405x10^{-19} x^2 + 6.1087489x10^{-12} x \quad (1.4)$$

Donde  $y$  es el número de moles y  $x$  es el área obtenida por el cromatógrafo.

Cuando se obtiene un área pequeña en el cromatograma se utiliza el primer polinomio (1.1) para el caso del CO<sub>2</sub>. En caso de obtener un área mayor, se utiliza el segundo polinomio (1.2). Esta regla aplica también para el heptano.

### **1.5 Procedimiento experimental para determinar ELV<sup>[15]</sup>**

Terminadas las calibraciones de presión, temperatura y del detector TCD se procede a cargar la celda, previo lavado y secado todas las partes del equipo.

1. Se adiciona en la CE 50 ml del compuesto líquido (heptano) para poder medir cerca del punto crítico de la mezcla.

2. Se eliminaron las impurezas inyectando CO<sub>2</sub> en la celda y degasando tres veces.

3. Se presurizó el sistema adicionando el compuesto ligero ( $\text{CO}_2$ ) por medio de una bomba a 2 MPa.

4. Se fijo la temperatura a la cual se realizaron las mediciones iniciando la agitación dentro de la celda; antes de iniciar la medición fue necesario esperar al menos cuatro horas en un cambio de temperatura y alrededor de media hora en un cambio de presión para que ambas variables se estabilizaran y de esta manera se alcance el equilibrio de la mezcla.

6. Alcanzado el equilibrio, se realizó un muestreo de la fase deseada estableciendo el tiempo de apertura del muestreador y ajustando el tornillo diferencial del muestreador con el propósito de que las áreas de cada compuesto que reporta el cromatógrafo se encuentren dentro de las curvas de calibración del detector (TCD) para cada compuesto y también evitar que la columna se sature.

7. Se tomaron varias muestras manteniendo el nivel del capilar del muestreador en una sola altura para cada presión y se eligieron las últimas cinco composiciones esperando una reproducibilidad menor al 1.0%.

8. En cada muestreo se registraron datos de presión y temperatura para cada fase. Los resultados obtenidos para la mezcla  $\text{CO}_2$ +heptano se presentan en el capítulo 3.

## CAPÍTULO 2

### DENSIDADES DE LÍQUIDO COMPRIMIDO

El líquido comprimido es una sustancia que está en estado líquido y que no esta a punto de evaporarse sino que necesita una adición de calor o una disminución en la presión para hacerlo. Líquido comprimido o líquido subenfriado corresponden a la misma situación: comprimido por que se trata de un líquido a una presión mayor a la presión de saturación a la temperatura del sistema; subenfriado por que se trata de un líquido a una temperatura menor a la temperatura de saturación a la presión del sistema.

Las propiedades termodinámicas, como la energía interna y la entalpía, con las cuales se calcula el calor y trabajo requerido por los procesos industriales, se evalúan a partir de datos volumétricos. Por otra parte, las relaciones presión-volumen-temperatura (PvT) son importantes para la medición de flujos y determinación del tamaño de recipientes y tuberías.<sup>[1]</sup>

#### **2.1 Principios generales de medición de propiedades PvT<sup>[10]</sup>**

Las propiedades volumétricas a estudiar en este trabajo son presión, volumen y temperatura (PvT). Estas propiedades están relacionadas entre sí, por lo que de la forma en que se combinen dependerá la forma de medición que se realice. En algunos métodos de medición, el fluido en estudio es contenido en un volumen conocido y la presión y temperatura son medidas y/o controladas. Generalmente las mediciones se llevan a cabo variando una propiedad y determinando el efecto en la segunda, por ejemplo se puede variar el volumen y examinar el efecto del cambio de la presión manteniendo la temperatura constante. Si el volumen se mantiene constante, la presión es medida como función de la temperatura.

Las mediciones a presión constante pueden proveer la misma información que aquellas a volumen constante, pero el método no es muy utilizado, ya que

experimentalmente es muy difícil llevarlo a cabo, debido al volumen relativamente grande que se requiere para mantener constante la presión. Los experimentos involucrando cambios en presión, volumen y temperatura son raramente usados, puesto que su aplicación es complicada por el hecho de estar variando tres propiedades simultáneamente. Basado en lo anterior los métodos para la determinación experimental de propiedades volumétricas (PvT) se pueden determinar con:

1. Mediciones a temperatura constante.
2. Mediciones a presión constante.
3. Mediciones a volumen constante.

Los métodos a temperatura constante consisten en la compresión de una cantidad conocida del fluido, haciendo mediciones ya sea de la variación del volumen ocupado por el fluido, o de la variación de la masa del fluido encerrado en un volumen constante, determinándose así la curva isotérmica. En el caso de mediciones a presión constante, la variación de temperatura del fluido ocurre a medida que el volumen o la masa cambian para mantener la presión constante, aquí se determinan curvas isobáricas. Los métodos a volumen constante consisten de mediciones de presiones y temperaturas de una cantidad de fluido mantenida en un volumen constante, en este caso se determinan curvas isocóricas.

## **2.2 Comportamiento de propiedades PvT de sustancias puras**

Las fronteras de fase en un diagrama  $P-T$ , aparecen en un diagrama  $P-V$  como áreas que representan regiones donde dos fases, sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor coexisten en equilibrio a una temperatura y presión dadas.

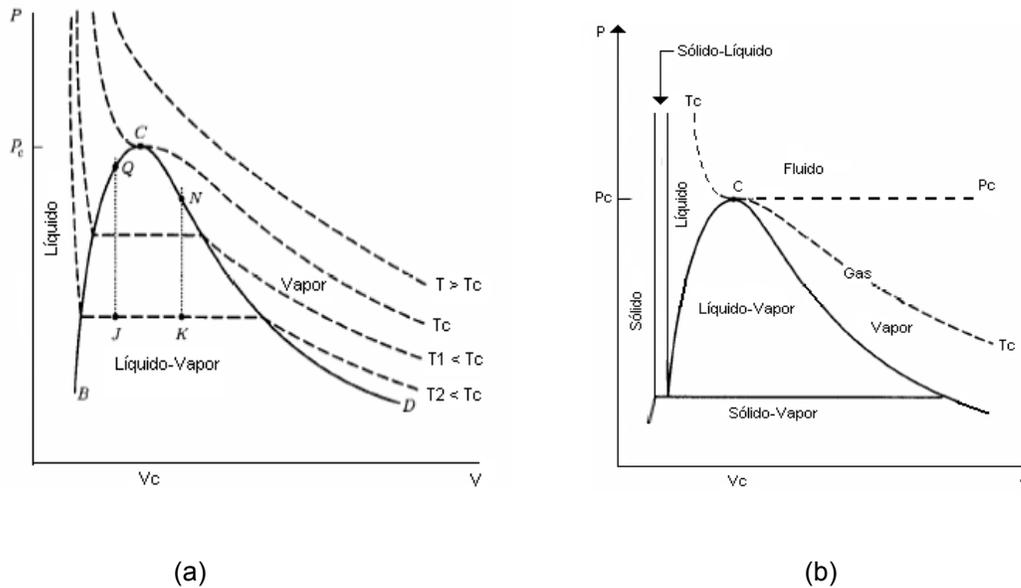


Figura 2.1. Diagrama  $P$ - $V$  para: a) sustancia pura, b) regiones líquido, líquido-vapor y vapor.<sup>[10]</sup>

En la figura 2.1.a se superponen cuatro isotermas en esa parte del diagrama  $P$ - $V$  de la figura 2.1.b que representa regiones de líquido, líquido-vapor y vapor. La línea marcada con  $T > T_c$  es una isoterma para una temperatura mayor que la crítica. Las líneas marcadas como  $T_1$  y  $T_2$  corresponden a temperaturas subcríticas, y están formadas por tres segmentos distintos. Los segmentos horizontales representan el cambio de fase entre líquido y vapor. La presión constante para la que esto sucede a una temperatura determinada es la presión de saturación o de vapor, y está dada por el punto de la figura 2.1.b donde la isoterma cruza la curva de vaporización.<sup>[10]</sup>

### 2.3 Densidades de fluidos supercríticos

La densidad de un fluido supercrítico es la variable principal que influye en el poder solvente de un fluido supercrítico. La recuperación del soluto se puede realizar con pequeños cambios en la presión o la temperatura cuando se acerca al punto crítico. En la figura 2.2<sup>[23]</sup> se muestra el efecto de la presión y temperatura sobre la densidad del dióxido de carbono cerca del punto crítico. Para tener una solubilidad considerable del soluto en el solvente, la densidad de dicho solvente debe ser mayor a la densidad crítica del mismo, en caso contrario el poder solvente sería relativamente bajo. Para lograr que esto se cumpla es necesario

que la temperatura y la presión sean mayores a la presión y temperatura crítica del solvente.<sup>[11,23]</sup>

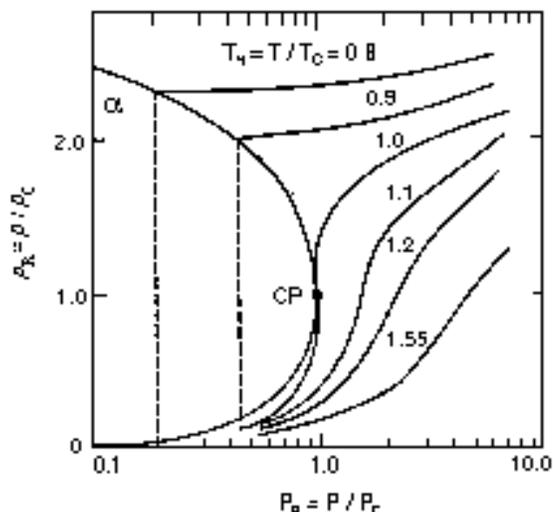


Figura 2.2. Variación de la densidad en función de la presión (reducidas).<sup>[23]</sup>

Como puede observarse en la tabla 2.1, la densidad de un fluido supercrítico se podría decir que es semejante a la del líquido. La viscosidad de un fluido supercrítico está entre la de un líquido y la de un gas, originando en los fluidos supercríticos propiedades hidrodinámicas más favorables que las de un líquido. La difusividad de los fluidos supercríticos se asemeja a las de un gas, favoreciendo la transferencia de masa. Los fluidos supercríticos presentan una muy baja tensión superficial que les permite penetrar en sólidos porosos y en lechos empacados con mayor facilidad que los líquidos.

Tabla 2.1 Comparación de algunas propiedades, entre los estados líquido, gas y fluido supercrítico del  $\text{CO}_2$ <sup>[11,24]</sup>

Propiedad	Gas	Fluido supercrítico	Líquido
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$(0.1 - 2.0) \times 10^{-3}$	0.4 - 1.0	0.6 - 1.6
Viscosidad ( $\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$ )	$(1.0 - 3.0) \times 10^{-4}$	$(3.0 - 10.0) \times 10^{-4}$	$(0.2 - 3.0) \times 10^{-2}$
Coefficiente de difusividad ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	0.1 - 0.4	$(7.0 - 2.0) \times 10^{-4}$	$(0.2 - 2.0) \times 10^{-5}$

## **2.4 Métodos experimentales para determinar la densidad del líquido comprimido**

Los métodos experimentales para determinar propiedades volumétricas de fluidos se dividen en dos grandes grupos, de acuerdo a la clasificación realizada por Tekac et al.<sup>[25]</sup> Un grupo está formado por aquellos métodos en los cuales el volumen del fluido es determinado directamente en función de la temperatura y la presión, este tipo de métodos se denominan directos. El otro grupo está formado por aquellos en los que una propiedad relacionada con la densidad es medida, como por ejemplo la velocidad del sonido o el periodo de vibración, y después la densidad es calculada con ecuaciones que relacionan la propiedad medida con la densidad, a estos métodos se les denomina indirectos. Generalmente en estos métodos se emplea un fluido de referencia.<sup>[1]</sup> En la figura 2.3 se muestra una clasificación de los métodos más representativos para determinar propiedades volumétricas:

### **2.4.1 Métodos directos**

En la figura 2.3 los métodos directos se dividen en volumen variable, volumen constante y volumen pesado. Estos métodos se caracterizan por el uso de celdas para medir las propiedades PvT de un fluido puro o de una mezcla de fluidos. Las celdas constan principalmente de un contenedor, el cual determina la magnitud de los cambios en volumen del fluido y un medidor de volumen. Existen tres tipos básicos de medidores de volumen: de pistón líquido, de pistón sólido y de fuelle.

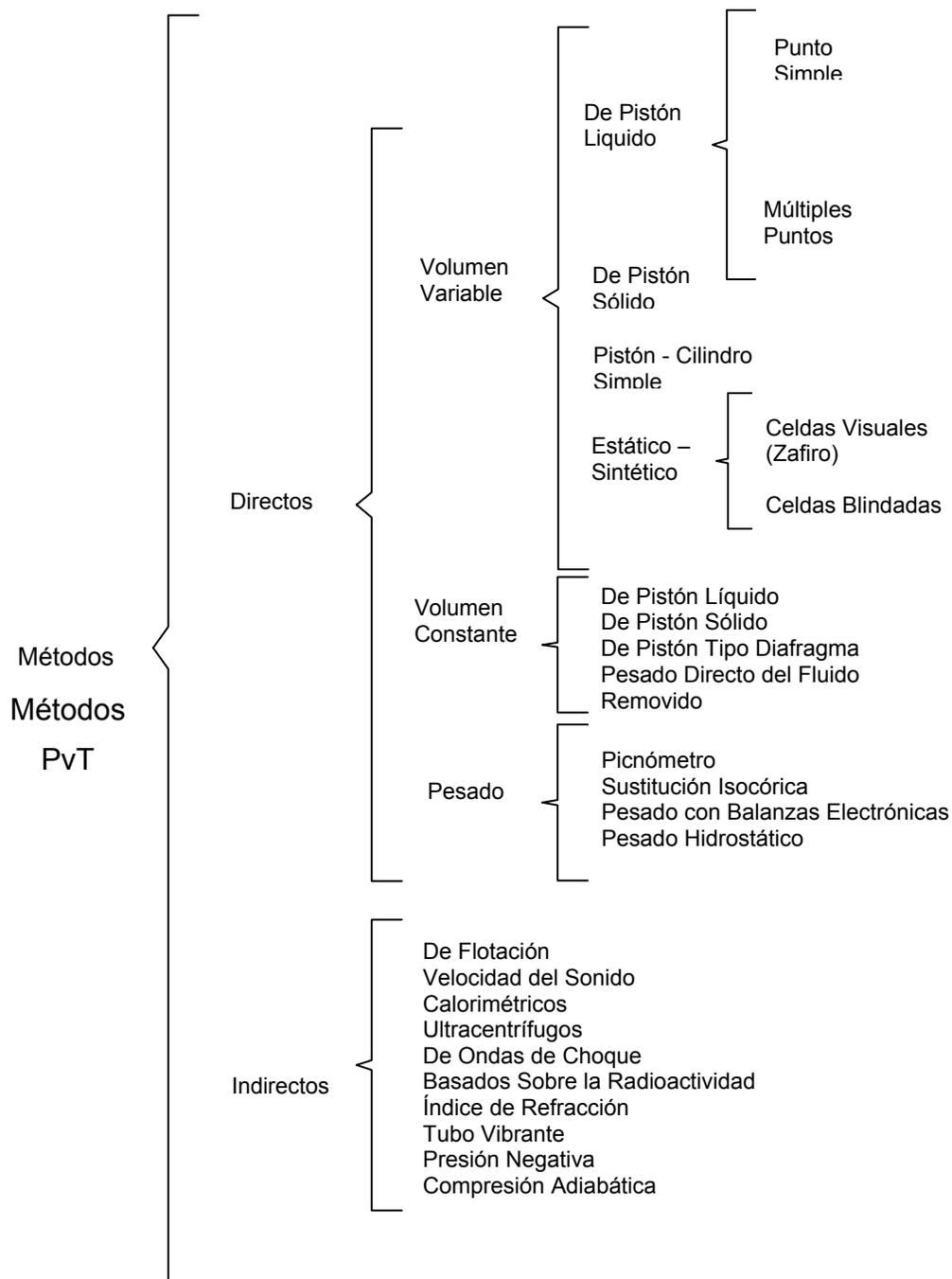


Figura 2.3. Diagrama de clasificación de los métodos experimentales para determinar propiedades volumétricas. <sup>[25]</sup>

## 2.4.2 Métodos indirectos

En los métodos indirectos existen diferentes formas para determinar las propiedades PvT, basados en la relación que existe entre algunas de las propiedades de los líquidos, como el periodo de vibración, velocidad del sonido, capacidad calorífica, índice de refracción.

En este trabajo se realizaron las mediciones de densidades en un aparato que consta de un densímetro de tubo vibrante. El principio de medición de éste densímetro se basa en la relación existente entre el periodo de vibración de un resorte y la masa del mismo.<sup>[26]</sup>

## 2.5 Aparato experimental

El aparato experimental utilizado para la medición de las densidades presentadas en este trabajo cuenta con dos secciones principalmente, que son la celda visual de zafiro y el densímetro de tubo vibrante que esta basado en un método indirecto para medir propiedades PvT. El equipo se localiza en un cuarto con sistema de aire acondicionado que permite controlar la temperatura y la humedad en el ambiente, estas condiciones deben permanecer constantes con el fin de minimizar el efecto de la humedad al realizar las diferentes pesadas de la celda en la balanza analítica, y también poder controlar la temperatura del sistema de medición.

El equipo utilizado se muestra en la figura 2.4. con sus diferentes partes. La celda de presurización y carga esta conformada por un tubo de zafiro visible, de 1 cm de diámetro interno, 10 cm de altura y 1 cm de espesor, junto con dos bridas de titanio; el densímetro de tubo vibrante DMA60/512P de Anton Paar tiene volumen de medición de 1 cm<sup>3</sup>; la denominación DMA60 se refiere al medidor de frecuencia y la denominación 512P corresponde al tipo de celda de medición y material. La escala de aplicación del equipo va de 263.15 a 423.15 K en temperatura y de 0 a 70 MPa. La incertidumbre sobre la densidad es de 1x10<sup>-4</sup> g/cm<sup>3</sup>. La celda de zafiro tiene un baño de aire SPAME el cual opera de 303.15 a

473.15 K. La regulación de la temperatura del densímetro se realiza por medio de un baño de recirculación Polyscience que opera de 308.15 a 513.15 K, el cual tiene una estabilidad de 0.01 K de acuerdo al fabricante. Para poder observar con mayor detalle el comportamiento del fluido dentro de la celda de zafiro, se cuenta con un catetómetro el cual cuenta con una cámara de video con la que se observa la imagen aumentada del interior de la celda en un monitor. Este aparato permite observar la aparición de una nueva fase en el sistema y es útil para el caso de mediciones que involucran mezclas de compuestos. Además cuenta con un controlador para mover la cámara de video y observar la celda desde su parte inferior hasta la superior.

