

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD PARA SISTEMAS BINARIOS GAS – LÍQUIDOS EN
CONDICIONES SUPERCRÍTICAS POR MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRACCIÓN”**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por la Br. Jeniree G.
Rampersad A., para optar al título de
Licenciado en Química.

Tutores: Dr. VincentPiscitelli.
Dr. Jimmy Castillo.

Caracas, Julio de 2012.

Acta.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes de jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD PARA SISTEMAS BINARIOS GAS – LÍQUIDOS EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS POR MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRACCIÓN”**. Presentado por la Br. Jeniree G. Rampersad A., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Química.

Dr. Vincent Piscitelli
(Tutor)

Dr. Jimmy Castillo
(Tutor)

Dr. Héctor Gutierrez.
(Jurado)

Dr. Héctor Franco.
(Jurado)

Resumen.

Las propiedades de las mezclas binarias en el equilibrio de fase a alta presión, son de gran interés tecnológico y son requeridas para usos prácticos, tales como el diseño y operación de equipos de separación en la industria petrolera, gas natural e industrias relacionadas. Hoy en día la extracción con fluidos supercríticos es una atractiva tecnología de separación y por ello, los científicos e investigadores han dedicado mucho tiempo en el estudio del comportamiento de dichos fluidos, donde la inyección de CO₂ supercrítico, es uno de los métodos preferidos para la recuperación asistida, para aumentar la fluidez del crudo o para aumentar la presión dentro del yacimiento, y facilitar así, la salida del fluido. Por otro lado, los sensores de fibra óptica, han sido desarrollados para medidas de índice de refracción (I.R.) y cambios de intensidad, ya que son de gran interés en diferentes campos de la química, como en sistemas complejos, como para sistemas que opera a altas presiones y temperaturas, y compuestos opacos, densos y demasiado viscosos. El conocimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos supercríticos y de las mezclas de multicomponentes es esencial para el diseño apropiado de reacciones y procesos de separación. Debido a esto, se procedió a estudiar el comportamiento de la solubilidad del CO₂, por medidas de índice de refracción, en los diversos sistemas binarios, tales como etanol - CO₂ y tolueno - CO₂, a una temperatura constante de 313K, donde los rangos de presión para cada uno de los sistemas estudiados fueron de 1MPa a 25MPa, observando para una misma composición de CO₂, que a medida que se aumenta la presión del sistema aumenta con ella la fracción molar de dicho gas en la fase líquida, determinado por la relación deWeiner. Los datos experimentales fueron correlacionadospor medio de un ajuste con la ecuación de estado de Peng – Robinson con dos parámetros de interacción binaria mediante un software computacional, encontrando una gran exactitud entre los resultados experimentales con los obtenidos de dicha ecuación.

Índice del contenido

1.- Introducción	1
2.- Marco Teórico	3
2.1.- Equilibrio.....	3
2.2.- Ley de Henry.	4
2.3.- Fluidos supercríticos.....	5
2.4.- Gases ideales o perfectos.	9
2.5.- Ley de Boyle.....	10
2.6.- Ley de Gay – Lussac y Charles.....	11
2.7.- Gases reales.	11
2.8.- Ecuación de van der Waals.	14
2.9.- Ecuación Redlich-Kwong (SK).....	15
2.10.- Ecuación Soave-Redlich-Kwong (SRK).....	15
2.11.- Ecuación Peng – Robinson.	17
2.12.- Medidas de índice de refracción (IR) en condiciones supercríticas.....	22
3.- Antecedentes	26
4.- Objetivos	36
4.1.- Objetivo General.....	36
4.2.- Objetivos Específicos	36
5.- Metodología experimental	37
5.1.- Descripción del equipo	37
5.2.- Características de la celda óptica (Optical cell p/n 2128 3000)	39

5.7.1.- Características de la instalación experimental para medidas de intensidad.....	41
6.- Resultados y discusiones.	46
6.1.- Montaje óptico	46
6.2.- Curva de calibración para la determinación del índice de refracción.....	47
6.3.1.- Sistema binario etanol – CO ₂	49
6.4.- Solubilidad del CO ₂ por medidas de índice de refracción.....	52
6.5.- Medidas de índice de refracción en los diferentes sistemas binarios	54
6.6.- Correlación de datos mediante la ecuación de estado Peng – Robinson....	56
7.- Conclusiones	59
8.- Recomendaciones.	61
9.- Referencias Bibliográficas.	62

Índice de tablas.

Tabla 1: Propiedades críticas de varios solventes.....	7
Tabla 2: Valores típicos de densidad, difusividad y viscosidad de gases, fluidos supercríticos y líquidos.....	8
Tabla 3: Parámetro de interacción para 3 mezclas binarias.	30
Tabla 4: Parámetro de interacción en la simulación de la ecuación de estado de Peng – Robinson para los diferentes sistemas binarios.	33
Tabla 5: Solubilidad experimental del CO ₂ (X _i) en benceno, <i>n</i> – hexano y tolueno a tres diferentes temperaturas.	35
Tabla 6: Datos para la curva de calibración del índice de refracción.....	48
Tabla 7: Índice de refracción en el punto de aparición de la primera burbuja del gas en las diferentes composiciones para cada sistema binario.	55
Tabla 8: Parámetro de interacción en la simulación de la ecuación de estado de Pen – Robinson para el sistema CO ₂ – etanol.....	57

Índice de figuras.

Figura 1: Diagrama de fase típico	6
Figura 2: Dependencia de P – V a diferentes temperaturas para un gas ideal.	10
Figura 3: Dependencia P – T a diferentes volúmenes para un gas ideal.	11
Figura 4: Variación de Z con respecto a P para varios gases a T= 0°C	13
Figura 5: Refracción de la luz entre dos medios.	23
Figura 6: Solubilidad del CO ₂ en el tolueno líquido.	26
Figura 7: Solubilidad del CO ₂ en el <i>m</i> - xileno líquido.	27
Figura 8: Sistema binario de CO ₂ – Benceno comparado con otros trabajos.....	28
Figura 9: Diagrama de fase de la solubilidad de CO ₂ en tolueno, n – butanol y ciclohexano a 298K.	29
Figura 10: Sistema CO ₂ – acetona a 313 K y 333 K comparado con otros resultados desde la ecuación de estado de Peng – Robinson.	31
Figura 11: Sistema CO ₂ – ácido propanóico a 313 K y 333 K comparado con otros resultados desde la ecuación de estado de Peng – Robinson.	32
Figura 12: Resultados experimentales para el CO ₂ – etanol a una temperatura de 372,0 K. ★ Datos del trabajo de Poliakoff, ■ y △ datos de otros trabajos.....	34
Figura 13: Diagrama de flujo del equipo.....	37
Figura 14: Bombas, celda, baño térmico y detalles de las válvulas.	38
Figura 15: Detalles de las válvulas.	38
Figura 16: Diagrama esquematizado de la instalación experimental para medidas de intensidad.....	41
Figura 18: Isoterma de solubilidad del CO ₂	44
Figura 17: Determinación de la aparición de la primera burbuja de CO ₂	44
Figura 19: Barrido de la lente focalizadora para determinar su posición	46
Figura 20: Diagrama experimental de la posición de la lente.	47
Figura 21: Curva de calibración del índice de refracción.....	48
Figura 22: Determinación del punto de inflexión por gráfica p – V para XCO ₂ = 0,1.	50

Figura 23: Resultados experimentales de la solubilidad del CO ₂ en etanol a 313K.	51
Figura 24: Resultados experimentales de la solubilidad del CO ₂ en tolueno a 313K. ...	52
Figura 25: Resultados experimentales de la solubilidad del CO ₂ en etanol, para una composición de 0,2 de dicho gas, por medidas de índice de refracción.	53
Figura 26: Resultados experimentales de la solubilidad del CO ₂ en tolueno, para una composición de 0,2 de dicho gas, por medidas de índice de refracción.	53
Figura 27: Índice de refracción para diferentes composiciones de los diferentes sistemas binarios.....	56
Figura 28: Resultados experimentales para el sistema binario etanol – CO ₂ para una composición de 0,5 fracción mol de CO ₂ , correlacionados con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng – Robinson.....	57
Figura 29: Resultados experimentales para el sistema binario etanol – CO ₂ para una composición de 0,3 fracción mol de CO ₂ , correlacionados con los datos obtenidos por la ecuación de estado de Peng – Robinson.....	58

1.- Introducción.

En el estudio de las propiedades de las mezclas binarias en el equilibrio de fase a alta presión, es de gran interés tecnológico actualmente. Estas mezclas son requeridas para usos industriales, tales como el diseño y operación de equipos de separación en la industria petrolera, gas natural e industrias relacionadas. Hoy en día la extracción con fluidos supercríticos es una atractiva tecnología de separación y por ello, los científicos e investigadores han dedicado mucho tiempo en el estudio del comportamiento de dichos fluidos, donde la inyección de CO₂ supercrítico, es uno de los métodos preferidos para la recuperación asistida, aumentar la fluidez del crudo o aumentar la presión dentro del yacimiento, y facilitar así, la salida del fluido. La introducción de CO₂ en el sistema cambia las propiedades en el pozo petrolero y tiene un efecto sobre la estabilidad de los asfaltenos. Siendo estos los responsables de una gran parte de los problemas de taponamiento y contaminación que presenta la industria, el estudio de los factores que afecta su estabilidad se vuelve de gran interés.

El dióxido de carbono es uno de los solventes más populares porque no es tóxico, ni inflamable, es económico, rápidamente disponible en grandes cantidades y tiene una moderada presión y temperatura crítica. El dióxido de carbono supercrítico es reconocido como el solvente ambientalmente benigno y por eso ha sido rápidamente usado como solvente en la extracción de fluidos supercríticos y diversas reacciones químicas.

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos supercríticos y de las mezclas de multicomponentes es esencial para el diseño apropiado de reacciones y procesos de separación. Debido a esto, se procedió a estudiar el comportamiento de la solubilidad del CO₂ en los diversos solventes empleando para este fin los estudios de variación de presión en función del volumen en condiciones

isotérmica , así como la introducción de un nuevo medio de monitoreo del proceso de solubilidad mediante el empleo de fibras ópticas externas que nos permitan conocer la variación del índice de refracción en la mezcla a tiempo real y estos datos experimentales fueron empleados para determinar diferentes parámetros fisicoquímicos por medio de un ajuste con la ecuación de estado de Peng – Robinson con dos parámetros de interacción binaria mediante un software matemático.

La principal ventaja de la ecuación de estado de Peng – Robinson es su homogeneidad, resultado en las representaciones de datos de presión, volumen y temperatura con el menos de 1% de error en casi todas las condiciones. Debido a esto, los estudios de esta ecuación han servido para proponer una solución práctica de los problemas relacionados con el equilibrio líquido – vapor de mezclas, y las representaciones de la presión, volumen y temperatura en los dominios influenciados por los fenómenos críticos. Se puede decir que la ecuación de Peng – Robinson ha encontrado mejores resultados en los cálculos de ingeniería, que los que pudieron ser obtenidos con otras ecuaciones.

2.- Marco Teórico.

2.1.- Equilibrio.

La termodinámica estudia los efectos de los cambios entre las diferentes propiedades en equilibrio de un sistema a nivel macroscópico (presión P, volumen V y temperatura T).

Cuando hablamos de sistemas, en termodinámica, nos referimos a la parte macroscópica del objeto en estudio. Un sistema abierto es donde hay una transferencia de materia o energía entre el sistema y sus alrededores. Un sistema cerrado es aquel donde no es posible la transferencia de materia. Y un sistema aislado es aquel que no interacciona de ninguna forma con sus alrededores. Los sistemas se encuentran en equilibrio cuando sus variables o propiedades termodinámicas macroscópicas permanecen constantes en el tiempo^[1]. El concepto de equilibrio puede concretarse en los tres tipos siguientes:

El *Equilibrio mecánico* se establece, cuando las fuerzas que actúan sobre el sistema como las de su interior están equilibradas. Por otro lado, para que un sistema se encuentre en *equilibrio térmico*, no debe existir variación entre las propiedades de dicho sistema o de sus alrededores cuando están separados por una pared térmicamente conductora, es decir que no hay transporte de calor entre el objeto en estudio y el medio que los rodea. En un *equilibrio material*, no deben existir reacciones químicas globales, ni haber transferencia neta de materia desde una parte del sistema a otra, o entre el sistema y sus alrededores, lo que es igual a decir que las concentraciones de las especies químicas presentes, son constantes con el tiempo.

El equilibrio material se subdivide en *equilibrio químico*, que es el equilibrio con respecto a la conversión de un producto de especies químicas en otro conjunto; y *equilibrio de fases*, que es el equilibrio con respecto al transporte de materia entre las fases del sistema sin conversión de una especie a otra^[1].

Cuando un sistema termodinámico se encuentra en equilibrio cada variable termodinámica posee un valor concreto y estas variables se encuentran relacionadas entre sí por una función que es conocida como función de estado.

2.2.- Ley de Henry.

Esta ley establece que la presión parcial en el vapor del soluto “*i*” de una disolución diluida real es proporcional a la fracción molar de “*i*” en la disolución^[1]:

$$P_i = K_i X_i$$

la constante “*K_i*”, es invariable respecto a las modificaciones de composición de la disolución en el intervalo en el cual la disolución es altamente diluida. Dicha constante tiene dimensiones de presión y es diferente para un mismo soluto en distintos disolventes. “*K_i*” depende sólo débilmente de la presión y esta dependencia puede despreciarse, excepto a presiones bastante elevadas. Así pues, consideraremos que “*K_i*”, sólo depende de la temperatura.

La ley de Henry relaciona la presión parcial del soluto en la fase de vapor con la fracción mol del soluto en la solución. Enfocando la relación desde otro punto de vista, la ley de Henry relaciona la fracción mol en el equilibrio, la solubilidad de “*i*” en la solución, con la presión parcial de “*i*” en el vapor:

$$X_i = K_i^{-1} P_i \quad \text{para } P \text{ no muy alta.}$$

esta ecuación expresa que la solubilidad X_i de un constituyente volátil, es proporcional a la presión parcial del mismo en la fase gaseosa en equilibrio con el líquido. Dicha ecuación se emplea para correlacionar los datos de solubilidad de gases en líquidos. Si el disolvente y el gas no reaccionan químicamente, la solubilidad de gases en líquidos suele ser pequeña y se cumple la condición de dilución.

2.3.- Fluidos supercríticos.

El estado supercrítico es conocido a principios del siglo XIX^[8], donde Cagniard de la Tourin puso de manifiesto la desaparición de la fase líquida al calentarlos en recipientes cerrados. En 1869 Andrews definió con precisión el punto crítico y determinó valores muy aproximados de la temperatura y presión críticas del dióxido del carbono (CO_2)^[8].

Se entiende por fluido supercrítico, como un fluido que se encuentra a temperatura y presión superior a los valores correspondientes al punto crítico reuniendo las mejores propiedades del líquido y gas correspondiente, es decir, puede difundir como un gas, y disolver sustancias como un líquido. En la Figura 1, se muestra un diagrama de fases donde se señala el punto crítico y la zona donde se encuentran dichos fluidos.