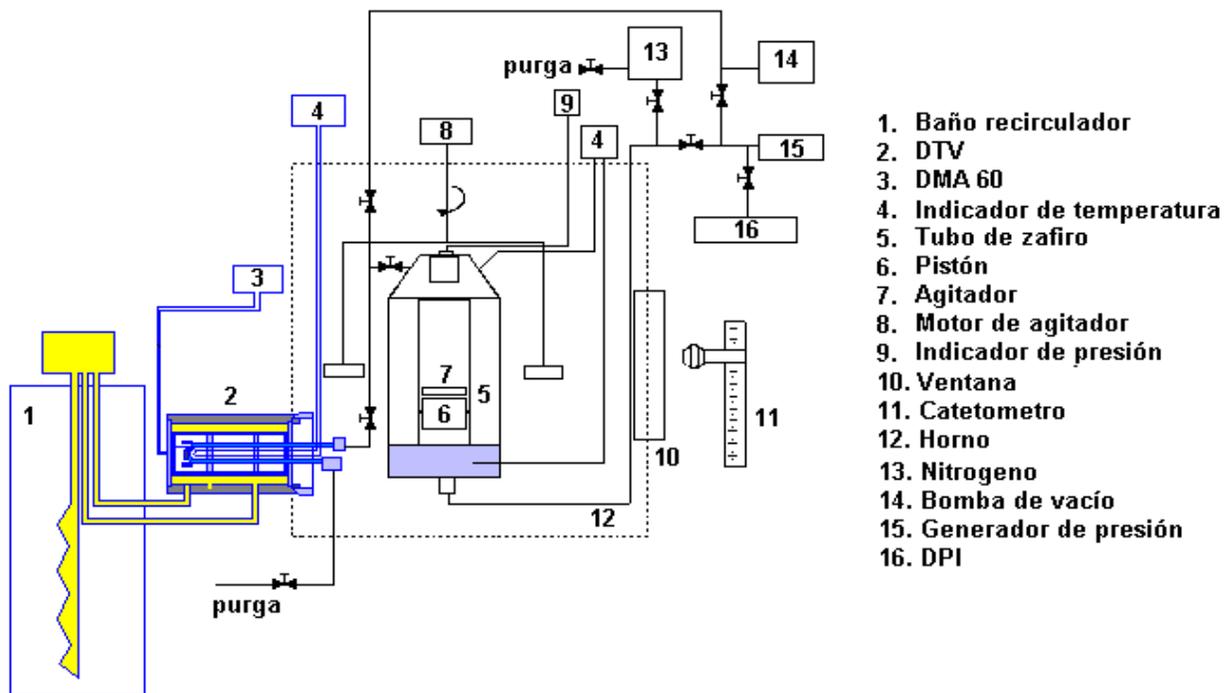


Figura 2.4 Diagrama del equipo para determinar densidades.<sup>[11]</sup>

La agitación del fluido en la celda se realiza con una barra magnética cubierta de teflón que se coloca dentro de la celda y que es accionada por medio de un campo magnético externo, generado por cuatro magnetos girando fuera de la celda. El fluido se somete a agitación mientras la presión del sistema se modifica hasta alcanzar el equilibrio.

### 2.5.1 Densímetro de tubo vibrante

El densímetro de tubo vibrante es un método indirecto de acuerdo a la clasificación anterior. El principio de tubo vibrante ha sido empleado ampliamente a lo largo de los años de manera exitosa para el estudio experimental de propiedades PvT de fluidos y mezclas de fluidos. Tiene alta precisión y aplicabilidad para realizar mediciones de densidades de líquido en un amplio intervalo de temperaturas y presiones por lo que es atractivo para los experimentadores y competitivo comparado con los métodos clásicos. La técnica del densímetro de tubo vibrante es un método indirecto que tiene algunas ventajas con respecto a otras técnicas <sup>[27]</sup>, como son el utilizar cantidades pequeñas de muestra y tiempos cortos de medición.

Este aparato ha sido utilizado para determinar densidades de líquido a presión atmosférica, densidades de líquido comprimido a altas temperaturas y presiones, y densidades de saturación de equilibrios de fases LV, LL, LLV.

Con el tubo vibrante de volumen interno  $v$ , masa  $m_0$ , lleno de un fluido con densidad  $\rho$ , suspendido de un resorte con constante de elasticidad  $K$  (relacionado al modulo de Young  $E$ , longitud, radio del tubo, la compresibilidad y expansión térmica del material debido a la temperatura y presión para el tubo vibrante), se tendrá una frecuencia de oscilación propia:<sup>[11,26]</sup>

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m_0 + \rho V}} \quad (2.1)$$

Ecuación de la cual se obtiene la densidad:

$$f^2 = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \frac{K}{m} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{K}{m_0 + \rho V} \Rightarrow \frac{1}{f^2} = 4\pi^2 \left(\frac{m_0}{K} + \rho \frac{V}{K}\right) \quad (2.2)$$

Despejando la densidad  $\rho$  nos queda la siguiente ecuación:

$$\rho = A(\tau^2 - B) \quad (2.3)$$

Donde  $\tau$  es el periodo de vibración y los términos A y B son respectivamente

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{K} 4\pi^2 V \quad (2.4)$$

$$B = 4\pi^2 \frac{m_0}{K} \quad (2.5)$$

En este método, la densidad se deduce de la frecuencia de resonancia que presenta un cuerpo, en forma de “U”, que contiene el fluido en estudio. En este caso el fluido en estudio, es parte del sistema vibrante, por lo que se afecta directamente su masa y su frecuencia de resonancia.<sup>[11,26,28]</sup>

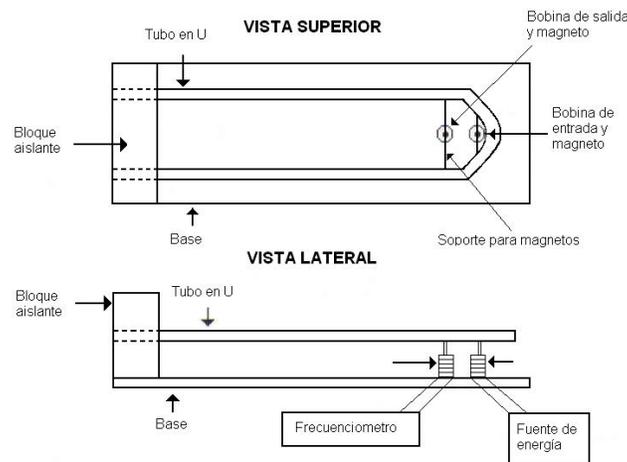


Figura 2.5 Diagrama del densímetro de tubo vibrante.<sup>[26]</sup>

De acuerdo a la figura 2.5, el densímetro consta de un bloque aislante que sujeta los extremos del tubo y lo aísla de vibraciones externas. En la sección libre del tubo, hay montados dos magnetos y en la base del densímetro se localizan dos bobinas que se prolongan hasta los magnetos. Una fuente de energía eléctrica se conecta a la bobina de entrada y el contador universal (HP 53131A) se conecta a la bobina de salida. El densímetro opera al activar la bobina de entrada con la fuente de energía eléctrica, aplicando una fuerza en el magneto haciendo que el tubo vibre; un circuito de retroalimentación optimiza el tiempo entre cada pulso. Al vibrar transversalmente, el tubo hace que el segundo magneto se mueva

entrando y saliendo de la bobina de salida, este movimiento induce una corriente en una frecuencia o periodo propio de la oscilación.<sup>[11]</sup>

### 2.5.2 Celda de presurización y carga

La celda de presurización y carga contiene el fluido a estudiar para someterlo a altas presiones. Esta celda consiste en un tubo de zafiro que se encuentra montado entre dos bridas unidas con tres columnas de acero. La brida superior cuenta con un termo pozo para insertar la sonda de platino para monitorear la temperatura de la celda, la misma brida funciona como soporte para el transductor de presión, con el que se obtiene una señal de datos en milivoltios que con las calibraciones previas, permiten conocer la presión en bares dentro de la celda; en un costado de la brida se encuentra la entrada de la válvula de carga, por donde se alimenta la muestra de la celda hacia el densímetro, también por esta válvula se alimenta el componente más ligero (gas) hacia la celda. En la brida inferior se localiza la entrada de la línea de presurización, por la cual se alimenta nitrógeno gaseoso que desplaza el pistón con el que se presuriza la muestra dentro del tubo de zafiro.

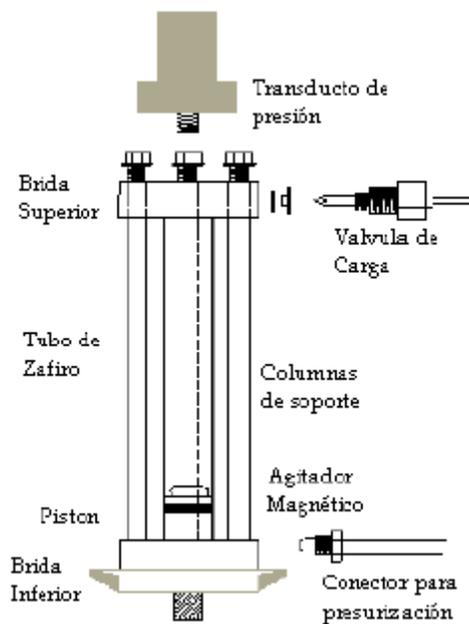


Figura 2.6 Esquema de la celda de presurización y carga.<sup>[11]</sup>

Las bridas están unidas al tubo de zafiro por medio de sellos de nitrilo (o-rings) y de teflón con lo que se evitan fugas de la celda, en la válvula de carga, el transductor de presión y el pistón.

Para medir la temperatura de la celda y del densímetro se utilizaron unas sondas de platino de  $100 \Omega / 273 \text{ K}$  con un diámetro de 2 mm. Estas sondas están conectadas a un indicador digital de temperatura Automatic System Laboratories F250. Una de las sondas se inserta en el termopozo de la brida superior de la celda de carga y presurización y la otra en el densímetro de tubo vibrante.

## **2.6 Calibración de los equipos de medición**

Los sistemas de medición de presión, temperatura y densidad fueron calibrados previamente a las mediciones realizadas. En este trabajo solo se mencionan los detalles más sobresalientes de estas calibraciones.<sup>[1]</sup>

### a) Calibración de las sondas de platino.

Las sondas de temperatura se calibraron utilizando un sistema de referencia compuesto por una sonda de platino de  $25 \Omega$ . El procedimiento consiste en colocar las tres sondas junto con la de referencia en un baño líquido de recirculación, se fija la temperatura inicial de calibración y después de una hora se toman diez lecturas de la temperatura de referencia y la temperatura de las tres sondas. Al terminar las mediciones de temperatura se realiza un proceso de subir y bajar temperatura tres veces. La incertidumbre en las mediciones de temperatura es estimada de  $\pm 0.03\text{K}$ .

### b) Calibración del transductor de presión.

La calibración del sistema de medición de presión se realiza respecto a un patrón primario, que consiste en una balanza de pesos muertos cuya precisión es de 0.005%. Se utiliza un barómetro digital para el monitoreo de la presión atmosférica. Las calibraciones se realizan de 313 a 363 K

con incrementos de temperatura de 5 K aproximadamente. La incertidumbre en las mediciones de presión es estimada de  $\pm 0.008$  MPa en la escala completa de medición.

c) Calibración del densímetro de tubo vibrante.

Para la calibración del densímetro se utilizó la técnica de dos fluidos de referencia, en este caso se utilizó agua grado HPLC y nitrógeno grado cromatográfico. Los periodos de vibración del agua y del nitrógeno se midieron a las mismas condiciones de presión y temperatura utilizadas en este trabajo. Las mediciones se realizaron subiendo y bajando la presión para cada fluido. La incertidumbre asociada con las mediciones de densidad es estimada de  $\pm 0.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

d) Calibración de la balanza analítica.

Se utilizó una balanza analítica Startorinous que es calibrada con una masa de 1 kg. La calibración se realiza cada vez que se carga una mezcla binaria en la celda de zafiro. Antes de iniciar la calibración se debe nivelar la balanza y se somete a diferentes esfuerzos adicionando diferentes masas con el fin de mejorar la respuesta de la balanza. Para determinar la masa en cada caso, es necesario realizar diez mediciones de masa.

## **2.7 Procedimiento experimental para determinar densidades**

Las mediciones de las densidades son llevadas a cabo a temperatura y composición constantes variando la presión del sistema. El procedimiento para determinar las densidades se describe a continuación.<sup>[1]</sup>

1. La celda se limpia con solventes químicos (etanol y acetona) al igual que las tuberías del sistema para eliminar cualquier contaminante. Se seca con nitrógeno a presión. La celda es degasada al vacío junto con las líneas de tubería

del aparato experimental con la finalidad de asegurar que no contenga alguna sustancia que pudiera contaminar el sistema.

2. Se llena la celda con el fluido que se va estudiar, en este caso heptano. El llenado de la celda se describirá en detalle en la sección 2.7.1 de este capítulo.

3. Las temperaturas de baño de aire y del baño líquido son fijadas a las condiciones deseadas. La estabilización de la temperatura en el sistema fue de 2 horas al iniciar las mediciones (313.15 K) y de una hora y media entre cada cambio de temperatura posterior. Las temperaturas de la celda y del densímetro fueron mantenidas al mismo valor nominal.

4. Una vez que la temperatura está estable, la válvula de alimentación es abierta para alimentar el fluido en estudio al DTV y la presión se incrementa al máximo (25 MPa) y después se disminuye hasta 1 MPa, repitiéndose el procedimiento tres veces. Esto tiene como objetivo someter a un cierto esfuerzo al transductor de presión y al DTV previo a empezar mediciones, para ajustar las partes mecánicas del transductor de presión y el DTV antes de realizar las mediciones, además que la calibración tanto en presión como del densímetro se realiza de esta forma.

5. Se realizan las mediciones de densidad desde la presión inicial de medición hasta 25 MPa con incrementos de 1 MPa aproximadamente. La presión inicial de medición para un fluido puro es de 1 MPa en todos los casos estudiados aquí, mientras que para el sistema CO<sub>2</sub>+heptano las mediciones iniciaron en presiones por arriba de la curva de Equilibrio Líquido-Vapor, esto para garantizar que las mediciones fueran llevadas a cabo en fase homogénea de líquido comprimido. En cada presión de medición se toman cuatro lecturas de las diferentes variables involucradas, que son las señales de las sondas de temperatura, la del transductor de presión y el periodo de vibración del DTV. Por lo que la presión y la densidad en cada punto son el promedio de las cuatro mediciones tomadas, y la temperatura de la isoterma es el promedio de todas las lecturas de la sonda del densímetro tomadas durante las mediciones.

6. Al terminar de medir una isoterma, la presión es disminuida hasta la presión inicial de la siguiente medición y la temperatura es incrementada. Las mediciones fueron realizadas de 313 a 363 K con incrementos cada 10 K aproximadamente. Una vez que se estabiliza la temperatura se repiten los pasos 4 y 5 de este procedimiento.

### 2.7.1 Llenado de la celda de zafiro

Para el llenado de la celda de zafiro se pueden presentar dos casos,<sup>[29]</sup> uno es cuando se trata de un líquido (heptano) y el otro es el caso de una mezcla binaria (CO<sub>2</sub>+heptano), estos dos casos se describen a continuación:

1.- Para la determinación de las densidades del heptano la celda se llena agregando 10 ml de heptano a la celda de zafiro. Como se mencionó anteriormente se eliminan las impurezas agregando CO<sub>2</sub> y desfogándolo tres veces. Posteriormente el líquido contenido en la celda es degasado utilizando una bomba de vacío y bajo agitación vigorosa. El tiempo empleado para el degasado para el heptano fue de media a una hora aproximadamente, asegurándose que en la celda no burbujeara el heptano.

2.-Para una mezcla (CO<sub>2</sub>+heptano), el método utilizado se denomina de pesadas sucesivas. Primero la celda de zafiro sin contener ninguna sustancia es degasada, extrayendo el aire contenido dentro de esta. Una vez degasada la celda, la válvula de carga es cerrada (válvula que permite el paso al densímetro). La celda es desmontada y pesada en la balanza analítica, obteniéndose la masa de la celda vacía ( $m_1$ ), posteriormente el transductor es retirado de la brida superior para agregar directamente la sustancia líquida (heptano). Una vez agregada la cantidad calculada de sustancia se procede a reinstalar el transductor de presión en la brida superior. Posteriormente la celda es conectada al aparato para degasar la sustancia correspondiente siguiendo los mismos pasos que para la celda vacía. Una vez degasada, la celda es desconectada del aparato y pesada nuevamente en la balanza analítica, obteniéndose la masa de la celda vacía+heptano ( $m_2$ ).

La cantidad de heptano en la mezcla se calcula con la siguiente ecuación:<sup>[1]</sup>

$$m_{\text{soluto}} = m_2 - m_1 \quad (2.6)$$

La celda es conectada nuevamente al aparato y se agrega la cantidad de CO<sub>2</sub> calculada con la bomba. En este paso solo la línea de tubería que esta en contacto con el CO<sub>2</sub> y la bomba es degasada. La celda conteniendo el heptano y el CO<sub>2</sub> es pesada en la balanza analítica, obteniéndose la masa  $m_3$ . La cantidad de CO<sub>2</sub> en la celda se calcula con la siguiente ecuación:

$$m_{\text{CO}_2} = m_3 - m_2 \quad (2.7)$$

La composición de la mezcla se calcula con la siguiente ecuación:

$$x_{\text{soluto}} = \frac{m_{\text{soluto}} / W_{\text{soluto}}}{m_{\text{soluto}} / W_{\text{soluto}} + m_{\text{CO}_2} / W_{\text{CO}_2}} \quad (2.8)$$

$$x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{\text{soluto}} \quad (2.9)$$

Donde  $x_{\text{soluto}}$  es la fracción mol del heptano y  $x_{\text{CO}_2}$  es la fracción mol del CO<sub>2</sub>.

### 2.7.2 Cálculo de las densidades

La densidad de un fluido bajo estudio en un DTV es obtenida por medio de la siguiente ecuación:<sup>[1]</sup>

$$\rho_F = \rho_{\text{H}_2\text{O}} + K(\tau_F^2 - \tau_{\text{H}_2\text{O}}^2) \quad (2.10)$$

Donde  $\rho_F$  es la densidad del fluido bajo estudio,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  es la densidad del agua,  $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\tau_F$  son los periodos de vibración del agua y el fluido bajo estudio respectivamente, y la constante K se determina en términos de dos fluidos de referencia, utilizando la siguiente expresión:

$$K = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{N}_2}}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \tau_{\text{N}_2}^2} \quad (2.11)$$

Se utilizaron H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> como fluidos de referencia. El H<sub>2</sub>O utilizada fue grado HPLC y el N<sub>2</sub> fue grado cromatográfico. Los periodos de vibración del H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> se midieron en las mismas condiciones de presión y temperatura utilizadas en este trabajo. Las mediciones se realizaron subiendo y bajando la presión para cada fluido siguiendo los paso del procedimiento experimental descrito en la sección 2.7.