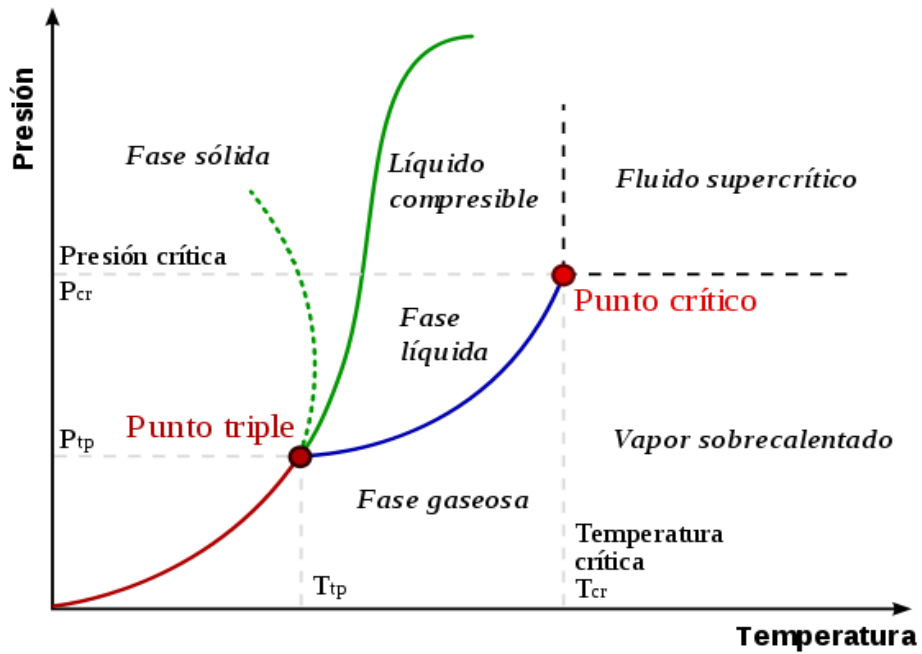


Figura 1: Diagrama de fases típico

A temperaturas superiores a la crítica no es posible generar una fase líquida condensada por elevación de la presión. Un fluido supercrítico pasa directamente a líquido si se reduce la temperatura en condiciones isóbaras, o a gas si se disminuye de forma isotérmica la presión.

Tabla 1) se indican algunas de las propiedades críticas, temperatura presión y densidad para varios solventes.

Tabla 1: Propiedades críticas de varios solventes.

Solvente	Peso molecular (g/mol)	T Crítica (K)	P Crítica (MPa)	Densidad Crítica (g/cm³)
Dióxido de carbono	44,01	304,1	7,38	0,469
Agua	18,02	647,3	22,12	0,348
Metano	16,04	190,4	4,60	0,162
Etano	30,07	305,3	4,87	0,203
Propano	44,09	369,8	4,25	0,217
Etileno	28,05	282,4	5,04	0,215
Propileno	42,08	364,9	4,60	0,232
Metanol	32,04	512,6	8,09	0,272
Etanol	46,07	513,9	6,14	0,276
Acetona	58,08	508,1	4,70	0,278

Uno de los fluidos más utilizados es el CO₂ supercrítico, debido a una serie de ventajas frente a otras sustancias, entre las cuales se menciona: no tóxico, no inflamable, no corrosivo, incoloro, no es costoso, se elimina fácilmente, sus condiciones críticas son relativamente fáciles de alcanzar, lo cual hace que se pueda trabajar a bajas temperaturas y se consigue con diferentes grados de pureza^[16].

El CO₂ supercrítico también ha sido usado en innumerables aplicaciones industriales que incluyen diferentes campos como: alimentos, agricultura, acuicultura, pesticidas, procesos microbianos, petroquímica y farmacéutica^[16].

Los fluidos supercríticos presentan propiedades que en muchos aspectos son únicas y que difieren considerablemente de las correspondientes a los estados líquido y gas. Así ocurre con la densidad y las propiedades de transporte, como viscosidad, difusividad y conductividad calorífica^[8], tal como se evidencia en la Tabla 2.

Tabla 2: Valores típicos de densidad, difusividad y viscosidad de gases, fluidos supercríticos y líquidos

	Densidad (Kg/m ³)	Viscosidad (μPa – s)	Difusividad (mm ² /s)
Gases	1	10	1 – 10
F.S.C.*	100 – 1000	50 – 100	0,01 – 0,1
Líquidos	1000	500 - 1000	0,001

*Fluidos supercríticos

La densidad de los fluidos supercríticos es próxima a la de los líquidos, lo que influye en la solubilidad. Por el contrario, la viscosidad es más próxima a la de los gases, lo que facilita su movilidad. Los fluidos supercríticos tienden a ocupar todo el volumen del recinto y no presentan tensión interfacial, asemejándose así al comportamiento de los gases, aumentando el rendimiento en las operaciones de extracción donde participa un fluido supercrítico. La difusividad en los fluidos supercríticos es intermedia entre los gases y los líquidos, de modo que aquellas reacciones heterogéneas en fase líquida que están limitadas por las etapas de transporte, como las que utilizan catalizadores porosos o enzimas, pueden ver incrementada su velocidad operando en condiciones supercríticas. Por su parte, la conductividad calorífica se aproxima a la de los líquidos, lo que indica mejores propiedades respecto a la conducción del calor^[8].

Los puntos críticos de compuestos puros o de mezclas y la solubilidad de compuestos inorgánicos u orgánicos en un fluido supercrítico, pueden determinarse experimentalmente utilizando ventanas transparentes de zafiro que permiten visualizar el estado de las fases. Por otra parte, la predicción termodinámica de los diagramas de fases en fluidos supercríticos no resulta sencilla y requiere el empleo de ecuaciones de estado como las Redlich – Kwong y Peng – Robinson, aplicables a mezclas de multicomponentes.

La solubilidad de los fluidos supercríticos depende en gran manera de las características del soluto, de la naturaleza del fluido y las condiciones de operación (temperatura y presión). Se incrementa mucho en relación con la correspondiente a la de gas ideal, debido sobre todo al gran aumento de la densidad en las proximidades del punto crítico. Por otra parte, las propiedades polares de soluto y solvente afectan de forma importante a la solubilidad debido a la interacción entre solvente y soluto. Los solventes empleados en condiciones supercríticas incluyen compuestos apolares y compuestos polares. El dióxido de carbono es en principio una molécula apolar, pero presenta un momento cuadrupolar, que modifica algo sus propiedades como disolvente.

2.4.- Gases ideales o perfectos.

Los experimentos de Boyle, Gay – Lussac y sus sucesores, muestran que la presión (P), el volumen (V), la temperatura (T) y la cantidad de sustancia de gases están relacionadas por la siguiente expresión:

$$PV = nRT$$

donde R, es una constante fundamental, llamada constante de los gases, que es independiente de la naturaleza del gas. Esta relación se cumple con más precisión a medida que disminuye la densidad o aumenta la temperatura. La ecuación de gas ideal es un ejemplo de *ecuación de estado*^[2].

2.5.- Ley de Boyle.

En 1661, Boyle, trabajando sobre una sugerencia de su asistente Townley, verificó que a temperatura constante el volumen de una cantidad dada de gas es inversamente proporcional a la presión ^[2].

$$V \propto 1/P, \text{ ó } PV = \text{Constante}$$

La ley de Boyle considera que la presión ejercida por un gas proviene del impacto que tengan las moléculas en las paredes del recipiente, es decir, si se reduce el volumen de dicho recipiente a la mitad, la densidad de las moléculas se duplica, por lo que el impacto de las moléculas sobre las paredes se duplicará con respecto a un mismo intervalo de tiempo.

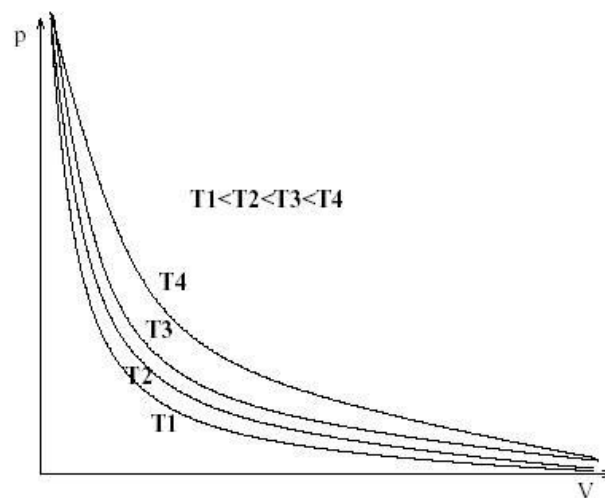


Figura 2: Dependencia de P – V a diferentes temperaturas para un gas ideal.

En la Figura 2, podemos observar cómo depende la presión con el volumen para un gas ideal. Cada curva, que se le llaman isoterma, corresponde a una sola temperatura.