## CAPITULO 3

### RESULTADOS

Las mediciones se realizaron utilizando un heptano con 99+% de pureza de la marca Aldrich U407, se realizó la extracción de impurezas inyectando CO<sub>2</sub> y se degasó repitiendo esta operación tres veces. El helio y el nitrógeno utilizados fueron de grado cromatográfico con una pureza de 99.998%, el dióxido de carbono utilizado en las mediciones experimentales es de la marca Infra grado investigación con una pureza de 99.995%.

#### 3.1 Estado del arte

Los trabajos encontrados en literatura para el Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano se resumen en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Trabajos encontrados en literatura para la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano

REFERENCIA	AUTORES	T / K	P / MPa
J. Chem. Eng. Data 23 (1978) 317- 321	H. Kalra, H. Kobuta, D.B. Robinson and Ng. H. J. <sup>[30]</sup>	310.65 - 343.10	0.01 – 13.23
J. Japan Petrol. Instr. 27 (1984) 506-510	N. Nagahama, K. Kato, K. Oba, M. Hirata <sup>[31]</sup>	343.10	0.04-10.03
J. Chem. Eng. Jpn. 19 (1987) 107-119	H. Inomata, K. Arai, and S. Saito. <sup>[32]</sup>	395.00 - 502.00	3.03 – 11.91
Fluid Phase Equilibria 239 (2006) 206-212	Jimmy A. Lopez and Carlos A. Cardona <sup>[33]</sup>	310.65 - 477.20	18.61 – 13.31

Además de estos trabajos se encontró que C. Berro et al.<sup>[34]</sup>, realizaron una recopilación de los datos experimentales reportados por Kalra et al., Nagahama et al. y Inomata et al.

Para las densidades de líquido comprimido de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano no se encontraron datos reportados en literatura. Para el caso de las densidades, Zuñiga et al., reportan la densidades del heptano.

### 3.2 Equilibrio Líquido-Vapor para el sistema CO<sub>2</sub>+heptano

En las tablas 3.2 a 3.4 se presentan los datos de equilibrio que se obtuvieron en este trabajo para la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a 314.86, 373.15 y 418.11 K, respectivamente. La figura 3.5 presenta los datos experimentales obtenidos a las temperaturas mencionadas.

Tabla 3.2 Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a 314.86 K

$P / \text{MPa}$	$x_1$	$y_1$
3.544	0.3876	0.9939
5.188	0.6013	0.9924
6.548	0.7707	0.9920
7.367	0.8879	0.9906
7.892	0.9464	0.9882

Tabla 3.3 Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a 373.15 K

$P / \text{MPa}$	$x_1$	$Y_1$
2.989	0.2017	0.9518
4.434	0.2939	0.9583
5.817	0.3789	0.9615
6.996	0.4521	0.9635
8.547	0.5529	0.9625
9.962	0.6367	0.9558
12.577	0.8149	0.8960
11.573	0.7290	0.9369

Tabla 3.4 Equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a 418.11 K

$P / \text{MPa}$	$x_1$	$y_1$
4.619	0.2057	0.8164
6.134	0.2752	0.8840
7.579	0.3530	0.9022
9.098	0.4228	0.9043
10.579	0.4927	0.8976
12.137	0.5618	0.8791
13.025	0.6461	0.8331

Los resultados obtenidos se correlacionaron con la ecuación de estado de Peng-Robinson (3.1) y las reglas de mezclado de Wong-Sandler y van der Waals, que se muestran a continuación.<sup>[4,35]</sup>

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (3.1)$$

Donde  $P$ ,  $T$ , y  $R$  son presión, temperatura, y la constante de gases ideales;  $V$  es el volumen molar, los parámetros  $a$  y  $b$  para la mezcla fueron calculados usando la reglas de mezclado anteriormente mencionadas.

La regla de mezclado de van der Waals puede ser expresada de la siguiente forma:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.2)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3.3)$$

Donde  $k_{ij}$  es el parámetro de interacción binaria.

La regla de mezclado de Wong-Sandler se define como sigue:

$$b_m = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{A_\infty^E}{CRT}} \quad (3.4)$$

Donde:

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (3.5)$$

$$a_m = b_m \left( \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{C} \right) \quad (3.6)$$

Para la ecuación de Peng-Robinson:

$$C = \frac{\ln(\sqrt{2} - 1)}{\sqrt{2}} \quad (3.7)$$

En este trabajo el modelo NRTL fue usado para obtener la energía libre de Helmholtz ( $A_\infty^E$ ), la cual es requerida en las ecuaciones 3.4 y 3.6.

$$\frac{A_\infty^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (3.8)$$

Donde

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3.9)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{RT} \quad (3.10)$$

$G_{ij}$  es el factor de composición local,  $\tau_{ij}$  es el parámetro de interacción binaria, y  $A_{ij}$  es la energía de interacción entre los componentes  $i$  y  $j$ . Para el modelo NRTL, el parámetro  $\alpha_{ij}$  tiene un valor de 0.3 para el sistema binario.

Los parámetros binarios para este sistema fueron determinados usando el método Marquardt-Levenberg<sup>[36]</sup> basado en la siguiente función objetivo:

$$F = \sum_{j=1}^{N_d} \left[ \sum_{i=1}^{N_c} \left( \frac{y_{ij}^{calc} - y_{ij}^{exp}}{y_{ij}^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{P_j^{calc} - P_j^{exp}}{P_j^{exp}} \right)^2 \right] \quad (3.11)$$

Donde  $N_d$  es el número de datos,  $N_c$  es el número de componentes,  $y$  es la composición molar en la fase vapor, los superíndices *calc* y *exp* corresponden a los datos calculados y experimentales, respectivamente.

Para la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano los parámetros de interacción binaria ( $k_{1,2}$ ) obtenidos en este trabajo para las temperaturas prescritas, se muestran en la tabla 3.5; así como el porcentaje de desviación absoluta promedio<sup>[1,6]</sup> respecto a la presión %AAD( $p$ ) y la desviación absoluta promedio respecto a la fracción mol del componente mas volátil AAD( $y_{CO_2}$ ), entre los datos experimentales y los calculados.

Tabla 3.5.- Parámetros de interacción binaria y desviaciones para la ecuación Peng-Robinson usando dos reglas de mezclado

T/K	van der Waals			Wong-Sandler				
	$k_{1,2}$	%AAD( $p$ )	AAD( $y_{CO_2}$ )	$k_{1,2}$	$A_{1,2}/kJ\cdot mol^{-1}$	$A_{2,1}/kJ\cdot mol^{-1}$	%AAD( $p$ )	AAD( $y_{CO_2}$ )
314.86	0.0976	1.7716	0.0024	0.5967	6.6748	-0.9042	0.7198	0.0011
373.15	0.0970	0.9354	0.0103	0.6156	6.8483	-1.9700	0.4996	0.0046
418.11	0.1595	2.0208	0.0141	0.5835	12.243	-4.1970	0.3686	0.0069

Las desviaciones obtenidas con la ecuación de Peng-Robinson utilizando las reglas de mezclado de Wong-Sandler, son visiblemente menores que las obtenidas con las reglas de mezclado de van der Waals, tanto para la presión ( $p$ ) como para la fracción mol ( $y_{CO_2}$ ). Por ejemplo, en el caso de AAD( $y_{CO_2}$ ) con la regla de mezclado de van der Waals la mínima desviación es de 0.0024, mientras que con la regla de mezclado de Wong-Sandler la mínima desviación es de 0.0011. Lo que nos permite decir que a las condiciones manejadas en este trabajo para obtener el equilibrio, es preferible utilizar las reglas de mezclado de Wong-Sandler con la ecuación de estado de Peng-Robinson. Cabe mencionar que la desviación máxima obtenida con la regla de mezclado de van der Waals es de 0.0141 AAD( $y_{CO_2}$ ).

El AAD se calculó con las siguientes ecuaciones:

$$\%AAD(p) = \left( \frac{1}{N_d} \right) \sum_{i=1}^{N_d} \left| \frac{p^{exp} - p^{calc}}{p^{exp}} \right| \times 100 \quad (3.12)$$

$$AAD(y_{CO_2}) = \left( \frac{1}{N_d} \right) \sum_{i=1}^{N_d} |y_i^{exp} - y_i^{calc}| \quad (3.13)$$

A continuación, en las figuras 3.1 a 3.4 se presentan gráficamente las desviaciones obtenidas entre los datos experimentales y calculados por la predicción, respecto a presión y fracción mol utilizando la ecuación de Peng-Robinson y las reglas de mezclado ya mencionadas. En la figura 3.1 se observa que a las temperaturas de 314.86 y 373.15 K el error es menor de 2.0% con excepción de dos puntos; el valor máximo para las desviaciones utilizando la regla de mezclado de van der Waals es de 5.62% en la temperatura de 418.11 K. En la figura 3.2 la desviación máxima entre la composición calculada y la experimental fue de  $\pm 0.020$ . Concluyendo que el modelo utilizado no se ajusta correctamente a temperaturas muy altas.

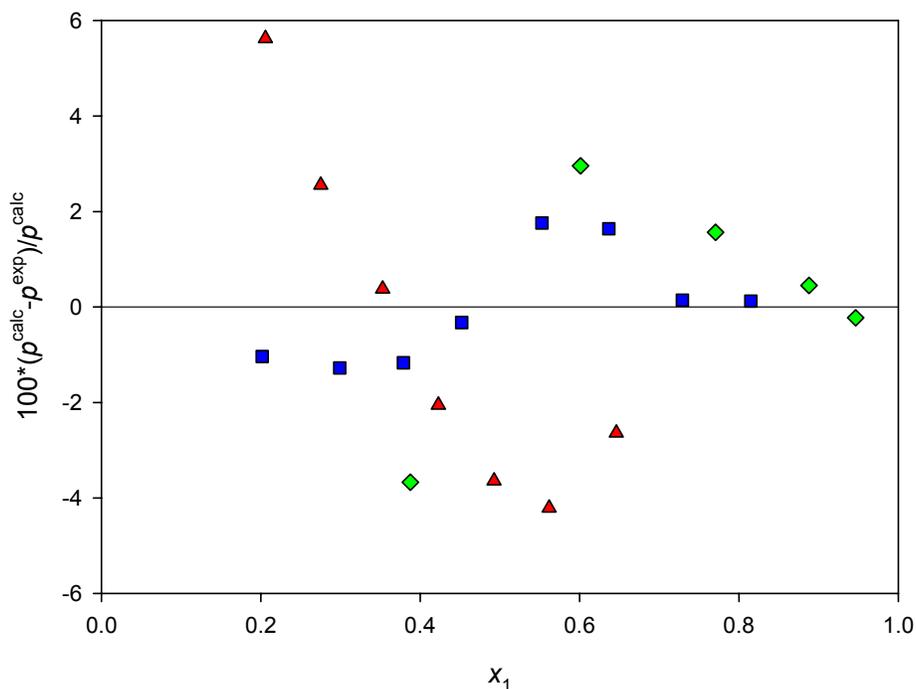


Figura 3.1. Desviaciones entre presión calculada y experimental para el sistema  $\text{CO}_2$ +heptano con la regla de mezclado de van der Waals, a  $\blacklozenge$ , 314.86 K;  $\blacksquare$ , 373.15 K;  $\blacktriangle$ , 418.11 K.

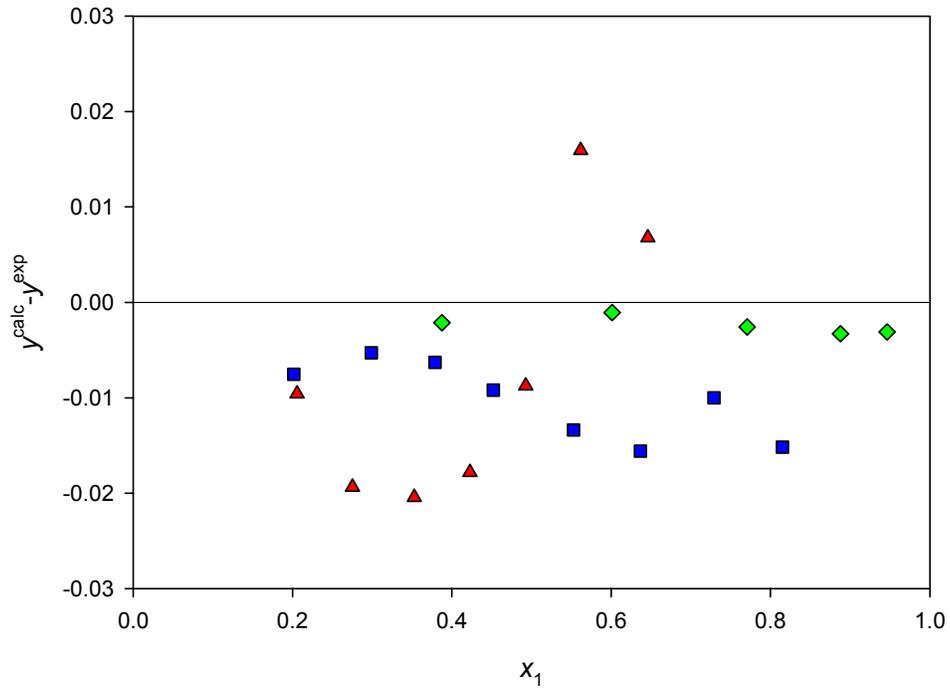


Figura 3.2. Desviaciones entre composición calculada y experimental para el sistema CO<sub>2</sub>+heptano con la regla de mezclado de van der Waals, a  $\blacklozenge$ , 314.86 K;  $\blacksquare$ , 373.15 K;  $\blacktriangle$ , 418.11 K.

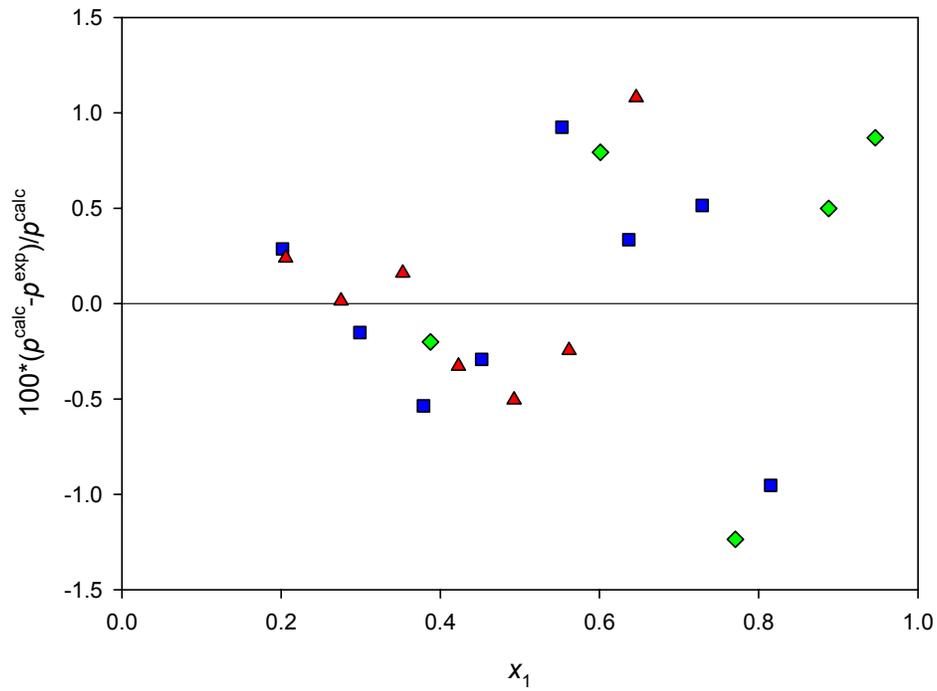


Figura 3.3. Desviaciones entre presión calculada y experimental para el sistema CO<sub>2</sub>+heptano utilizando la regla de mezclado de Wong-Sandler, a  $\blacklozenge$ , 314.86 K;  $\blacksquare$ , 373.15 K;  $\blacktriangle$ , 418.11 K.

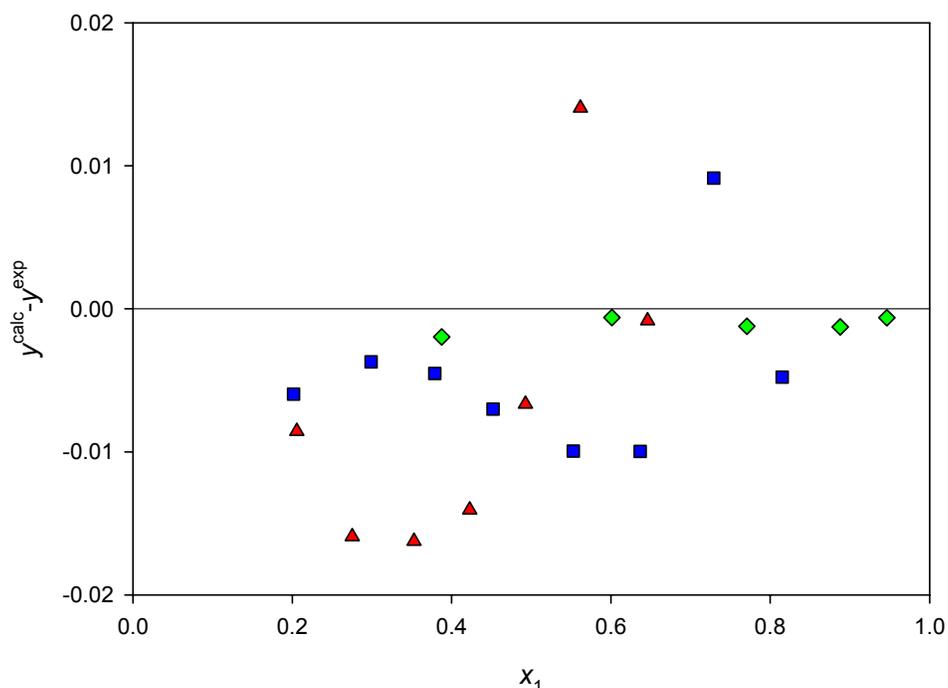


Figura 3.4. Desviaciones entre composición calculada y experimental para el sistema CO<sub>2</sub>+heptano utilizando la regla de mezclado de Wong-Sandler, a  $\blacklozenge$ , 314.86 K;  $\blacksquare$ , 373.15 K;  $\blacktriangle$ , 418.11 K.