2.6.- Ley de Gay – Lussac y Charles.

Charles (1787) y Gay – Lussac (1802) midieron la expansión térmica de los gases y encontraron un aumento lineal del volumen con la temperatura (medida en la escala centígrada de mercurio) a presión constante para una cantidad fija de gas^[1]. Un aumento en la temperatura de un gas hace que sus moléculas se mueven más rápidamente chocando con mayor frecuencia contra las paredes del recipiente, lo que hace necesario que el volumen aumente para que la presión del sistema permanezca constante, como se observa en la Figura 3.

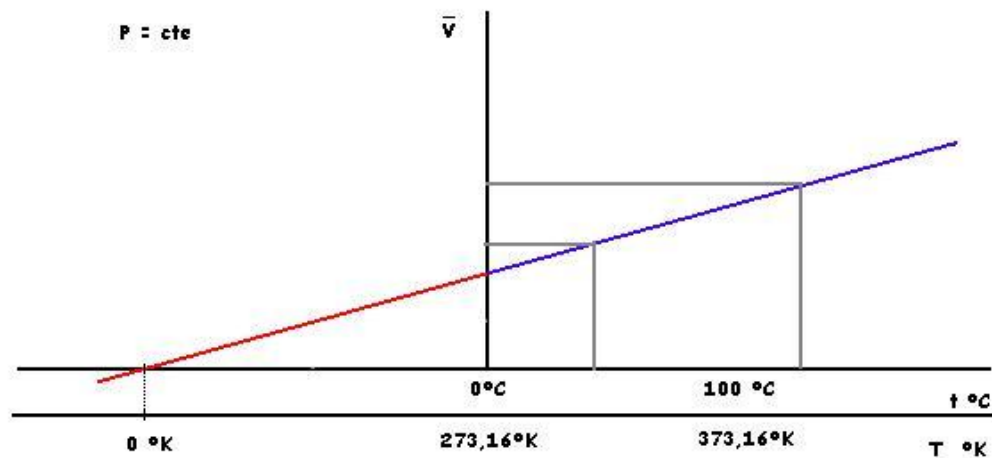


Figura 3: Dependencia P – T a diferentes volúmenes para un gas ideal.

2.7.- Gases reales.

El modelo de gas ideal permite definir un marco de referencia para estudiar el comportamiento de los gases. En algunas ocasiones, podremos modelar dichos gases utilizando leyes ideales; sin embargo, es de gran importancia tener una noción de las desviaciones que afectan a éstos bajo determinadas condiciones de temperatura, presión y volumen.

La ecuación para el gas ideal pierde mucha exactitud a altas presiones y bajas temperaturas. Por ello, existe una serie de ecuaciones de estado más precisas para gases y líquidos.

La base de las desviaciones de la idealidad entre moléculas individuales es la interacción entre ellas. La clave del problema radica en reconocer, que las fuerzas repulsivas aparecen cuando las moléculas están casi en contacto. Consecuentemente, puede esperarse que dominen cuando las moléculas estén juntas unas con otras, lo que significa alta densidad y por lo tanto, altas presiones. Las fuerzas atractivas son relativamente de largo alcance. Por tanto, es lógico que dominen cuando las moléculas están próximas la mayor parte del tiempo, pero no unidas, lo que significa presiones moderadas. Esto sugiere que a presiones moderadas un gas real se comprime más fácil que un gas ideal, pero que a presiones altas es menos comprimible. A muy bajas presiones, las moléculas están muy pocas veces en contacto y la mayor parte del tiempo se hallan tan alejadas unas de otras que ni las fuerzas repulsivas ni las fuerzas atractivas desempeñan un papel importante y por tanto, se comportan perfectamente^[1].

Para medir la desviación respecto a la idealidad en el comportamiento de un gas real definimos el *factor de compresibilidad* (Z), también llamado *factor de compresión*^[1] como:

$$PV_m = ZRT$$

Una manera de estudiar estas desviaciones es representando gráficamente el factor de compresión como función de la presión (Figura 4). Para un gas ideal, Z vale uno bajo cualquier condición.

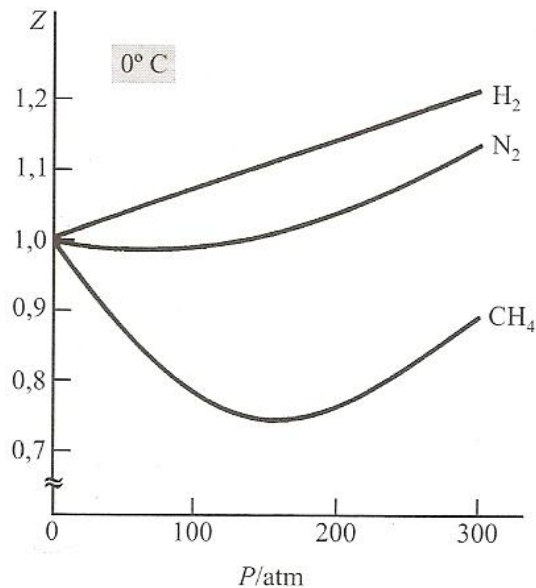


Figura 4: Variación de Z con respecto a P para varios gases a T= 0°C

Se observa que a presiones muy bajas todos estos gases toman un valor muy cercano a la unidad, lo que indica que se asemejan al comportamiento ideal. A presiones muy elevadas el factor Z, en la mayoría de los casos es mayor que la unidad, lo que pone en evidencia que a estas presiones los gases tienen un comportamiento no ideal, donde las fuerzas repulsivas son las que dominan en este intervalo. Para algunos compuestos se puede notar que el factor Z es menor que la unidad, lo que indica que las fuerzas atractivas son las que dominan bajo estas condiciones.

Las desviaciones con respecto a la idealidad se deben a las fuerzas intermoleculares y al volumen no nulo ocupado por las propias moléculas. Cuando la densidad es nula las moléculas se encuentran infinitamente alejadas entre sí, por lo que las fuerzas intermoleculares son cero. Cuando el volumen es infinito, el volumen ocupado por las moléculas es despreciable frente al volumen infinito ocupado por el gas^[1].

2.8.- Ecuación de van der Waals.

La ecuación de van der Waals es una ecuación que generaliza la ecuación de los gases ideales, haciéndose entrar la consideración de que el volumen ocupado por las moléculas si importa, por lo tanto no se desprecia y que las fuerzas de interacción entre ellas, y entre las paredes del recipiente, influyen notoriamente.

Para considerar el volumen que ocupan las moléculas, así como también las fuerzas intermoleculares, van der Waals modificó en 1873 la ecuación del gas ideal, llegando a la siguiente ecuación, conocida como la *ecuación de van der Waals*:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{o} \quad P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Esta ecuación de estado generalmente expresa las presiones como la suma de dos términos, una presión de repulsión y otra como presión de atracción^[3].

$$P_R = \frac{RT}{V_m - b} \quad P_A = \frac{a}{V_m^2}$$

donde P_R y P_A son la presión de repulsión y la presión de atracción, respectivamente.

El parámetro “a” puede ser considerado como una medida de la fuerza de atracción molecular, mientras que el parámetro “b”, es la corrección del volumen de las moléculas por las repulsiones intermoleculares^[4].

Aplicando estas ecuaciones en el punto crítico donde la primera y la segunda derivada de la presión con respecto al volumen desaparecen, uno puede obtener

expresiones de “a” y “b” en el punto crítico en términos de propiedades críticas. Mientras que “b” es usualmente tratado independiente de la temperatura, “a” es constante sólo en la ecuación de van der Waals^[4].

2.9.- Ecuación Redlich-Kwong (SK).

Muchos autores han realizado una serie de modificaciones en la relación semi – empírica de la ecuación de estado de van der Waals. Una de las más exitosas fue hecha por Redlich – Kwong (RK).

Redlich y Kwong (1949)^[4] demostraron que mediante un ajuste sencillo del término de atracción de van der Waals, a/V_m^2 , e incluyendo explícitamente la temperatura del sistema, se podía mejorar considerablemente la predicción de las propiedades físicas y volumétricas de la fase vapor^[3], resultando bien exactas para un intervalo amplio de temperatura y presión.

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

donde a y b son diferentes para cada gas y diferentes a las constantes de van der Waals.

2.10.- Ecuación Soave-Redlich-Kwong (SRK).

Numerosas modificaciones de la ecuación de RK fueron propuestas. Algunas desviaciones fueron introducidas en función de ajustar los datos de PVT de sustancias puras, mientras otros mejoraron la capacidad de la ecuación para las predicciones de

los equilibrios líquido – vapor (VLE, por sus siglas en inglés). La modificación más importante que tuvo esta ecuación fue propuesta por Soave en 1972^[4].

La ecuación de SRK ganó rápidamente aceptación en las industrias de procesos de hidrocarburos por su relativa simplicidad y por la capacidad de generar cálculos razonablemente exactos en los VLE.

Soave en 1972, reporta una modificación en la evaluación del parámetro “a” en el término de presión de atracción en la ecuación de Redlich – Kwong. Soavereemplazó el término “ $a/T^{1/2}$ ” por uno más general y dependiente de la temperatura^[3], denotado como “ $a\alpha(T)$ ”, para dar :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m (V_m + b)}$$

donde “b” es un parámetro del volumen corregido dependiente de la composición, “a” es el parámetro de las fuerzas de atracción molecular dependiente de la temperatura^[10]. α es función adimensional de la temperatura y del factor acéntrico, $\alpha(T_r, \omega)$, igual a la unidad a una temperatura crítica (T_c).

Para todas las sustancias estudiadas, la relación entre α y la temperatura reducida T_r , fue linealizada por la siguiente ecuación:

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

donde “m” es una constante característica para cada sustancia^[10]. Esta constante fue correlacionada con la siguiente ecuación^[10]:

$$m = 0,48508 + 1,55191\omega + 0,15613\omega^2$$

Sin embargo, son algunas las deficiencias de la ecuación de SRK y la ecuación original de RK tenían en común. La mayor evidencia fue el fracaso para generar satisfactoriamente los valores de densidad para los líquidos aunque el cálculo para la densidad de vapor fue generalmente aceptable.

2.11.- Ecuación Peng – Robinson.

Ding – YuPeng y Donald B. Robinson en 1976, condujeron un estudio para evaluar el uso de la ecuación de estado SRK para predecir el comportamiento natural de sistemas de hidrocarburos. Ellos se vieron en la necesidad de una mejora en la capacidad de la ecuación de estado para predecir la densidad de líquidos y otras propiedades, particularmente en las proximidades de la región crítica. Para las predicciones de las propiedades termodinámicas de componentes puros, se requiere sólo el desarrollo de la presión crítica, temperatura crítica y el factor acéntrico. Ellos propusieron la ecuación de la forma siguiente:

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

dicha ecuación contiene dos parámetros, los cuales son generalmente expresados para los componentes puros como:

$$a = 0,45724\alpha \frac{(R^2 T_c^2)}{(P_c)} \quad b = 0,07780 \frac{(RT_c)}{(P_c)}$$

donde a , b y α tienen el mismo significado que en la ecuación SRK. Y " $\alpha(T)$ " es determinado de la misma manera que la ecuación de estado de SRK. Donde " m " se puede expresar por la siguiente ecuación, función del factor acéntrico:

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega + 0,26992\omega^2$$

este modelo es capaz de predecir exactamente los datos de la presión de vapor para sustancias puras^[9]. La ecuación es adecuada para la mayoría de las sustancias puras, incluyendo el hidrógeno.

La ecuación Peng – Robinson puede ser reescrita en términos del factor de compresibilidad, que es lo que se llama la ecuación cúbica de Peng - Robinson, como se indica a continuación:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

donde:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

La mayoría de las propiedades termodinámicas de los fluidos pueden ser satisfactoriamente establecidas con una ecuación de estado cúbica, ya que por su sencillez y flexibilidad la hacen en gran medida, muy apreciada^[13]. Sin embargo, la ecuación de estado cúbica tiene 2 limitaciones significativas inherentes; el factor de compresibilidad crítico es una constante para todos los fluidos y la predicción de la densidad de los líquidos saturados no hace juego con los datos experimentales^[12].

Para mejorar la ecuación Peng – Robinson, cuando es usada en estudios de mezclas binarias, es costumbre introducir un parámetro de interacción binaria, “ δ_{ij} ”, en las reglas de mezclas clásicas, caracterizado por el binario formado por el componente “ i ” y el componente “ j ”. Los valores de “ δ_{ij} ” para todos los posibles pares binarios son determinados por regresión de los datos experimentales del equilibrio líquido – vapor^[7]. En sistemas no ideales, “ δ_{ij} ”, depende de la temperatura y pequeños cambios en estos valores pueden causar grandes cambios en las propiedades predichas por la ecuación de estado^[9].

Para mezclas binarias, la siguiente regla de mezclas es empleada, donde “ a ” y “ b ” de la ecuación original son reemplazadas por “ a_m ” y “ b_m ”, respectivamente:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - \delta_{ij})$$

$$b_m = \sum_i \sum_j 0,5 x_i x_j (b_i + b_j) (1 - k_{ij})$$

estos parámetros son introducidos para mejorar las propiedades termodinámicas de las mezclas, donde “ X_i ” y “ X_j ” representan la fracción mol del componente “ i ” y “ j ”, respectivamente, a_i y a_j son los parámetros de los componentes puros, definidos anteriormente, δ_{ij} y k_{ij} son parámetros de interacción binaria del par “ i ” e “ j ”. Cuando $i = j$, los parámetros de interacción binaria son iguales a cero. Un solo parámetro de interacción, se puede utilizar generalmente para calcular el comportamiento de fase, siendo relativamente satisfactorio durante un estrecho intervalo de temperaturas^[19].

La demanda del uso del dióxido de carbono para mejorar la recuperación de petróleo ha resultado en la necesidad del conocimiento exacto, concerniente a las

propiedades del equilibrio de fases en mezclas de multicomponentes que contienen CO₂ y *n*-parafinas.

Para la predicción del equilibrio líquido vapor(VLE, por sus siglas en inglés) en mezclas binarias que contienen CO₂ y *n*-parafinas (C₁ – C₁₉) se propuso la ecuación de estado de dos constantes Peng – Robinson, empleando un parámetro óptimo de interacción binaria.

En cada condición extrema, un pequeño cambio en el parámetro binario ajustable de la ecuación Peng – Robinson a menudo produce grandes cambios en los resultados calculados. Generalmente, “ δ_{ij} ” se considera que tiene un valor constante, el cual es dependiente sólo de las mezclas binarias de interés y no de la temperatura. El valor de “ δ_{ij} ” es comúnmente determinado para minimizar las sumas de las desviaciones entre los valores calculados y experimentales de cada dato de presión del punto de burbuja en las curvas isoterma^[5].

En trabajos anteriores, δ_{ij} fue obtenido reduciendo, al mínimo, el no ponderado valor $\sum(P_{exp} - P_{calc})^2$, para todos los puntos experimentales en la curva de composición de líquido – vapor para cada sistema binario isotérmico^[5].

En otros trabajos δ_{ij} , fue investigado con mucho más detalle y el valor para cada VLE, fue determinado por ajuste de la correspondiente presión del punto burbuja experimental, para todos los sistemas binarios que contienen CO₂ y *n*-parafinas^[11].

$$F(\delta_{ij}) = \left[\frac{\partial (P_{exp} - P_{calc})}{\partial \delta_{ij}} \right]_{T,x}$$

donde P_{exp} es la presión experimental en la curva del punto burbuja y P_{calc} denota la presión en el equilibrio predicha por la ecuación Peng – Robinson usando un parámetro adecuado de interacción binaria. Esta función demuestra significativamente que el parámetro de interacción binaria es completamente dependiente de la composición del líquido así como de la temperatura.