Para la figura 3.3 la desviación máxima entre la presión calculada y la experimental fue de -1.23%, mostrando desviaciones mas uniformes. En la figura 3.4 la desviación máxima fue de  $\pm 0.016$ . A la temperatura de 314.86 K este modelo se ajusta mejor a los datos experimentales, aunque se observa que a la temperatura de 418.11 K las desviaciones son mayores.

En la tabla 3.6 se muestra una comparación entre las desviaciones experimentales y las desviaciones obtenidas de literatura<sup>[33]</sup>. Las temperaturas de literatura no son las mismas que las reportadas en este trabajo, pero las desviaciones de presión y composición de literatura se calcularon al igual que este trabajo con las ecuaciones 3.12 y 3.13. Como se observa las desviaciones de la literatura son mayores a las desviaciones de este trabajo, debido a que el modelo (Ecuación de estado de Stryjek-Vera) utilizado por López y Cardona<sup>[33]</sup> no se ajusta correctamente a sus datos. Berro et al<sup>[34]</sup> utilizaron la ecuación de estado de Peng-Robinson con la función de exceso de Van Laar para obtener sus desviaciones.

Tabla 3.6. Comparación de desviaciones obtenidas en este trabajo con datos de literatura para el sistema CO<sub>2</sub>+heptano

<i>T</i> /K	Este trabajo		<i>T</i> /K	Literatura <sup>[33]</sup>		Literatura <sup>[34]</sup>	
	Ec. PR Wong-Sandler			Ec. PRSV Wong-Sandler		Ec. PR Van Laar	
	%AAD( <i>p</i> )	AAD( <i>y</i> <sub>CO<sub>2</sub></sub> )		%AAD( <i>p</i> )	AAD( <i>y</i> <sub>CO<sub>2</sub></sub> )	%AAD( <i>p</i> )	AAD( <i>y</i> <sub>CO<sub>2</sub></sub> )
314.86	0.720	0.0011	310.65	1.984	0.0047	2.840	0.002
373.15	0.500	0.0046	352.59	1.896	0.0044	2.930	0.005
418.11	0.369	0.0069	394.26	2.827	0.0074	6.730	0.007

La figura 3.5 muestra los datos experimentales de las tres isotermas así como las líneas que representan los valores calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson, utilizando la regla de mezclado de Wong-Sandler. En la figura 3.6 se representan los datos correlacionados con la ecuación de Peng-Robinson con las reglas de mezclado clásicas. Los resultados obtenidos muestran que las reglas de mezclado de Wong-Sandler se ajustan mejor que las reglas de mezclado de van der Waals, aunque la simplicidad de la ecuación de van der Waals facilita su aplicación dando tendencias como la que se muestra en la figura 3.6, por lo que para datos de ingeniería es factible.

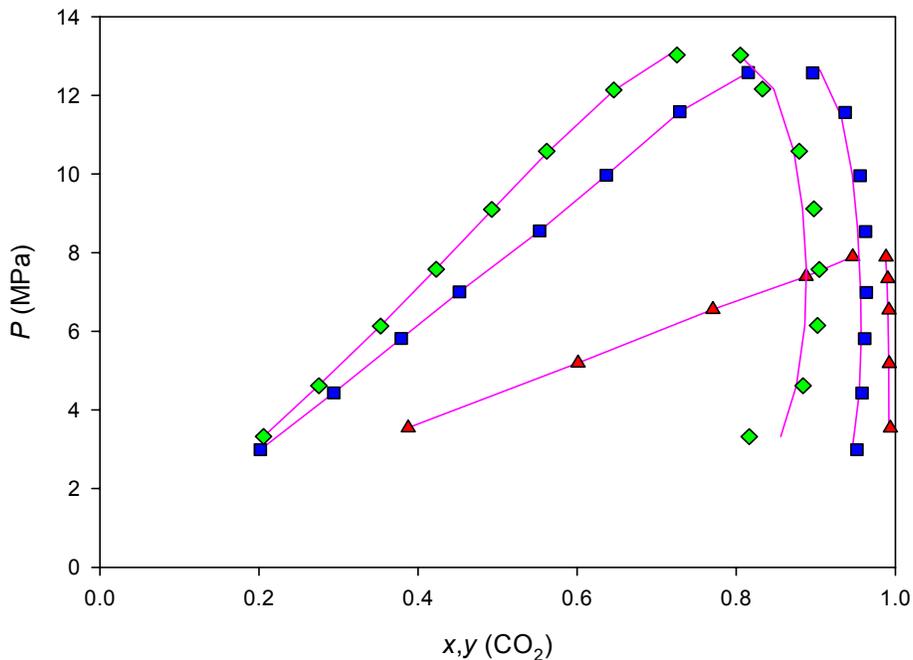


Figura 3.5. Diagrama  $P-x_{CO_2}, y_{CO_2}$  del sistema CO<sub>2</sub>+heptano a las siguientes temperaturas ▲, 314.86 K; ■, 373.15 K; ◆, 418.11 K. La línea continua representa los datos correlacionados con la ecuación de Peng-Robinson usando reglas de mezclado de Wong-Sandler.

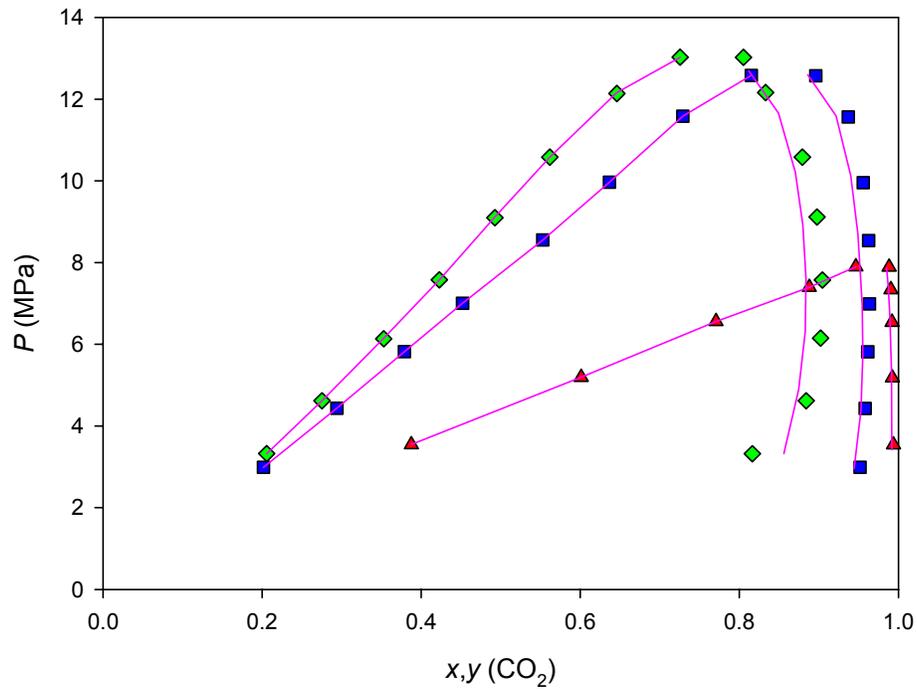


Figura 3.6 Diagrama  $P-x_{CO_2},y_{CO_2}$  del sistema  $\text{CO}_2$ +heptano a las siguientes temperaturas ▲, 314.86 K; ■, 373.15 K; ◆, 418.11 K. La línea continua representa los datos correlacionados con la ecuación de Peng-Robinson usando reglas de mezclado de van der Waals.

### 3.3 Densidades de líquido comprimido

A continuación se presentan los datos obtenidos de densidades de líquido comprimido para el sistema CO<sub>2</sub>+heptano, representados en las figuras 3.7 a 3.12 a las diferentes composiciones estudiadas en este trabajo. La obtención de estos datos se explica en la sección 2.7.

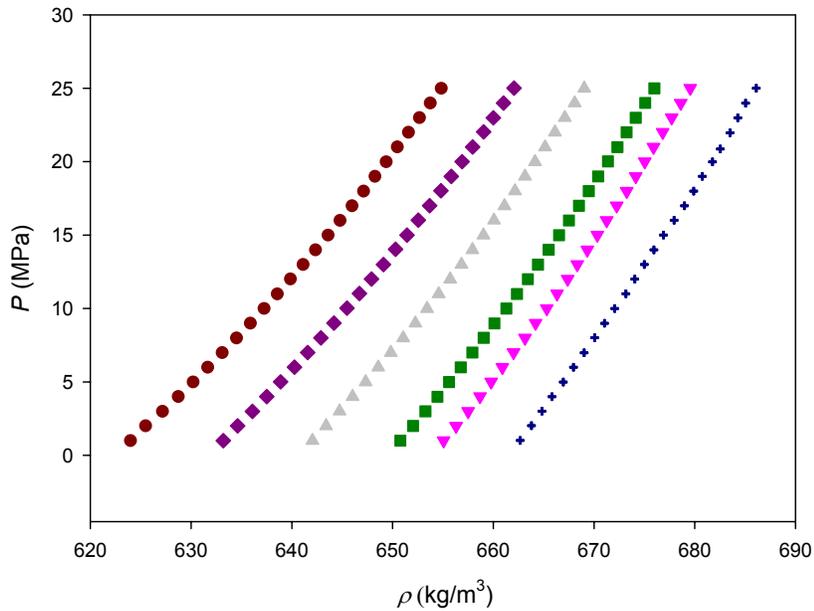
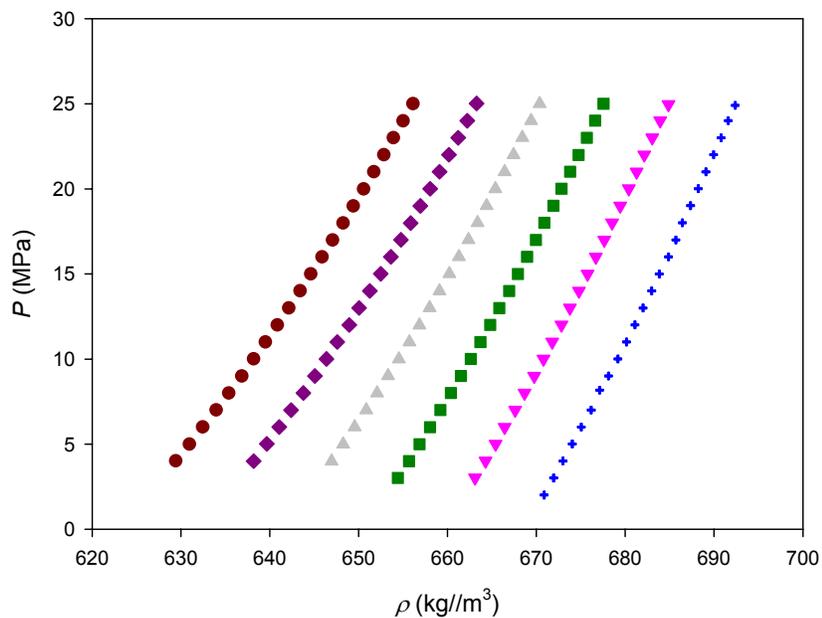


Figura 3.7 Densidades experimentales de líquido comprimido para heptano a +, 318.86 K; ▼, 327.94 K; ■, 332.86 K; ▲, 342.76 K; ◆, 352.64 K; ●, 362.36 K.



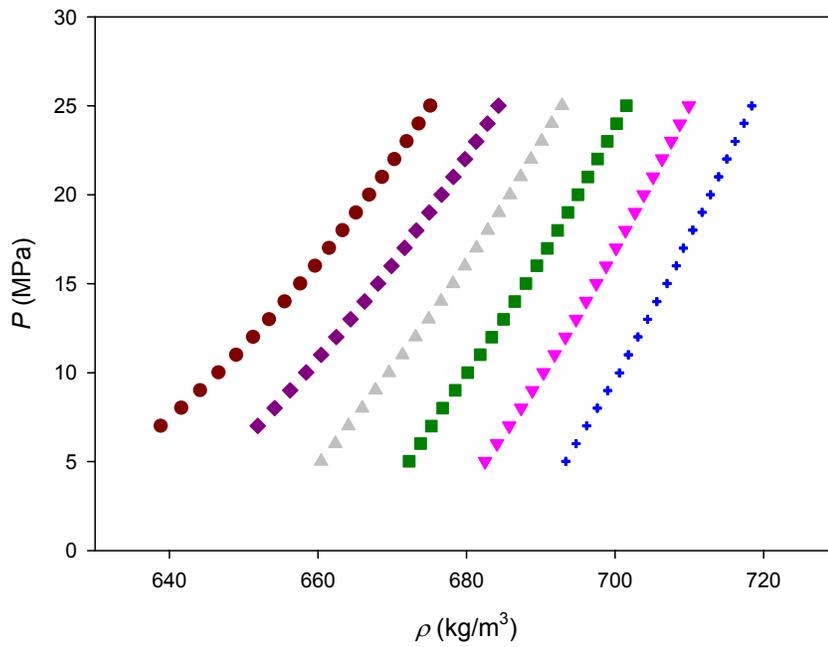


Figura 3.9 Densidades experimentales de líquido comprimido para una mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a  $x_{\text{CO}_2}= 0.3148$ , a +, 312.94 K; ▼, 322.85 K; ■, 332.72 K; ▲, 342.59 K; ◆, 352.23 K; ●, 362.20 K.

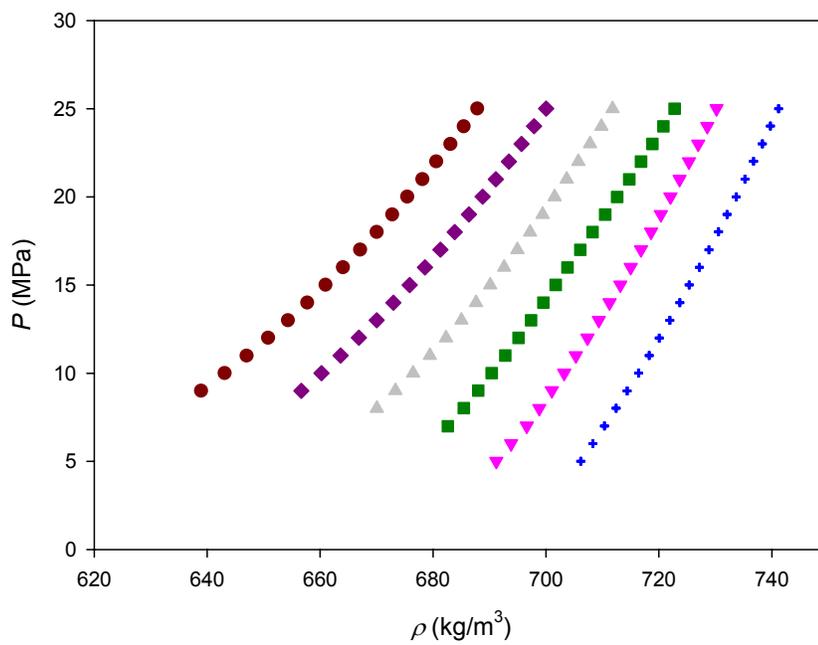


Figura 3.10 Densidades experimentales de líquido comprimido para una mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a  $x_{\text{CO}_2}= 0.5085$ , a +, 313.03 K; ▼, 322.94 K; ■, 332.84 K; ▲, 342.74 K; ◆, 352.56 K; ●, 362.38 K.

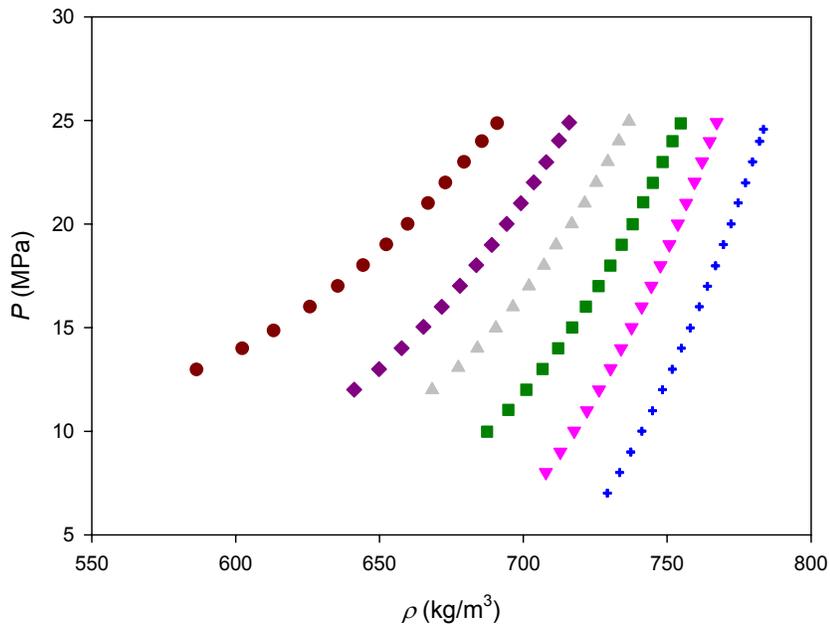


Figura 3.11 Densidades experimentales de líquido comprimido para una mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a  $x_{\text{CO}_2} = 0.7513$ , a: +, 312.98 K; ▾, 322.91 K; ■, 332.73 K; ▲, 342.59 K; ◆, 352.30 K; ●, 362.09 K.

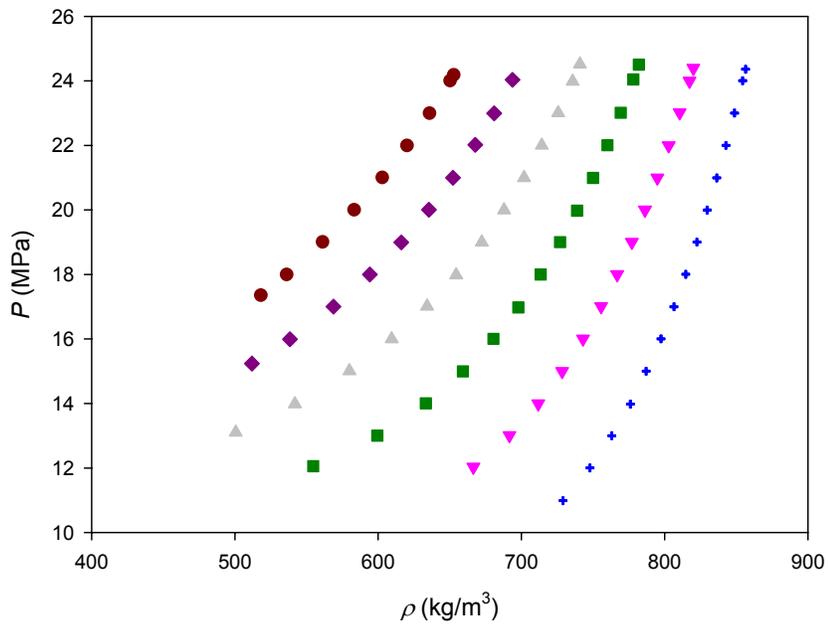


Figura 3.12 Densidades experimentales de líquido comprimido para una mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a  $x_{\text{CO}_2} = 0.9496$ , a: +, 313.06 K; ▾, 322.96 K; ■, 332.70 K; ▲, 342.71 K; ◆, 352.71 K; ●, 362.25 K.