El parámetro de interacción binaria “ δ_{ij} ” es en general determinado de forma experimental por los datos del equilibrio de fase^[6]. En 1981 diversos investigadores desarrollaron una correlación para “ δ_{ij} ” en mezclas binarias de CO₂ – *n*-parafinas^[5], obteniendo una curva cuadrática que obedece la siguiente ecuación:

$$\delta_{ij} = a'(T - b')^2 + c'$$

donde los coeficientes a' , b' y c' fueron determinados por el método de mínimos cuadrados para los sistemas binarios. Estos coeficientes podrían ser representados por funciones continuas del factor acéntrico:

$$a' = 0,70421 \times 10^{-5} \log(\omega_j) - 0,132 \times 10^{-7}$$

$$b' = 301,58 \omega_j + 226,57$$

$$c' = 0,0470356[\log(\omega_j) + 1,08884]^2 + 0,13040$$

el término ω_j , denota el factor acéntrico para las *n*-parafinas formando un sistema binario con el CO₂. Ésta última, mostraba una mejor descripción del parámetro de interacción binaria a altas presiones y temperaturas en los equilibrios líquidos – vapor^[5].

Para la mayoría de los autores, los valores de δ_{ij} son calculados por ensayo y error de datos disponibles en la literatura. Estos cálculos conducen a mejores

resultados pero apartan el carácter predictivo del método usado. Para pares de hidrocarburos, el parámetro de interacción binaria es generalmente muy cercano a cero, entonces éste es tomado como cero por muchos autores. Así, ellos recuperan la propiedad predictiva de la ecuación Peng – Robinson como cuando se refieren a compuestos puros, pero este enfoque conduce a resultados menos exactos^[7].

Para mantener el carácter predictivo de la ecuación, fue propuesta la siguiente correlación:

$$1 - \delta_{ij} = \left[2(T_{ci}T_{cj})^{1/2} / (T_{ci} + T_{cj}) \right]^{Z_{cij}}$$

donde:

$$Z_{cij} = (Z_{ci} + Z_{cj}) / 2$$

Z_{ci} y Z_{cj} son el factor de compresibilidad crítico de los dos componentes.

Consecuentemente la ecuación Peng – Robinson podría ser usada sin ningún parámetro ajustable. Desde entonces las leyes de mezclas requieren sólo el conocimiento de los parámetros críticos, P_c , V_c y T_c para cada componente.

2.12.- Medidas de índice de refracción (IR) en condiciones supercríticas.

La luz se propaga en línea recta a velocidad constante en un medio uniforme. Si cambia el medio, la velocidad cambiará también y la luz viajará en línea recta a lo largo de una nueva trayectoria. La desviación de un rayo de luz cuando pasa oblicuamente de un

medio a otro se conoce como refracción. El fundamento de la refracción se ilustra en la Figura 5, para el caso de una onda de luz que se propaga del aire al agua. El ángulo θ_i que se forma entre el haz incidente y la normal a la superficie se conoce como ángulo de incidencia. Al ángulo θ_r formado entre el haz refractado y la normal se le llama ángulo de refracción.

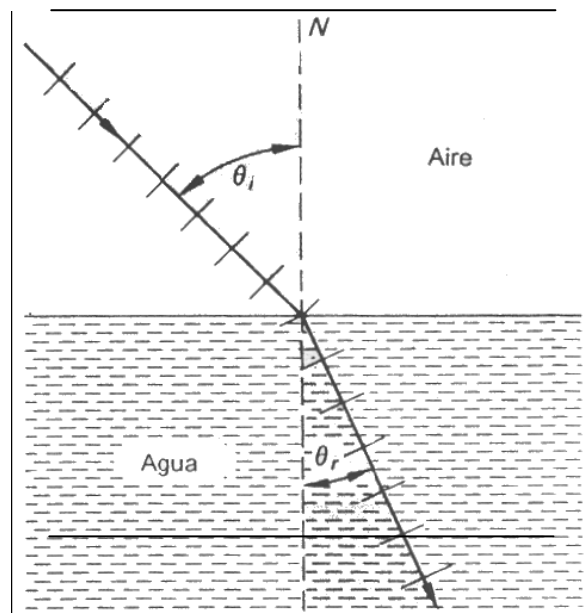


Figura 5: .Refracción de la luz entre dos medios.

La velocidad de la luz dentro de una sustancia material generalmente es menor que la velocidad en el espacio libre, donde es de 3×10^8 m/s. La relación de la velocidad de la luz C en el vacío, entre la velocidad V de la luz en un medio particular se llama índice de refracción n para ese material:

$$n = \frac{C}{V}$$

El índice de refracción es una cantidad adimensional y generalmente es mayor que la unidad.

La predicción del índice de refracción de mezclas binarias líquidas es esencial para la determinación de la composición de dicha mezcla. Las medidas de índice de refracción en combinación con la densidad, punto de ebullición, punto de fusión y otros datos analíticos, son también muy usados en las industrias para sustancias comunes las cuales incluyen aceites, parafinas, jarabes de azúcar, entre otros. Las reglas teóricas más ampliamente usadas para predecir la refracción de las mezclas binarias, se deben a la relación de Weiner^[14], como se muestra a continuación:

$$\frac{n_{12}^2 - n_1^2}{n_{12}^2 + 2n_1^2} = \phi_2 \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2}.$$

donde n_{12} es el índice de refracción de la mezcla binaria, n_1 el índice de refracción del solvente puro, n_2 el índice de refracción del CO_2 y ϕ_2 es la fracción volumen del CO_2 disuelto en el solvente.

El principal inconveniente de estas reglas de mezclado es su incapacidad para predecir los cambios en el volumen y la refracción durante la mezcla, ya que se basan únicamente en la aditividad del volumen.

Hoy en día, las medidas de índice de refracción son de gran interés en diversos campos de la química, bien sea para el análisis farmacéutico, de bebidas y comidas, así como también para el análisis de los asfaltenos y parafinas en diferentes crudos. La mayoría de los instrumentos que fueron usados para la determinación del índice de refracción (IR), se basaron en la exactitud de la determinación del ángulo crítico de la reflexión total interna. Sin embargo, dichas medidas fueron, en algunos casos

inalcanzables debido a la opacidad de la muestra o por la dificultad de la técnica^[23]. Por ello hoy en día se han realizado investigaciones acerca de dichas medidas, tomando en cuenta las propiedades intensivas de la materia, así como también la opacidad del sistema.

Desde hace varios años, diferentes sensores de fibra óptica (FOS, por sus siglas en inglés) han sido desarrolladas para medidas del índice de refracción en sistemas complejos. A pesar de que dichos dispositivos trabajaban con una gran exactitud, en la mayoría de los casos, su aplicabilidad para materiales de densidad óptica baja y viscosa era muy limitada. Muestras con una gran densidad como (petróleo, soluciones de asfaltenos, entre otros) o muy viscosos, tienden a adherirse en la superficie, conduciendo a una baja exactitud y una pobre reproducibilidad en los resultados^[23]. Debido a esto, muchos científicos e investigadores han construido e ingeniado un sensor de fibra óptica extrínseco, donde las medidas del índice de refracción son basadas en la intensidad de modulación en un amplio intervalo de configuración^[22]. El principal interés de este sistema es seguir los cambios en el índice de refracción de mezclas a altas presiones y temperaturas. Por ende, ellos demostraron que dicho aparato tiene todas las características requeridas para medir indirectamente la fase de transición de líquidos opacos, demostrando también la capacidad para detectar la floculación de asfaltenos y la precipitación de resinas en diferentes muestras de crudo.

Con este dispositivo, las variaciones del índice de refracción en función de la temperatura y la presión se pueden seguir con alta precisión y sensibilidad. Dicho aparato tiene la ventaja de trabajar bajo altas presiones y en sistemas opacos, además de poder realizar la calibración del montaje óptico en condiciones ambientales, ya que este se encuentra fuera de la celda donde se llevan a cabo los experimentos. Por otro lado, el dispositivo no se perturba por la agitación de la muestra y no está limitado por la cantidad de muestra como el método de la transmisión de luz o microscopía.

3.- Antecedentes.

Herbert M. Sebastian, James J. Simmick, Lin Ho – Mu y KwangChu Chao, reportaron en 1980^[21], los datos del equilibrio líquido – vapor para mezclas de CO₂ – tolueno por encima de 270°C y CO₂m-xileno para 310°C. Los intervalos de presión utilizados fueron entre (10 – 50) atm ^[21].

Los resultados experimentales para el sistema CO₂ – tolueno se muestran a continuación (Figura 6):

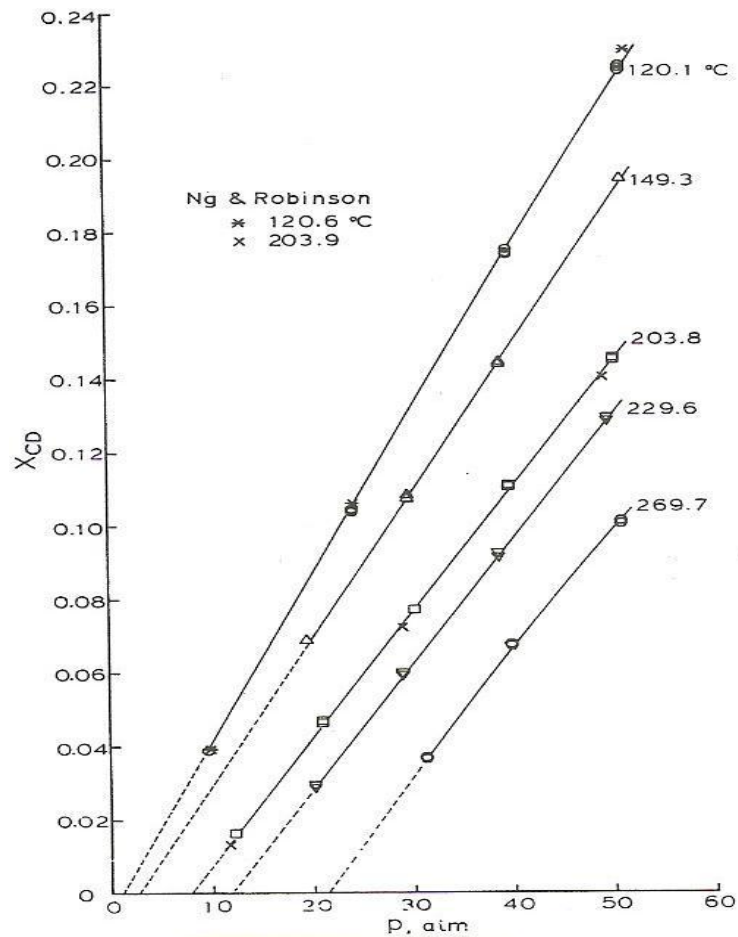


Figura 6: Solubilidad del CO₂ en tolueno líquido.

Los resultados experimentales para el sistema CO_2 – *m*-xileno se muestra a continuación (Figura 7):

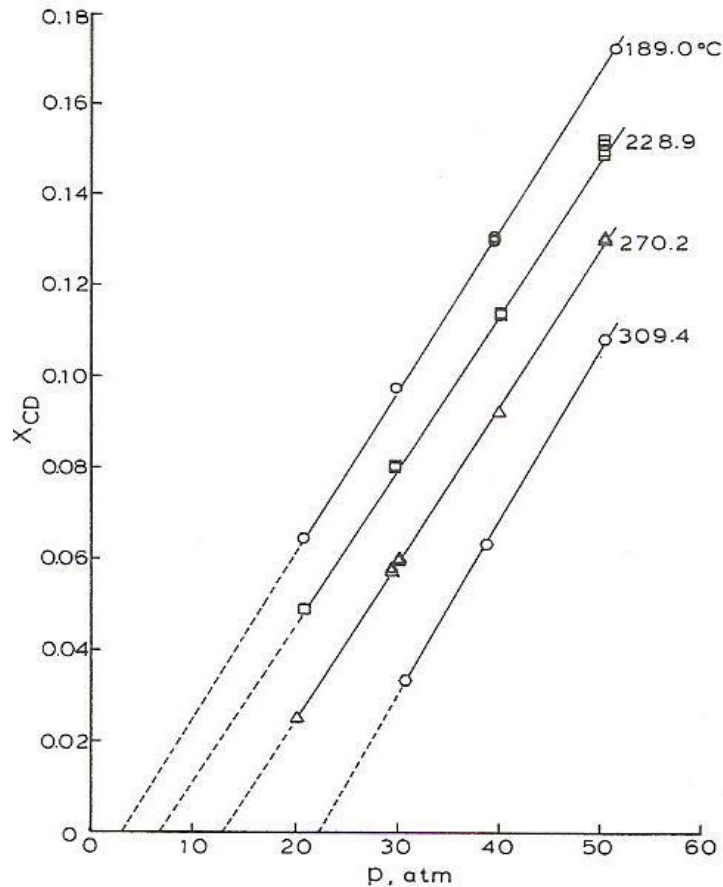


Figura 7: Solubilidad del CO_2 en *m*-xileno líquido.

La línea punteada que se muestra en las Figura 6 y Figura 7, en el lado de baja presión de cada isoterma, representa una extrapolación de los datos de la solubilidad experimental junto a la presión de vapor del tolueno en $X_{\text{DC}} = 0$. La diferencia entre estas curvas, aumenta con la presión y equivale a alrededor del 3% en la fracción mol de CO_2 a 50 atm., que es la presión más alta observada en este trabajo^[21].

Kim Choon – Ho, Vilmchand P. Y Donohue D. Mare, en 1986^[15], estudiaron el comportamiento de los equilibrios liquido – vapor de CO₂– benceno a temperaturas de 353,0K, 352,5K y 393,2K, CO₂ – tolueno a 353,4K, 373,2K y 393,2K y para el sistema binario de CO₂ – *p*-Xileno a temperaturas de 353,2K, 373,4K y 393,2K, en un aparato experimental construido por ellos mismos. Los datos que obtuvieron, los compararon con valores obtenidos por otros investigadores. Para todos los sistemas, los datos fueron tomados a una presión por encima de 6,5MPa. Los datos obtenidos para el sistema binario CO₂ – benceno se muestran en la Figura 8:

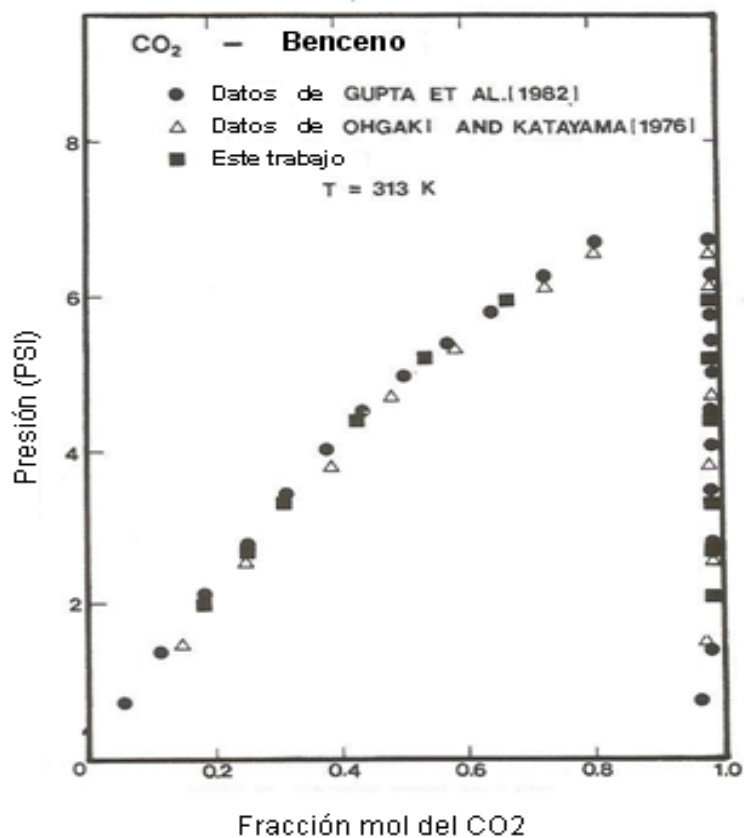


Figura 8: Sistema binario de CO₂ – Benceno comparado con otros trabajos.