Se observa en la figura 3.7 la cual representa las densidades de líquido comprimido de heptano, que las densidades experimentales tienen un comportamiento lineal, debido a que el heptano no es compresible. Las mediciones que se muestran en esta figura se realizaron a 318.86, 327.94, 332.86, 342.76, 352.54 y 362.36 K a presiones de 1 a 25 MPa. En las demás composiciones mostradas de la figura 3.8 a 3.12 se midieron a 313.15, 323.15, 333.15, 343.15, 353.13 y 363.15 K se puede ver que conforme va aumentando la composición de CO<sub>2</sub>, las densidades van dando una tendencia más curvada, esto se debe a que existe mayor composición de CO<sub>2</sub> al momento que se aumenta la presión, ya que el CO<sub>2</sub> es muy compresible ocasiona que las densidades no tengan una tendencia lineal como se muestra en la figura 3.7.

Los datos experimentales para heptano reportados en este trabajo, fueron comparados con datos experimentales de literatura, con el objetivo de comprobar la consistencia de los obtenidos en el presente trabajo. Las temperaturas a las cuales se tienen datos de literatura<sup>[1,37,38,39]</sup> son 332.96, 342.89, 352.84 y 362.70 K, en la figura 3.13 se muestran las desviaciones relativas obtenidas.

Con los parámetros de la ecuación de estado BWRS del heptano, se calcularon densidades a las temperaturas reportadas por Zuñiga-Moreno<sup>[1]</sup> y se calcularon las desviaciones entre sus datos experimentales y los datos calculados con la ecuación de estado BWRS. En la figura 3.13 se observa que conforme la temperatura aumenta las desviaciones son mayores, alcanzando una desviación máxima de  $\pm 0.04\%$ . Siendo esta desviación menor a la incertidumbre del equipo, y las mediciones se consideran dentro del error experimental.

Más adelante, en la figura 3.14 se grafican las desviaciones obtenidas entre las densidades calculadas por un programa via internet<sup>[40]</sup> y las densidades obtenidas experimentalmente con la ecuación de estado BWRS a las mismas temperaturas, donde se podrá constatar la consistencia de los datos obtenidos en este trabajo.

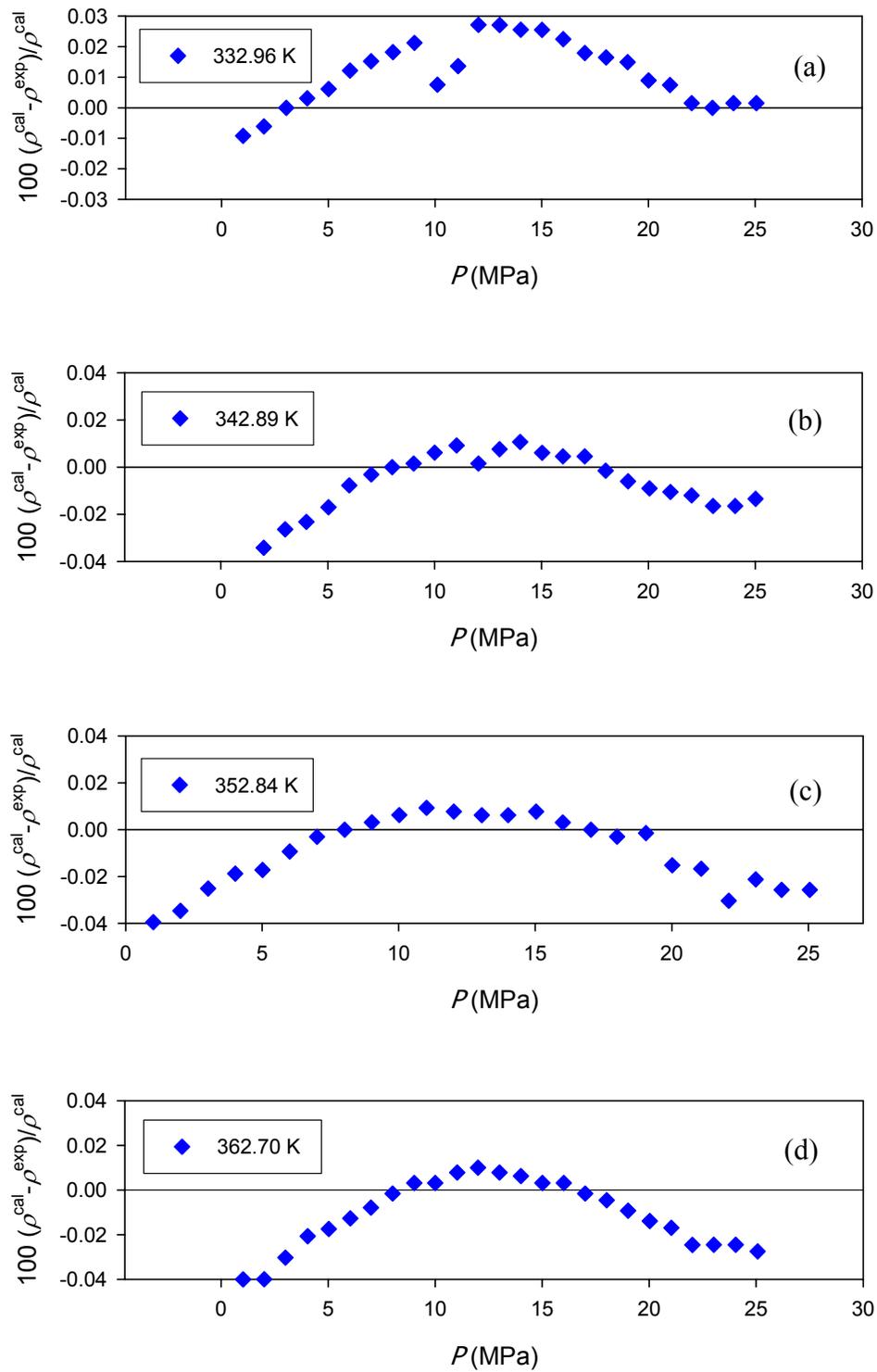


Figura 3.13 Desviaciones relativas entre densidades reportadas en literatura<sup>[1]</sup> y las densidades calculadas para heptano a diferentes temperaturas.

Los datos experimentales obtenidos para el sistema CO<sub>2</sub>+heptano, se correlacionaron con tres diferentes modelos. El modelo de la ecuación de estado BWRS<sup>[6,7]</sup> se expresa a continuación.

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{(B_0RT - A_0 - C_0/T^2 + D_0/T^3 - E_0/T^4)}{V^2} + \frac{(bRT - a - d/T)}{V^3} + \frac{\alpha(a + d/T)}{V^6} + \frac{c(1 + u/V^2)\exp(-u/V^2)}{V^3T^2} \quad (3.14)$$

Donde  $V$  es el volumen molar y los valores para las constantes correspondientes se muestran en la tabla 3.6.

También se utilizaron las ecuaciones de 5 y 6 parámetros presentadas a continuación.

*Ecuación de 5 parámetros:*

$$v = \frac{c_1 + c_2P}{c_3 - (c_4/T + c_5/T^{1/3}) + P} \quad (3.15)$$

*Ecuación de 6 parámetros:*

$$v = \frac{d_1 + d_2P}{d_3 - d_4T + d_5T^{1/2} + d_6P} \quad (3.16)$$

Donde  $v$  es el volumen específico y las constantes  $c_i$  y  $d_i$  son los parámetros ajustables, reportados en la tabla 3.7 para cada composición del sistema CO<sub>2</sub>+heptano.

TABLA 3.7 Parámetros de las tres ecuaciones empleadas para correlacionar las densidades de líquido comprimido

	$x_{CO_2}=0$	$x_{CO_2}=0.0218$	$x_{CO_2}=0.3148$	$x_{CO_2}=0.5085$	$x_{CO_2}=0.7513$	$x_{CO_2}=0.9496$
$T_{min}/K$	318.86	313.08	312.94	313.03	312.98	312.02
$T_{max}/K$	362.36	362.38	362.19	362.38	362.09	362.25
$P_{min}/MPa$	1.006	2.007	5.011	5.006	7.014	10.986
$P_{max}/MPa$	25.015	25.005	25.016	25.011	24.951	24.518
$\rho_{min}/kg \cdot m^{-3}$	623.99	629.41	638.82	638.92	586.38	500.65
$\rho_{max}/kg \cdot m^{-3}$	686.11	692.41	718.41	741.18	783.46	856.44
Numero de datos ( $n$ )	100	96	84	84	76	60
<b>Ec. BWRS</b>						
$B_0/cm^3 \cdot mol^{-1}$	551.47	597.82	769.39	940.17	1113.23	196.95
$A_0/bar \cdot cm^6 \cdot mol^{-2}$	$-2.3096 \times 10^7$	$3.8395 \times 10^7$	$-1.4382 \times 10^8$	$2.9179 \times 10^7$	$4.5014 \times 10^7$	$9.5663 \times 10^6$
$C_0/bar \cdot K^2 \cdot cm^6 \cdot mol^{-2}$	$8.9487 \times 10^{12}$	$-2.0370 \times 10^{12}$	$-8.5415 \times 10^{11}$	$-2.0004 \times 10^{11}$	$-3.9703 \times 10^{11}$	$-9.3138 \times 10^{11}$
$D_0/bar \cdot K^3 \cdot cm^6 \cdot mol^{-2}$	$1.1266 \times 10^{15}$	$-4.9026 \times 10^{14}$	$-1.7286 \times 10^{15}$	$-6.9113 \times 10^{14}$	$8.8826 \times 10^{14}$	$-3.4596 \times 10^{14}$
$E_0/bar \cdot K^4 \cdot cm^6 \cdot mol^{-2}$	$-7.3020 \times 10^{16}$	$-3.6111 \times 10^{15}$	$1.3583 \times 10^{18}$	$-6.2563 \times 10^{16}$	$1.9285 \times 10^{17}$	$-3.6392 \times 10^{16}$
$b/cm^6 \cdot mol^{-2}$	$-9.1377 \times 10^4$	$4.1623 \times 10^3$	$-2.5896 \times 10^5$	$-4.9202 \times 10^4$	$-9.7729 \times 10^3$	$1.1001 \times 10^3$
$a/bar \cdot cm^9 \cdot mol^{-3}$	$4.9375 \times 10^9$	$-1.8371 \times 10^8$	$4.3049 \times 10^8$	$-1.7942 \times 10^8$	$-4.9448 \times 10^7$	$1.8540 \times 10^6$
$d/bar \cdot K \cdot cm^9 \cdot mol^{-3}$	$-4.0809 \times 10^{11}$	$-1.7216 \times 10^{10}$	$-1.7098 \times 10^{11}$	$-1.7098 \times 10^{11}$	$-1.1365 \times 10^{10}$	$-3.7403 \times 10^8$
$c/bar \cdot K^2 \cdot cm^9 \cdot mol^{-3}$	$6.3783 \times 10^{15}$	$-4.0989 \times 10^{17}$	$1.1165 \times 10^{22}$	$1.1165 \times 10^{22}$	$5.0629 \times 10^{22}$	$5.2490 \times 10^{15}$
$\alpha/cm^9 \cdot mol^{-3}$	$6.4206 \times 10^6$	$-2.6927 \times 10^6$	$-4.1099 \times 10^7$	$-4.1099 \times 10^7$	$-1.6872 \times 10^6$	$4.2351 \times 10^7$
$u/cm^6 \cdot mol^{-2}$	$1.4714 \times 10^9$	$3.1092 \times 10^9$	$7.7110 \times 10^{13}$	$7.7110 \times 10^{13}$	$2.7335 \times 10^{14}$	$3.0747 \times 10^7$
AAD/%	0.0128	0.0149	0.0157	0.0560	0.1438	0.1331
bias/%	-0.0002	0.0001	-0.0004	-0.0002	0.0004	-0.0002
SDV/%	0.0154	0.0180	0.0228	0.0704	0.2206	0.1646
RMS/%	0.0154	0.0180	0.0227	0.0703	0.2203	0.1643
<b>Ecuación de 5 parámetros</b>						
$c_1/MPa \cdot kg^{-1} \cdot m^3$	0.1295504	0.1281242	$0.6662 \times 10^{-1}$	$0.3804 \times 10^{-1}$	$0.5581 \times 10^{-2}$	$-0.5123 \times 10^{-2}$
$c_2/kg^{-1} \cdot m^3$	$0.1274 \times 10^{-2}$	$0.1269 \times 10^{-2}$	$0.1267 \times 10^{-2}$	$0.1244 \times 10^{-2}$	$0.1225 \times 10^{-2}$	$0.1098 \times 10^{-2}$
$c_3/MPa$	$-0.2810 \times 10^3$	$-0.1667 \times 10^3$	$-0.2738 \times 10^3$	$-0.3363 \times 10^3$	$-0.6051 \times 10^3$	$-0.3542 \times 10^3$
$c_4/K \cdot MPa$	$0.4201 \times 10^5$	$0.2203 \times 10^5$	$0.3872 \times 10^5$	$0.4812 \times 10^5$	$0.9058 \times 10^5$	$0.4369 \times 10^5$
$c_5/MPa \cdot K^{1/3}$	$-0.3405 \times 10^4$	$-0.2191 \times 10^4$	$-0.3008 \times 10^4$	$-0.3505 \times 10^4$	$-0.6095 \times 10^4$	$-0.3312 \times 10^4$
AAD/%	0.0157	0.0127	0.0408	0.0983	0.4318	0.3355
bias/%	0.00002	0.00001	0.0001	0.0003	0.0065	0.0047
SDV/%	0.0201	0.0162	0.0552	0.1225	0.5730	0.4904
RMS/%	0.0201	0.0161	0.0550	0.1220	0.5700	0.4872
<b>Ecuación de 6 parámetros</b>						
$d_1/MPa \cdot m^3 \cdot kg^{-1}$	$-0.5207 \times 10^1$	$-0.2075 \times 10^3$	$-0.1422 \times 10^3$	$-0.3750 \times 10^2$	-0.3590476	0.1911386
$d_2/m^3 \cdot kg^{-1}$	$-0.5121 \times 10^{-1}$	$-0.2055 \times 10^1$	$-0.2706 \times 10^1$	$-0.1226 \times 10^1$	$-0.8016 \times 10^{-1}$	-0.2563761
$d_3/MPa$	$-0.2443 \times 10^4$	$-0.2270 \times 10^6$	$0.7637 \times 10^4$	$0.7534 \times 10^5$	$0.1825 \times 10^5$	$0.1721 \times 10^5$
$d_4/MPa \cdot K^{-1}$	$-0.1187 \times 10^2$	$-0.1039 \times 10^3$	$-0.6668 \times 10^3$	$-0.4412 \times 10^3$	$-0.6335 \times 10^2$	$-0.8570 \times 10^2$
$d_5/MPa \cdot K^{-1/2}$	$-0.2680 \times 10^3$	$0.3157 \times 10^4$	$-0.1772 \times 10^5$	$-0.1352 \times 10^5$	$-0.2163 \times 10^4$	$-0.2411 \times 10^4$
$d_6$	$-0.4019 \times 10^2$	$-0.1619 \times 10^4$	$-0.2135 \times 10^4$	$-0.9852 \times 10^3$	$-0.6537 \times 10^2$	$-0.2335 \times 10^2$
AAD/%	0.0153	0.0126	0.0406	0.0951	0.4194	0.3473
bias/%	0.0000	0.0000	0.0001	0.0003	0.0060	0.0051
SDV/%	0.0197	0.0159	0.0547	0.1184	0.5500	0.5068
RMS/%	0.0196	0.0159	0.0544	0.1178	0.5471	0.5035

Los parámetros estadísticos reportados en la tabla anterior, para evaluar las correlaciones efectuadas con los tres diferentes modelos expresados anteriormente, se calcularon con las siguientes ecuaciones:<sup>[1,6]</sup>

$$\% \Delta V_i = 100 \left( \frac{V^{exp} - V^{calc}}{V^{exp}} \right) \quad (3.17)$$

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\% \Delta V_i| \quad (3.18)$$

$$bias = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\% \Delta V_i) \quad (3.19)$$

$$SDV = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\% \Delta V_i - bias)^2} \quad (3.20)$$

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\% \Delta V_i)^2} \quad (3.21)$$

En la ecuación 3.18 se muestra la expresión de la desviación absoluta promedio (*AAD*) de un conjunto de datos, si el valor resultante de esta expresión es alto, indica que existen diferencias que pueden ser grandes y/o sistemáticas entre los datos y la ecuación de estado. La ecuación 3.19 representa la desviación promedio (*bias*), al obtener valores grandes, ya sea positivos o negativos de esta ecuación, nos indica la presencia de desviaciones sistemáticas entre el conjunto de datos y la ecuación de estado. La desviación estándar (*SDV*), expresada por la ecuación 3.20, nos arroja un valor que puede predecir una dispersión sistemática o aleatoria del conjunto de datos respecto al bias. Finalmente la raíz cuadrada promedio de las desviaciones (*RMS*), dada por la ecuación 3.21, es un parámetro que nos proporciona otra predicción de una desviación sistemática o aleatoria de los datos con respecto a la ecuación de estado. Cuando los valores de los parámetros estadísticos tienden a cero, podemos decir que dicho conjunto de datos es representado de con mayor exactitud por una ecuación.

Como se puede observar en la tabla 3.7, los valores de los parámetros estadísticos van aumentando conforme se incrementa la concentración de CO<sub>2</sub> en la mezcla; disparandose arriba de la composición crítica de la mezcla. Las ecuaciones de estado utilizadas en este trabajo no se ajustan apropiadamente cuando la mezcla contiene CO<sub>2</sub> arriba de la composición crítica de la mezcla es decir  $x_{CO_2}=0.75$ .

Como se mencionó anteriormente, se calcularon las densidades de heptano a las temperaturas de medición por medio de un programa vía internet que contiene ecuaciones de estado que correlacionan diferentes fluidos con una incertidumbre de 0.2%<sup>[40]</sup>. Los resultados fueron satisfactorios. En la figura 3.14 se muestra la gráfica de las desviaciones de densidad obtenidas por el programa y las obtenidas experimentalmente, donde podemos ver que los datos se distribuyen de forma uniforme y la máxima desviación obtenida fue de  $\pm 0.075\%$ , cabe señalar que la isoterma de 362.36 K tiene una desviación diferente a las demás, esto puede ser debido a que el programa utilizado presenta mayor porcentaje de incetidumbre a presiones y temperaturas altas (0.5%).

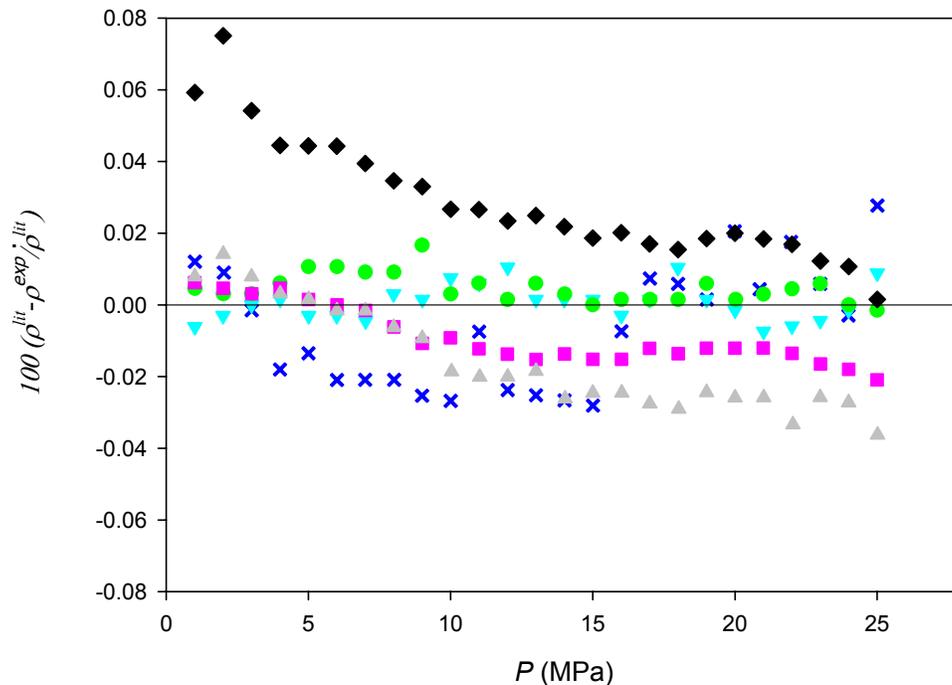


Figura 3.14. Desviaciones de densidades de heptano obtenidas del NIST con respecto a este trabajo, a:  $\times$ , 319.46 K;  $\nabla$ , 327.9 K;  $\bullet$ , 332.86 K;  $\blacksquare$ , 342.76 K;  $\blacktriangle$ , 352.64K;  $\blacklozenge$ , 362.36 K.

### 3.4 Volúmenes molares de exceso

En el presente trabajo, se calcularon los volúmenes molares de exceso para las diferentes composiciones de las densidades de líquido comprimido de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano.

Considerando que  $M$  representa el valor molar de cualquier propiedad termodinámica extensiva (por ejemplo V, U, H, etc.) entonces una propiedad en exceso  $M^E$  se define como la diferencia entre el valor real de la propiedad de una solución y el valor que tendría como solución ideal a la misma temperatura, presión y composición<sup>[6]</sup>. Entonces

$$M^E = M - M^{id} \quad (3.22)$$

Los volúmenes de exceso se calcularon a la temperatura y presión de medición de las densidades, utilizando la siguiente ecuación.<sup>[41,42]</sup>

$$V^E = \frac{(x_1W_1 + x_2W_2)}{\rho^{mix}} - (x_1V_1 + x_2V_2) \quad (3.23)$$

Donde  $V^E$  es el volumen molar de exceso,  $\rho^{mix}$  es la densidad de la mezcla,  $W_1$  y  $W_2$  son los pesos moleculares del CO<sub>2</sub> y del heptano respectivamente,  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones molares del CO<sub>2</sub> y del heptano respectivamente. Los volúmenes molares de exceso de la mezcla están reportados en el anexo A.

En las figuras 3.15 a 3.17 se presentan los volúmenes molares de exceso a temperatura constante en función de la composición de CO<sub>2</sub> y a diferentes presiones. Como se puede observar, los volúmenes molares de exceso son negativos para la mezcla de CO<sub>2</sub>+heptano, los valores del volumen molar de exceso de la mezcla aumentan negativamente conforme la presión disminuye a temperatura y composición constantes, así también son más negativos conforme la temperatura se incrementa a presión y composición constante. En las figuras de volúmenes molares de exceso se observa un mínimo entre la composición de 0.6 y 0.8 de CO<sub>2</sub>.

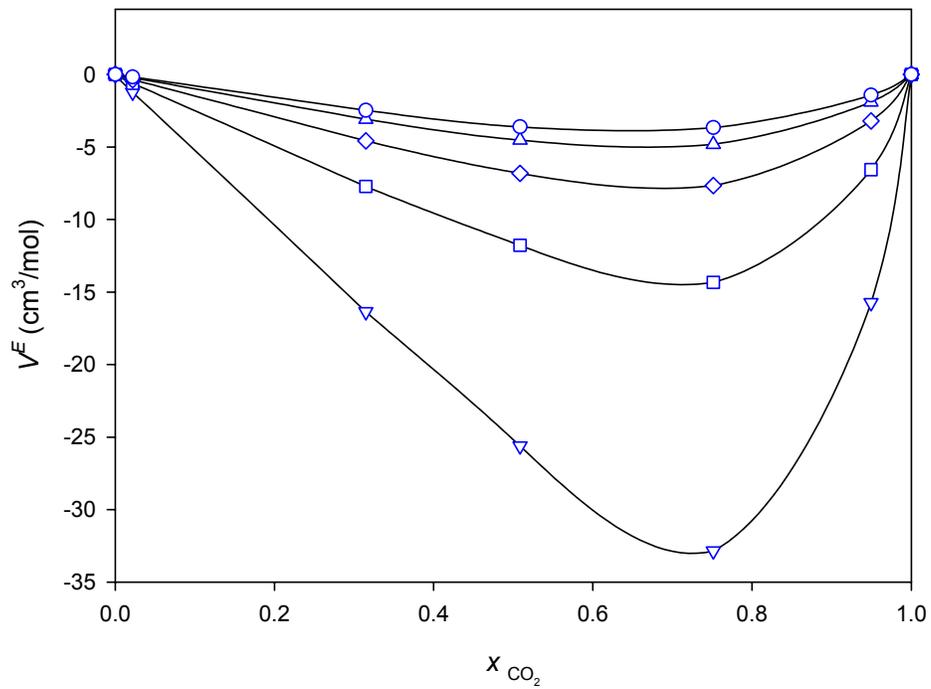


Figura 3.15. Volúmenes molares de exceso de la mezcla  $\text{CO}_2$ +heptano a 342.7 K, a las siguientes presiones  $\nabla$  13 MPa;  $\square$  16 MPa;  $\diamond$  19 MPa;  $\triangle$  22 MPa;  $\circ$  24 MPa.

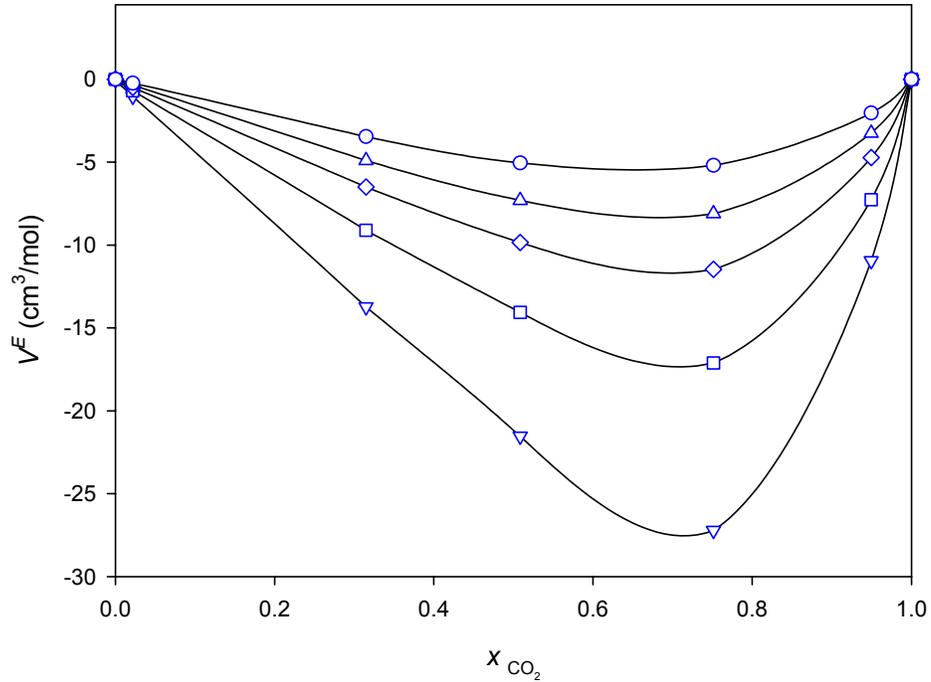


Figura 3.16. Volúmenes molares de exceso de la mezcla  $\text{CO}_2$ +heptano a 352.5 K, a las siguientes presiones  $\nabla$  15 MPa;  $\square$  17 MPa;  $\diamond$  19 MPa;  $\triangle$  21 MPa;  $\circ$  24 MPa.

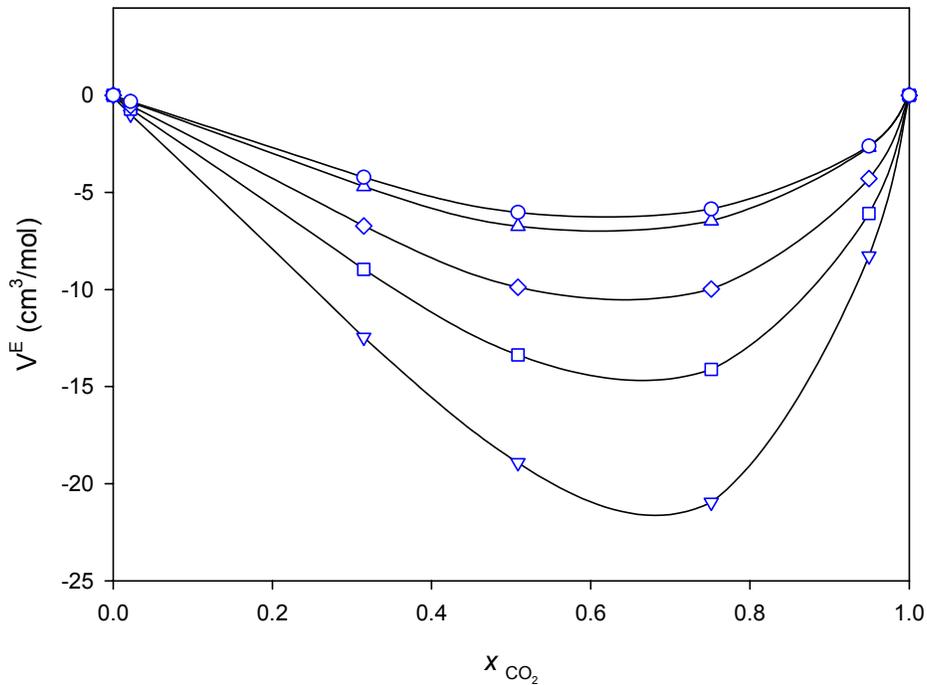


Figura 3.17. Volúmenes molares de exceso de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a 362.3 K, a las siguientes presiones  $\nabla$  17 MPa;  $\square$  19 MPa;  $\diamond$  21 MPa;  $\triangle$  24 MPa;  $\circ$  25 MPa.

Como se puede observar en las graficas anteriores, el comportamiento de los volúmenes molares de exceso sugiere que es resultado de diferentes efectos, divididos en tres tipos: físicos, químicos y estructurales.<sup>[1,43]</sup>

Los valores negativos de volúmenes molares de exceso indican la existencia de interacciones específicas entre los componentes de la mezcla, como son enlaces intermoleculares y el orden espacial del componente líquido debido a la diferencia de sus volúmenes molares. Los valores negativos de los volúmenes molares de exceso se pueden analizar desde un punto de vista que involucra las constantes dieléctricas de los componentes de la mezcla; ya que al aumentar los valores negativamente indica que las constantes dieléctricas de los componentes son diferentes,<sup>[1,44]</sup> lo cual indica que los componentes de la mezcla se pueden separar sin necesidad de ocupar grandes cantidades de energía.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se determinó experimentalmente el equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a 314.86, 373.15 y 418.11 K hasta 7.892, 11.57 y 13.02 MPa respectivamente. Los datos fueron correlacionados con la ecuación de Peng-Robinson utilizando las reglas de mezclado de van der Waals y de Wong-Sandler, obteniendo los parámetros correspondientes a cada isoterma. De acuerdo a la representación gráfica de los datos experimentales y los datos correlacionados, se observa que las reglas de mezclado de Wong-Sandler representan de mejor forma el modelamiento del equilibrio de la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano.

Al hacer la comparación de las desviaciones obtenidas en este trabajo con las reportadas por Lopez y Cardona<sup>[33]</sup> y C. Berro et al.<sup>[34]</sup>, nos permite decir que la metodología experimental es adecuada para la obtención de datos experimentales confiables y precisos, lo que permite una buena representación de los mismo con los modelos termodinámicos establecidos.

El aparato experimental utilizado ofrece ventajas durante la medición, como es el muestrador capilar móvil, el cual permite tomar muestras representativas de las fases coexistiendo en equilibrio e inyectarlas directamente al cromatógrafo de gases sin alterar en forma considerable las condiciones de equilibrio. También tiene dos ventanas de zafiro que permiten observar directamente la posición del capilar en la celda así como las transiciones de fases y el punto crítico.

Los datos de ELV son importantes debido a que con ellos se pueden proponer condiciones de operación para la extracción de compuestos, en este caso los datos obtenidos son una fuente importante para el futuro desarrollo de un proceso de extracción por fluidos supercríticos de compuestos azufrados en gasolinas.

Se obtuvieron datos de densidades de líquido comprimido del heptano y para la mezcla CO<sub>2</sub>+heptano a las composiciones de  $x_{\text{CO}_2}$ = 0.0218, 0.3148, 0.5085, 0.7513 y 0.9496, a temperaturas desde 313.15 hasta 362.36 K, en intervalos de 10 grados y hasta 25 MPa. Los datos de densidades se obtuvieron utilizando el método estático sintético, por medio de un densímetro de tubo vibrante. Este densímetro es ampliamente recomendado para realizar mediciones de densidades de líquido comprimido a altas presiones y temperaturas.

Los datos de densidades se correlacionaron para obtener los parámetros de las ecuaciones BWRS, ecuación modificada de Toscani-Szwarc de 5 parámetros y ecuación modificada de Toscani-Szwarc de 6 parámetros. Obteniéndose una mejor representación para el compuesto puro y las composiciones de  $x_{\text{CO}_2}$ = 0.0218, 0.3148, 0.5085. Conforme aumenta la composición de CO<sub>2</sub>, las tendencias de las densidades con respecto a la presión, es la de formar una línea curva; como ya se mencionó esto se debe a la alta compresibilidad del CO<sub>2</sub>, por lo que para las composiciones de  $x_{\text{CO}_2}$ = 0.7513 y 0.9496 la correlación no se ajusta correctamente, esto se puede observar al ver que los parámetros estadísticos (*AAD*, *bias*, *SDV*, *RMS*) aumentan para las ecuaciones de estado reportadas en la tabla 3.7.

Se calcularon los volúmenes molares de exceso de la mezcla a las condiciones de presión y temperatura medidas, los cuales se reportan en el Anexo B. Las tendencias de los volúmenes de exceso se observan en las figuras 3.15 a 3.17, en las cuales se puede observar un mínimo entre la composición de 0.6 y 0.8 donde los valores de los volúmenes molares de exceso son más negativos, indicando que existen interacciones específicas entre los componentes de la mezcla.

Las propiedades termodinámicas, como la energía interna y la entalpía, con las cuales se calculan el calor y trabajo necesario en los procesos industriales, se evalúan frecuentemente con datos volumétricos. Además los datos PvT son importantes para la medición de los flujos y dimensionamiento de los recipientes y de las tuberías.

## RECOMENDACIONES

Realizar mediciones de Equilibrio Líquido-Vapor y propiedades volumétricas con mezclas que involucren componentes de la gasolina, con el fin de completar una base de datos para poder plantear un proceso de extracción de compuestos azufrados de gasolinas por fluidos supercríticos.

Se recomienda correlacionar los datos obtenidos con diferentes ecuaciones de estado y observar el modelamiento que éstas presentan, con el fin de poder representar los datos de forma mas precisa.

Realizar mediciones de ELV y propiedades volumétricas incluyendo un cosolvente y/u otro alcano para observar el comportamieto

Hacer un programa de cálculo con diferentes ecuaciones de estado y reglas de mezclado para predecir el comportamiento de sistemas multicomponentes a partir de la experimentacion y correlación de sistemas binarios.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Zúñiga Moreno A. (2006). Desarrollo de un Método experimental para Determinar Solubilidades de Sólidos en Solventes Supercríticos, Tesis de Doctorado, ESIQIE IPN México D.F.
- 2.- Brunner G. (1994). Gas Extraction; Ed. H. Baumgärtel, E.U. Frank, W. Grünbein; cuarta edición; Germany; 179.
- 3.- Speight James G. (1991). The Chemistry and Technology of petroleum. Ed. Marcel Dekkel Inc. USA. 2nd Edition.
- 4.- Hasan O., Ceyhun B., and Guniz A. G. (2002). Phase Equilibrium of Asymmetric Systems by Predictive Equations of State Models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 963-967
- 5.- Jiménez Gallegos R., GaliciaLuna L.A., and Elizalde-Solis O. (2006). Experimental Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Octane and Carbon Dioxide + Decane Systems. *J. Chem. Eng. Data.*, 51, 1624-1628.
- 6.- Jacobsen R. T., Penoncello S. G. Lemmon E. W., Span, R. (2000). Multiparameter Equations of State. An Equations of State for Fluids and Mixture Fluids., Eds. Sengers, J. V., Kaiser, R. F., Peters, C. J., White, H. J. Jr., ED. Elsevier, Amsterdam, Cap. 18.
- 7.- Starling K. E. (1971). Thermo Data Refined for LPG, Part 1: Equation of State and Computer Prediction. *Hydrocarbon Process*, 50, 101-104.
- 8.- Toscani S., Szwarc H. (1993). An empirical equation of state for liquids. *J. Chem. Eng. Data*, 38, 591-597.
- 9.- Toscani S., Szwarc H. (2004). Two Empirical Equations of State for Liquids to Improve p, V,T Data Representation and Physical Meaning. *J. Chem. Eng. Data*, 49, 163-172.
- 10.- Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. (1997). Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Ed. Mc Graw Hill, (Quinta edición), México.
- 11.- Jiménez Gallegos R. (2006). Tesis de Maestría con especialidad en Ing. Química "Densidades y Solubilidades de mezclas líquido + sólido (tiofeno + benzotiofeno) en dióxido de carbono supercrítico de 313 a 420 K", ESQIE, México D.F, 13-15.
- 12.- de Loos Th. W. (1994). Understanding phase diagrams. *Supercritical Fluids*, 65-89

- 13.- Scott R. L. (1987). Model for Phase Equilibria in Fluid Mixtures. *Acc. Chem. Res.* 20, 97-107.
- 14.- Christov M., Dohrn R. (2002). High pressure fluid phase equilibria Experimental methods and systems investigated (1994-1999). *Fluid Phase Equilibria Review* 202, 153-218.
- 15.- Elizalde Solis O. (2003). Determinación experimental de la solubilidad del tiofeno, tiofeno + hidrocarburos en solventes supercriticos, Tesis de Maestría en Ing. Química, ESIQIE, México D.F, 32-38.
- 16.- Richon D. (1996). New experimental developments for phase equilibrium measurements. *Fluid Phase Equilibria* 116, 421-428
- 17.- Silva Oliver G., Galicia Luna L. A. and Sandler S. I. (2002). Vapor-liquid equilibria and Critical Points for the CO<sub>2</sub>+1-Pentanol and CO<sub>2</sub>+2-Pentanol Systems at Temperatures from 314 to 432 K. *Fluid Phase Equilibria*, 200, 161-172.
- 18.- Elizalde Solis O., Galicia Luna L A., Sandler S. I., Sampayo-Hernandez J. G. (2003). Vapor-liquid equilibria and critical points of the CO<sub>2</sub> + 1-hexanol and CO<sub>2</sub> + 1-heptanol systems, *Fluid Phase Equilibria* 210, 215-227.
- 19.- Galicia Luna, Ortega Rodríguez. (2000). 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.
- 20.- Serrano Cocoltzi, V. (2003). Solubilidad del tiofeno, tiofeno + pentano, tiofeno+ nonano en Fluidos Supercríticos. Tesis de maestría. SEPI-ESIQIE-IPN. México, D. F.
- 21.- Mendoza de la Cruz J. Equilibrio Líquido-Vapor de las Mezclas Binarias CO - Etanol y CO -1-Propanol de 322.36 K a 391.96 K Hasta 14.6 MPa. Tesis de Maestría, SEPI-ESIQIE-IPN. México, D. F.
- 22.- Ortega Rodríguez A. (1998) Equilibrio Líquido-Vapor de los Sistemas CO - Etanol y CO<sub>2</sub>-2-Propanol de 333.45 K a 398.15 K. Tesis de Maestría, SEPI-ESIQIE-IPN. México, D. F.
- 23.- Mc Hugh M. A., Krukonis V. J. (1986). *Supercritical Fluid Extraction*. 2nd edition. Butterworth-Heinemann. U. S. A.
- 24.- Luque de Castro M. D., Valcárcel M., Tena M.T. (1994). *Analytical Supercritical Fluid Extraction*, Springer-Verlag, Germany.
- 25.- Tekac V., Cibulka I., Holub R. (1985). Properties of Liquids and Liquid Mixtures: A Review of the Experimental Methods and the Literature Data. *Fluid Phase Equilibria*.19, 33-149.

- 26.- Holcomb C. D., Outcalt S. L. (1998). A theoretically-Based Calibration and Evaluation Procedure for Vibrating-Tube Densimeter. *Fluid Phase Equilibria* 150-151, 815-827.
- 27.- Lau W. R. Hwang, C. A., Brugge H. B., Iglesias Silva G. A. Duarte-Garza H. A., Roger W. J., Hall K. R., Holste, J. C. (1997). A Continuously Weighed Pycnometer for Measuring Fluid Properties. *J. Chem. Eng. Data* 42 738-744.
- 28.- Brunner E. (1985). Fluid Mixtures at High Pressures II. Phase Separation and Critical Phenomena of (Ethane + an n-Alkanol) and of ( Ethane + Methanol) and (Propane + Methanol). *J. Chem. Thermodynamics* 17, 871-885.
- 29.- Galicia Luna L. A., Richon D., Renon H. (1995). 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* 40, 528-529.
- 30.- Kalra H., Kubota H., Robinson D.B. and Ng, H.-J., (1978). Equilibrium phase properties of carbon dioxide-n-heptane system. *J. Chem. Eng. Data*, 23: 317-321.
- 31.- Nagahama K., Kato K., Oba S. and Hirata M., (1984). High pressure vapor-liquid equilibria for systems containing CO<sub>2</sub>+ Pentane and Heptane at 343 K. *J. Japan Petrol. Instr.*, 27, 506-510.
- 32.- Inomata H., Arai K. and Saito S., (1987). Vapor-liquid equilibria for CO<sub>2</sub>/hydrocarbon mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 36, 107-119
- 33.- López J. A., Cardona C., (2006) Phase equilibrium calculations for carbon dioxide + n-alkanes binary mixtures with the Wong-Sandler mixing rules. *Fluid Phase Equilibria*. 239, 206-212.
- 34.- Berro C., Barna L., Rauzy L. (1996). A group-contribution equation of state for predicting vapor-liquid equilibria and volumetric properties of carbon dioxide-hydrocarbons systems. *Fluid Phase Equilibria*. 114, 63-87.
- 35.- Jiménez Gallegos R., Galicia Luna L.A., Bouchot C., Camacho Camacho L.E. (2006). Experimental Determination and Correlation of Phase Equilibria for the Ethane+1-Propanol and propane+1-Propanol System. *J. Chem. Eng. Data*. 51, 1629-1633.
- 36.- Press W.H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P. (1999). *Numerical Recipes in Fortran 77*, 2<sup>nd</sup> ed.; Cambridge University Press: New York, 678-683.

- 37.- Smith L. B., Beattie J. A., Kay W. C. (1937). The Compressibilities of Liquid and Gaseous Normal Heptane and an Equation of State for Gaseous Normal Heptane. J. Am. Chem. Soc., 59, 1587-1589.
- 38.- Nichols W. B., Reamer H. H., Sage B. H.(1955).Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric Behavior of n-Heptane. Ind. Eng. Chem. 47, 2219-2221.
- 39.- Kuss E., Taslimi M. (1970). P.v.T Measurement of Twenty Organic Liquids. Chem. Ing. Tech. 42, 1073-1081.
- 40.- <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> utilizado 05/03/07
- 41.- Kiyohara O. and Benson C.G. (1981). Excess Volumes of Some 1-Decanol Cycloalkane Systems at 298.15 K; J. Chem. Eng. Data. 26, 263-266
- 42.- Mahendra N. R, Biswajit S., and Vikas Kumar D. (2006). Excess Molar Volumes and Viscosity Deviations of Binary Liquid Mixtures of 1,3-Dioxolane and 1,4-Dioxane with Butyl Acetate, Butyric Acid, Butylamine, and 2-Butanone at 298.15 K; J. Chem. Eng. Data. 51, 590-594.
- 43.- Deng J., Yang Y., Wang P., Ouyang G., Huang Z. (2006). Excess Molar Volumes and Surface Tensions of Trimethylbenzene + Ethylene Glycol Esteres at 298.15 K and 313.15 K. J. Chem. Eng. Data 51, 725-729.
- 44.- Nayak J. N., Aralaguppi M.I., Aminabhavi T. I. (2003). Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in the Binary Mixtures of 1,4-Dioxane + Ethyl Acetoacetate, + Diethyl Oxalate, + Diethyl Phthalate, or + Dioctyl Phthalate at 298.15, 303.15, and 308.15 K. J. Chem. Eng. Data. 48, 1489 -1494.

# **ANEXO A**

## **DENSIDADES DE LÍQUIDO COMPRIMIDO:**

**1.- HEPTANO**

**2.- MEZCLA CO<sub>2</sub>+HEPTANO**

TABLA A.1 Densidades de líquido comprimido de heptano

T/K= 318.86		T/K= 327.94		T/K= 332.86		T/K= 342.76		T/K= 352.64		T/K= 362.36	
<i>P</i> (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )										
1.012	662.67	1.010	655.07	1.008	650.78	1.006	642.05	1.009	633.19	1.008	623.99
2.029	663.79	2.002	656.31	2.013	652.04	2.007	643.41	2.006	634.61	2.008	625.48
3.008	664.84	3.003	657.50	3.002	653.27	3.014	644.75	3.001	636.09	3.003	627.16
4.002	665.83	4.011	658.68	4.000	654.46	4.006	646.04	4.010	637.52	4.003	628.73
5.002	666.95	5.010	659.80	5.002	655.61	5.003	647.33	5.008	638.90	5.001	630.21
6.004	667.96	5.998	660.91	6.004	656.78	6.005	648.59	6.008	640.26	6.001	631.66
6.998	669.02	7.012	662.01	7.001	657.93	7.007	649.83	7.004	641.58	6.999	633.10
8.013	670.06	7.997	663.15	8.005	659.06	8.001	651.06	8.003	642.90	8.001	634.52
8.998	671.04	9.008	664.21	8.996	660.12	9.003	652.27	9.006	644.19	9.002	635.88
10.003	672.05	10.004	665.31	10.008	661.30	9.997	653.43	10.036	645.49	10.004	637.25
11.008	673.17	11.008	666.34	10.997	662.35	11.000	654.59	11.023	646.72	10.997	638.56
12.008	674.05	12.006	667.39	12.002	663.44	11.997	655.73	12.008	647.92	12.007	639.86
13.003	675.00	13.004	668.34	12.991	664.45	13.002	656.85	13.006	649.10	13.001	641.11
14.008	675.95	14.000	669.34	14.009	665.50	14.003	657.93	14.031	650.31	14.001	642.36
15.008	676.89	15.009	670.33	14.998	666.53	15.004	659.02	15.000	651.44	15.003	643.60
16.009	677.96	16.003	671.26	16.004	667.52	16.009	660.08	16.018	652.57	16.003	644.78
17.009	678.98	17.001	672.25	17.008	668.51	16.998	661.11	17.005	653.69	17.000	645.98
18.000	679.89	17.996	673.25	17.999	669.48	18.004	662.15	18.024	654.80	17.999	647.14
19.012	680.75	19.000	674.14	19.004	670.42	18.998	663.15	19.002	655.84	19.002	648.26
19.992	681.77	20.005	675.04	20.028	671.39	19.998	664.15	20.005	656.91	19.997	649.37
20.870	682.54	21.002	675.91	21.000	672.32	20.993	665.14	21.009	657.96	21.003	650.48
21.972	683.50	22.008	676.82	22.006	673.24	22.006	666.13	22.041	659.04	22.005	651.58
22.994	684.28	22.999	677.72	22.998	674.14	23.008	667.11	22.997	660.00	23.008	652.68
23.990	685.06	23.999	678.62	24.003	675.08	23.996	668.08	23.996	661.02	24.000	653.75
25.010	686.11	25.007	679.55	24.997	675.99	24.997	669.04	25.015	662.06	25.003	654.85

TABLA A.2 Densidades de líquido comprimido de CO<sub>2</sub>+heptano,  $x_{CO_2}= 0.0218$

T/K= 313.08		T/K= 322.94		T/K= 332.8		T/K= 342.68		T/K= 352.44		T/K= 362.38	
P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
2.007	670.88										
3.009	671.95	3.016	663.11	3.011	654.41						
4.008	673.02	4.008	664.28	4.004	655.67	4.004	646.95	4.005	638.36	4.014	629.41
5.014	674.05	5.006	665.41	5.003	656.85	5.003	648.26	5.013	639.84	5.003	630.95
6.010	675.07	6.002	666.44	6.000	658.03	6.004	649.55	6.005	641.24	6.009	632.44
7.005	676.19	7.003	667.61	7.004	659.20	7.009	650.86	7.000	642.57	7.003	633.95
8.174	677.13	8.006	668.67	8.007	660.37	7.996	652.09	8.008	643.95	8.010	635.37
9.005	678.13	8.995	669.76	9.001	661.51	9.017	653.32	9.006	645.27	9.008	636.85
10.008	679.18	10.002	670.79	10.004	662.62	9.997	654.54	10.002	646.56	10.010	638.18
11.000	680.15	11.002	671.78	10.998	663.71	11.003	655.71	11.002	647.79	11.002	639.5
12.009	681.11	11.999	672.82	12.002	664.82	11.998	656.85	12.000	649.14	12.004	640.84
13.002	682.02	13.000	673.79	12.996	665.83	13.01	657.99	13.002	650.25	13.001	642.13
14.006	683.00	14.001	674.79	13.999	666.94	14.002	659.11	13.998	651.46	14.009	643.41
15.004	683.85	15.002	675.77	15.004	667.94	15.008	660.22	15.011	652.70	15.004	644.62
16.007	684.89	15.998	676.69	16.005	668.95	16.006	661.28	16.006	653.84	16.005	645.88
17.002	685.71	17.002	677.65	16.998	669.95	17.003	662.36	17.009	654.98	16.999	647.06
18.005	686.44	18.003	678.53	18.005	670.91	18.003	663.38	17.993	656.08	18.001	648.25
19.010	687.37	18.995	679.45	19.003	671.91	19.002	664.40	18.998	657.17	18.994	649.38
20.009	688.24	20.009	680.41	20.002	672.83	20.005	665.40	20.004	658.27	19.999	650.56
21.004	689.10	20.999	681.28	21.008	673.80	21.007	666.43	21.002	659.34	21.006	651.69
22.010	689.97	22.005	682.14	21.997	674.76	22.003	667.43	22.002	660.39	22.002	652.83
23.003	690.81	23.011	683.03	22.998	675.69	23.01	668.42	23.003	661.43	23.003	653.91
24.007	691.63	24.009	683.94	24.009	676.63	24.005	669.41	23.998	662.47	23.995	655.01
24.906	692.41	24.961	684.87	25.003	677.55	25.003	670.37	25.014	663.51	25.005	656.12

TABLA A.3 Densidades de líquido comprimido de CO<sub>2</sub>+heptano,  $x_{CO_2}=0.3148$

T/K= 312.94		T/K= 322.85		T/K= 332.72		T/K= 342.59		T/K= 351.97		T/K= 362.19	
P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )										
5.011	693.37	5.012	682.49	5.013	672.27	5.015	660.43				
6.008	694.74	6.012	684.11	6.004	673.82	6.006	662.35				
7.004	696.16	7.008	685.75	7.000	675.27	7.008	664.12	7.006	652.07	7.007	638.82
8.002	697.62	8.009	687.35	8.008	676.79	8.003	665.96	8.006	654.34	8.020	641.60
8.997	699.03	8.996	688.86	9.003	678.48	9.023	667.75	9.004	656.45	9.013	644.14
9.991	700.60	10.005	690.36	10.007	680.17	10.000	669.58	10.010	658.6	10.009	646.61
11.000	701.81	11.012	691.87	11.008	681.84	11.004	671.39	11.002	660.62	11.005	648.99
12.009	703.08	11.996	693.32	11.995	683.4	12.012	673.16	12.003	662.65	12.009	651.27
13.002	704.39	13.003	694.75	12.994	684.97	13.009	674.92	13.003	664.59	12.998	653.42
13.992	705.63	14.006	696.09	14.002	686.5	14.006	676.58	14.001	666.48	13.999	655.52
15.009	706.99	15.01	697.48	15.009	688.01	15.007	678.19	15.008	668.29	15.011	657.61
16.009	708.23	16.003	698.79	16.005	689.47	16.000	679.78	15.998	670.12	16.007	659.59
16.997	709.20	17.009	700.14	16.994	690.88	17.008	681.37	17.018	671.87	17.005	661.48
18.018	710.45	18.001	701.39	17.996	692.28	18.004	682.88	17.988	673.47	18.002	663.30
19.015	711.73	19.012	702.67	19.002	693.66	19.000	684.38	19.003	675.21	18.999	665.10
20.006	712.83	20.007	703.86	20.001	695.02	20.000	685.86	20.004	676.85	20.006	666.90
21.008	713.93	21.000	705.12	21.004	696.34	21.018	687.30	21.004	678.45	21.004	668.62
22.010	715.06	22.017	706.33	22.014	697.64	22.006	688.68	22.002	680.02	22.001	670.29
23.004	716.14	23.01	707.55	22.998	698.95	23.014	690.13	22.992	681.54	23.006	671.94
24.017	717.34	23.985	708.71	24.000	700.22	24.01	691.48	23.999	683.05	24.001	673.55
24.997	718.41	25.004	709.93	25.01	701.53	25.016	692.87	25.008	684.53	25.007	675.13

TABLA A.4 Densidades de líquido comprimido de CO<sub>2</sub>+heptano,  $x_{CO_2}= 0.5085$

T/K= 313.03		T/K= 322.94		T/K= 332.83		T/K= 342.73		T/K= 352.51		T/K= 362.38	
P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	P (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )						
5.011	706.14	5.006	691.2								
6.005	708.31	6.004	693.82								
7.004	710.37	7.005	696.60	6.993	682.63						
8.011	712.42	8.009	698.81	8.019	685.45	8.002	670.04				
8.996	714.37	9.010	701.04	9.012	688.00	9.011	673.34	9.000	656.72	9.009	638.92
10.001	716.4	10.006	703.24	10.004	690.40	10.003	676.47	10.004	660.28	10.008	643.09
11.006	718.29	10.997	705.29	11.006	692.81	11.006	679.46	11.004	663.66	10.998	646.98
11.994	720.05	12.001	707.34	12.005	695.15	12.005	682.30	12.007	666.90	12.009	650.8
13.000	721.92	12.998	709.37	13.003	697.36	13.011	685.03	13.000	670.03	13.001	654.31
14.002	723.71	14.004	711.26	13.999	699.53	14.001	687.62	14.003	673.00	14.002	657.71
15.010	725.36	15.009	713.17	15.005	701.72	15.001	690.13	15.002	675.90	15.013	660.97
16.006	727.16	16.004	715.02	16.003	703.82	16.006	692.58	15.998	678.62	16.008	664.05
17.002	728.84	17.009	716.84	17.000	706.10	17.007	694.92	17.010	681.33	17.005	667.09
18.023	730.55	18.003	718.61	18.006	708.26	17.999	697.18	18.003	683.88	18.005	670.02
19.009	732.08	19.009	720.34	19.000	710.51	19.004	699.40	19.006	686.38	19.006	672.76
20.003	733.69	20.004	722.03	20.000	712.60	20.003	701.54	20.013	688.80	20.009	675.44
21.000	735.25	21.007	723.66	20.991	714.75	21.007	703.69	21.004	691.17	21.006	678.11
22.016	736.75	21.995	725.31	22.000	716.83	22.001	705.73	22.004	693.46	22.010	680.57
23.006	738.31	23.002	726.96	23.003	718.86	23.008	707.80	23.002	695.71	23.002	683.07
24.019	739.74	24.002	728.57	24.000	720.81	23.998	709.81	24.007	697.91	23.997	685.41
25.004	741.18	25.011	730.19	25.002	722.78	25.003	711.79	25.011	700.05	25.008	687.82

TABLA A.5 Densidades de líquido comprimido de CO<sub>2</sub>+heptano,  $x_{CO_2}=0.751372$

T/K= 312.98		T/K= 322.91		T/K= 332.73		T/K= 342.59		T/K= 352.30		T/K= 362.09	
P	$\rho$										
(MPa)	(kg/m <sup>3</sup> )										
7.014	729.20										
8.012	733.47	8.013	707.83								
8.996	737.34	8.994	712.85								
10.005	741.22	10.015	717.65	9.976	687.42						
10.989	744.88	10.996	722.08	11.027	694.77						
12.007	748.38	12.005	726.29	12.005	701.07	11.999	668.27	12.013	641.20		
12.994	751.74	13.025	730.31	13.004	706.72	13.078	677.39	13.001	649.87	12.975	586.38
14.005	754.92	13.986	733.99	14.002	712.07	14.002	684.02	14.004	657.71	14.000	602.30
14.990	758.00	15.009	737.66	15.007	716.96	14.980	690.44	15.036	665.30	14.863	613.15
16.009	761.15	16.002	741.14	16.008	721.73	16.000	696.41	16.003	671.66	16.010	625.83
17.002	764.01	17.007	744.51	17.006	726.16	17.006	701.98	17.017	677.97	17.009	635.46
17.990	766.80	17.997	747.63	17.992	730.25	18.003	707.17	18.016	683.63	18.017	644.30
19.008	769.54	19.009	750.74	19.005	734.18	18.988	711.38	18.998	689.01	19.007	652.35
20.006	772.19	20.004	753.71	19.992	737.97	20.006	716.85	20.004	694.21	20.005	659.83
21.018	774.69	21.008	756.60	21.048	741.67	21.010	721.31	21.007	699.11	21.006	666.86
21.997	777.23	22.022	759.49	21.991	745.02	22.004	725.37	22.009	703.64	22.003	672.93
23.004	779.67	23.010	762.14	22.997	748.43	23.009	729.36	22.989	707.97	22.995	679.37
23.994	782.07	23.983	764.78	23.997	751.86	24.006	733.15	24.025	712.39	24.000	685.55
24.571	783.46	24.907	767.21	24.860	754.69	24.951	736.71	24.893	715.94	24.866	690.92

TABLA A.6 Densidades de líquido comprimido de CO<sub>2</sub>+heptano,  $x_{\text{CO}_2}=0.9496$

T/K= 312.02		T/K= 322.96		T/K= 332.70		T/K= 342.71		T/K= 352.54		T/K= 362.25	
<i>P</i>	$\rho$										
(MPa)	(kg/m <sup>3</sup> )										
10.986	729.05										
12.001	747.88	12.028	666.43	12.055	554.72						
13.001	763.05	13.010	691.64	13.001	599.39	13.106	500.65				
13.981	776.11	13.994	711.79	14.003	633.33	13.985	541.93				
15.000	787.02	14.997	728.42	14.995	659.11	15.012	579.95	15.235	511.88		
16.006	797.48	16.006	742.98	16.003	680.52	16.000	609.5	15.989	538.42		
16.997	806.48	17.008	755.69	16.980	697.86	17.009	634.13	17.004	568.84	17.354	518.07
18.005	814.74	17.999	766.84	18.002	713.39	17.984	654.42	18.001	594.20	17.995	536.06
19.001	822.53	19.001	777.08	19.004	727.03	18.996	672.31	18.993	616.18	19.006	561.22
19.995	829.62	20.001	786.26	19.979	738.90	19.994	687.85	20.006	635.42	20.005	583.24
20.996	836.32	20.994	794.84	20.995	749.98	20.999	701.79	20.999	652.26	21.002	602.87
22.002	842.78	21.997	802.85	22.006	760.00	22.001	714.18	22.018	667.75	21.997	620.08
23.003	848.74	23.019	810.46	23.011	769.32	23.009	725.67	22.994	681.03	22.998	635.90
24.007	854.47	23.997	817.33	24.046	778.17	23.985	735.74	24.034	693.84	24.005	650.25
24.361	856.44	24.395	820.02	24.505	781.98	24.518	740.87			24.186	652.75

## **ANEXO B**

### **VOLÚMENES MOLARES DE EXCESO DE LA MEZCLA CO<sub>2</sub>+ HEPTANO**

TABLA B.1 Volúmenes molares de exceso de CO<sub>2</sub>+heptano,  $x_{\text{CO}_2} = 0.0218$

T/K= 313.08		T/K= 322.94		T/K= 332.80		T/K= 342.68		T/K= 352.44		T/K= 362.38	
P	$V^E$										
(MPa)	(cm <sup>3</sup> /mol)										
2.007	-24.727										
3.009	-15.212	3.016	-15.88	3.011	-16.653						
4.008	-10.408	4.008	-11.011	4.004	-11.640	4.004	-12.226	4.005	-12.707	4.014	-13.336
5.014	-7.437	5.006	-8.018	5.003	-8.572	5.003	-9.097	5.013	-9.499	5.003	-10.101
6.010	-5.394	6.002	-5.961	6.000	-6.506	6.004	-6.992	6.005	-7.385	6.009	-7.895
7.005	-3.846	7.003	-4.465	7.004	-4.994	7.009	-5.481	7.000	-5.849	7.003	-6.349
8.174	-2.163	8.006	-3.265	8.007	-3.840	7.996	-4.346	8.008	-4.692	8.010	-5.158
9.005	-0.968	8.995	-2.274	9.001	-2.923	9.017	-3.418	9.006	-3.793	9.008	-4.263
10.008	-0.553	10.002	-1.396	10.004	-2.155	9.997	-2.712	10.002	-3.072	10.010	-3.514
11.000	-0.440	11.002	-0.811	10.998	-1.536	11.003	-2.105	11.002	-2.473	11.002	-2.918
12.009	-0.377	11.999	-0.560	12.002	-1.072	11.998	-1.616	12.000	-2.013	12.004	-2.427
13.002	-0.332	13.000	-0.428	12.996	-0.763	13.010	-1.231	13.002	-1.588	13.001	-2.018
14.006	-0.311	14.001	-0.354	13.999	-0.591	14.002	-0.954	13.998	-1.275	14.009	-1.675
15.004	-0.272	15.002	-0.303	15.004	-0.465	15.008	-0.753	15.011	-1.034	15.004	-1.391
16.007	-0.278	15.998	-0.254	16.005	-0.384	16.006	-0.609	16.006	-0.843	16.005	-1.170
17.002	-0.246	17.002	-0.223	16.998	-0.325	17.003	-0.510	17.009	-0.697	16.999	-0.984
18.005	-0.197	18.003	-0.184	18.005	-0.269	18.003	-0.425	17.993	-0.585	18.001	-0.835
19.010	-0.194	18.995	-0.162	19.003	-0.237	19.002	-0.361	18.998	-0.493	18.994	-0.710
20.009	-0.181	20.009	-0.149	20.002	-0.196	20.005	-0.304	20.004	-0.423	19.999	-0.616
21.004	-0.170	20.999	-0.124	21.008	-0.168	21.007	-0.264	21.002	-0.364	21.006	-0.531
22.010	-0.162	22.005	-0.099	21.997	-0.149	22.003	-0.230	22.002	-0.312	22.002	-0.469
23.003	-0.153	23.011	-0.084	22.998	-0.126	23.01	-0.197	23.003	-0.269	23.003	-0.405
24.007	-0.139	24.009	-0.077	24.009	-0.106	24.005	-0.174	23.998	-0.235	23.995	-0.357
24.906	-0.139	24.961	-0.087	25.003	-0.092	25.003	-0.148	25.014	-0.204	25.005	-0.319

TABLA B.2 Volúmenes molares de exceso de CO<sub>2</sub>+heptano,  $x_{CO_2}=0.3148$

T/K= 312.94		T/K= 322.85		T/K= 332.72		T/K= 342.59		T/K= 351.97		T/K= 362.19	
P	$V^E$										
(MPa)	(cm <sup>3</sup> /mol)										
5.011	-105.07	5.012	-113.951	5.013	-122.104	5.015	-129.35				
6.008	-75.597	6.012	-84.508	6.004	-92.549	6.006	-99.338				
7.004	-52.925	7.008	-62.841	7.000	-70.899	7.008	-77.434	7.006	-82.916	7.007	-88.258
8.002	-32.834	8.009	-45.605	8.008	-54.084	8.003	-60.943	8.006	-66.248	8.020	-71.225
8.997	-11.516	8.996	-31.248	9.003	-40.831	9.023	-47.650	9.004	-53.252	9.013	-58.24
9.991	-5.531	10.005	-18.602	10.007	-29.816	10.000	-37.387	10.010	-42.772	10.009	-47.843
11.000	-3.862	11.012	-10.338	11.008	-20.874	11.004	-28.743	11.002	-34.351	11.005	-39.385
12.009	-2.984	11.996	-6.787	11.995	-14.288	12.012	-21.739	12.003	-27.394	12.009	-32.377
13.002	-2.427	13.003	-5.015	12.994	-10.007	13.009	-16.363	13.003	-21.739	12.998	-26.682
13.992	-2.016	14.006	-3.959	14.002	-7.432	14.006	-12.420	14.001	-17.250	13.999	-21.929
15.009	-1.708	15.01	-3.253	15.009	-5.834	15.007	-9.641	15.008	-13.733	15.011	-18.026
16.009	-1.457	16.003	-2.736	16.005	-4.772	16.000	-7.730	15.998	-11.129	16.007	-14.937
16.997	-1.213	17.009	-2.341	16.994	-4.008	17.008	-6.353	17.018	-9.108	17.005	-12.466
18.018	-1.040	18.001	-2.020	17.996	-3.423	18.004	-5.345	17.988	-7.653	18.002	-10.505
19.015	-0.908	19.012	-1.756	19.002	-2.963	19.000	-4.581	19.003	-6.501	18.999	-8.958
20.006	-0.772	20.007	-1.529	20.001	-2.596	20.000	-3.980	20.004	-5.612	20.006	-7.716
21.008	-0.650	21.000	-1.350	21.004	-2.289	21.018	-3.484	21.004	-4.904	21.004	-6.725
22.010	-0.550	22.017	-1.184	22.014	-2.027	22.006	-3.087	22.002	-4.334	22.001	-5.918
23.004	-0.459	23.01	-1.051	22.998	-1.819	23.014	-2.760	22.992	-3.864	23.006	-5.246
24.017	-0.392	23.985	-0.932	24.000	-1.631	24.010	-2.477	23.999	-3.464	24.001	-4.693
24.997	-0.322	25.004	-0.827	25.010	-1.473	25.016	-2.240	25.008	-3.123	25.007	-4.220

TABLA B.3 Volúmenes molares de exceso de CO<sub>2</sub>+heptano,  $x_{\text{CO}_2}= 0.5085$

T/K= 313.03		T/K= 322.94		T/K= 332.83		T/K= 342.73		T/K= 352.51		T/K= 362.38	
P	V <sup>E</sup>										
(MPa)	(cm <sup>3</sup> /mol)										
5.011	-168.97	5.006	-183.34								
6.005	-121.57	6.004	-135.86								
7.004	-84.845	7.005	-100.74	6.993	-113.63						
8.011	-52.204	8.009	-72.828	8.019	-86.140	8.002	-97.153				
8.996	-18.228	9.010	-49.401	9.012	-64.878	9.011	-76.046	9.000	-84.963	9.009	-92.146
10.001	-8.204	10.006	-29.355	10.004	-47.373	10.003	-59.309	10.004	-68.154	10.008	-75.423
11.006	-5.560	10.997	-16.104	11.006	-32.935	11.006	-45.48	11.004	-54.546	10.998	-61.949
11.994	-4.186	12.001	-10.167	12.005	-22.218	12.005	-34.329	12.007	-43.374	12.009	-50.671
13.000	-3.288	12.998	-7.337	13.003	-15.332	13.011	-25.613	13.000	-34.385	13.001	-41.533
14.002	-2.643	14.004	-5.638	13.999	-11.227	14.001	-19.328	14.003	-27.133	14.002	-33.967
15.010	-2.134	15.009	-4.507	15.005	-8.661	15.001	-14.881	15.002	-21.537	15.013	-27.745
16.006	-1.760	16.004	-3.695	16.003	-6.958	16.006	-11.788	15.998	-17.288	16.008	-22.825
17.002	-1.447	17.009	-3.067	17.000	-5.777	17.007	-9.610	17.010	-14.063	17.005	-18.918
18.023	-1.183	18.003	-2.577	18.006	-4.879	17.999	-8.030	18.003	-11.682	18.005	-15.825
19.009	-0.956	19.009	-2.170	19.000	-4.216	19.004	-6.819	19.006	-9.845	19.006	-13.368
20.003	-0.772	20.004	-1.836	20.000	-3.672	20.003	-5.882	20.013	-8.412	20.009	-11.419
21.000	-0.610	21.007	-1.547	20.991	-3.251	21.007	-5.135	21.004	-7.304	21.006	-9.880
22.016	-0.457	21.995	-1.313	22.000	-2.891	22.001	-4.529	22.004	-6.399	22.010	-8.609
23.006	-0.342	23.002	-1.106	23.003	-2.593	23.008	-4.027	23.002	-5.663	23.002	-7.598
24.019	-0.220	24.002	-0.928	24.000	-2.340	23.998	-3.616	24.007	-5.046	23.997	-6.742
25.004	-0.123	25.011	-0.774	25.002	-2.130	25.003	-3.261	25.011	-4.526	25.008	-6.030

TABLA B.4. Volúmenes molares de exceso de CO<sub>2</sub>+heptano,  $x_{CO_2}=0.751372$

T/K= 312.98		T/K= 322.91		T/K= 332.73		T/K= 342.59		T/K= 352.30		T/K= 362.09	
P	V <sup>E</sup>										
(MPa)	(cm <sup>3</sup> /mol)										
7.014	-123.20										
8.012	-75.435	8.013	-105.187								
8.996	-25.310	8.994	-71.441								
10.005	-10.841	10.015	-41.204	9.976	-67.030						
10.989	-7.141	10.996	-22.080	11.027	-45.078						
12.007	-5.150	12.005	-13.444	12.005	-30.018	11.999	-45.889	12.013	-58.045		
12.994	-3.927	13.025	-9.324	13.004	-20.171	13.078	-32.850	13.001	-45.445	12.975	-49.541
14.005	-3.025	13.986	-7.060	14.002	-14.409	14.002	-24.724	14.004	-35.252	14.000	-39.974
14.990	-2.371	15.009	-5.450	15.007	-10.846	14.980	-18.666	15.036	-27.222	14.863	-33.164
16.009	-1.848	16.002	-4.341	16.008	-8.536	16.000	-14.333	16.003	-21.535	16.010	-25.890
17.002	-1.430	17.007	-3.494	17.006	-6.915	17.006	-11.376	17.017	-17.112	17.009	-20.954
17.990	-1.089	17.997	-2.833	17.992	-5.726	18.003	-9.275	18.016	-13.862	18.017	-17.071
19.008	-0.792	19.009	-2.292	19.005	-4.781	18.988	-7.657	18.998	-11.460	19.007	-14.117
20.006	-0.548	20.004	-1.857	19.992	-4.069	20.006	-6.517	20.004	-9.572	20.005	-11.796
21.018	-0.325	21.008	-1.488	21.048	-3.439	21.010	-5.577	21.007	-8.102	21.006	-9.972
21.997	-0.155	22.022	-1.180	21.991	-2.992	22.004	-4.811	22.009	-6.922	22.003	-8.473
23.004	0.007	23.010	-0.913	22.997	-2.591	23.009	-4.186	22.989	-5.995	22.995	-7.365
23.994	0.142	23.983	-0.696	23.997	-2.270	24.006	-3.671	24.025	-5.197	24.000	-6.462
24.571	0.212	24.907	-0.514	24.860	-2.029	24.951	-3.270	24.893	-4.636	24.866	-5.856

TABLA B.5. Volúmenes molares de exceso de CO<sub>2</sub>+heptano,  $x_{CO_2}= 0.9496$

$T/K= 312.02$		$T/K= 322.96$		$T/K= 332.70$		$T/K= 342.71$		$T/K= 352.54$		$T/K= 362.25$	
$P$	$V^E$										
(MPa)	(cm <sup>3</sup> /mol)										
10.986	-4.234										
12.001	-2.915	12.028	-8.142	12.055	-17.430						
13.001	-2.194	13.010	-5.208	13.001	-11.350	13.106	-15.740				
13.981	-1.768	13.994	-3.708	14.003	-7.478	13.985	-12.135				
15.000	-1.389	14.997	-2.775	14.995	-5.273	15.012	-8.774	15.235	-10.944		
16.006	-1.172	16.006	-2.183	16.003	-3.929	16.000	-6.564	15.989	-9.226		
16.997	-0.988	17.008	-1.781	16.980	-3.072	17.009	-5.009	17.004	-7.271	17.354	-8.276
18.005	-0.831	17.999	-1.485	18.002	-2.442	17.984	-3.989	18.001	-5.798	17.995	-7.364
19.001	-0.722	19.001	-1.261	19.004	-2.019	18.996	-3.210	18.993	-4.728	19.006	-6.087
19.995	-0.623	20.001	-1.075	19.979	-1.709	19.994	-2.653	20.006	-3.866	20.005	-5.081
20.996	-0.541	20.994	-0.940	20.995	-1.452	20.999	-2.231	20.999	-3.242	21.002	-4.290
22.002	-0.478	21.997	-0.825	22.006	-1.248	22.001	-1.895	22.018	-2.752	21.997	-3.621
23.003	-0.417	23.019	-0.729	23.011	-1.095	23.009	-1.640	22.994	-2.371	22.998	-3.105
24.007	-0.369	23.997	-0.654	24.046	-0.964	23.985	-1.430	24.034	-2.040	24.005	-2.675
24.361	-0.354	24.395	-0.627	24.505	-0.920	24.518	-1.326			24.186	-2.612