Para los 3 sistemas binarios, ellos estudiaron la solubilidad del CO_2 . En la fase líquida decrece con el incremento de la temperatura y la solubilidad de los hidrocarburos aromáticos en la fase de vapor se incrementa con el incremento de la temperatura. Se obtuvo que la solubilidad del CO_2 en *p*-xileno es mayor que en tolueno y benceno, siendo menor para el benceno.

Chang Chiehming J., en 1992, estudiaron la solubilidad del CO_2 en tolueno, *n*-butanol y ciclohexano por medidas a alta presión por un método de densitómetro^[17]. Ellos encontraron que la solubilidad de dicho gas en los tres solventes, incrementa con el aumento de la presión a temperatura constante (Figura 9), siendo bastante alta a presiones moderadas, observando que las mezclas son completamente miscibles por encima del punto donde ocurre la licuefacción del CO_2 .

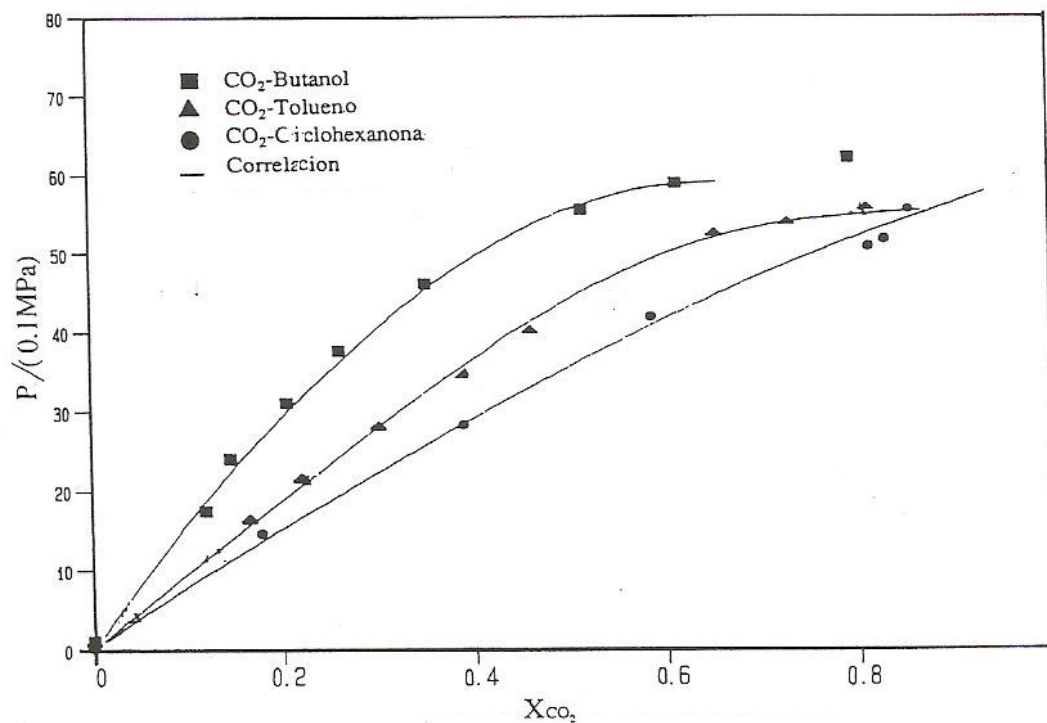


Figura 9: Diagrama de fase de la solubilidad de CO_2 en tolueno, *n*-butanol y ciclohexano a 298K.

Estos resultados experimentales están dentro del 15% de error, cuando fueron comparados con los resultados de otros investigadores. Ellos también correlacionaron dichos datos, con los obtenidos usando la ecuación de estado Peng – Robinson, con dos parámetros de interacción. Estos parámetros fueron determinados únicamente a partir de los datos del equilibrio líquido – vapor y los valores que se obtuvieron se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Parámetros de interacción para 3 mezclas binarias.

Sistema	Parámetros de interacción	
	k_{12}	δ_{12}
CO ₂ – Tolueno	0,120	0,000
CO ₂ – <i>n</i> – butanol	0,100	0,035
CO ₂ - Ciclohexanona	0,035	0,020

Chang llegó a la conclusión de que el CO₂ tiene una mayor solubilidad en la ciclohexanona, que en el tolueno y el *n* – butanol.

Maurer G. y Adrian T. en 1997, estudiaron la solubilidad del CO₂ en diferentes solventes orgánicos como acetona y ácido propanóico. Las medidas fueron hechas por un método analítico^[18]. Ellos determinaron la composición y la densidad de la fase líquida a una temperatura de 313K y 333K para el sistema CO₂ – acetona, y 298K, 313K y 333K para el sistema CO₂ – ácido propanóico, ambos a una presión mayor a la crítica del sistema binario. Estos resultados los compararon con los obtenidos por otros investigadores por la ecuación de estado Peng – Robinson, aplicando varias reglas de mezclas.

En la Figura 10, se muestran los datos del sistema binario CO₂ - acetona que ellos obtuvieron, con los datos disponibles por otros científicos, mostrando que los

nuevos resultados experimentales tienen una excelente coincidencia con los resultados de Katayama (1975) y Xu (1991). Para la temperatura preestablecida, la desviación encontrada fue del 0,3%. Sin embargo, comparándolo con los resultados de Day (1996) es menos satisfactorio.

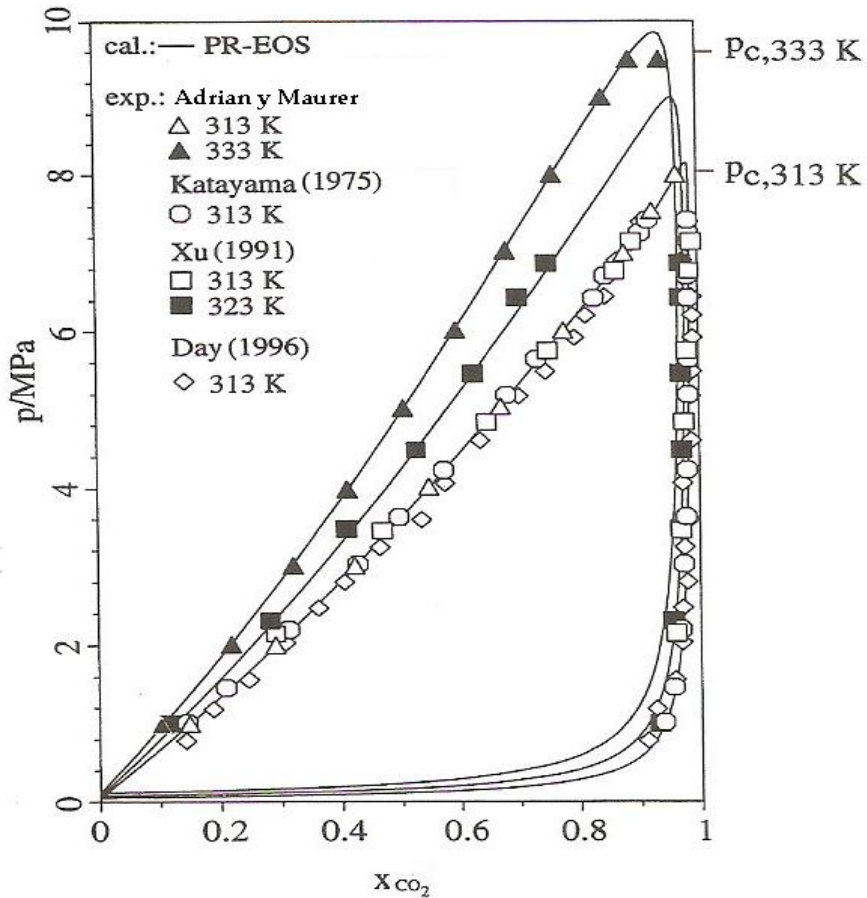


Figura 10: Sistema CO_2 – acetona a 313 K y 333 K comparado con otros resultados desde la ecuación de estado Peng – Robinson.

Una comparación con los nuevos resultados, para el sistema CO_2 – ácido propanóico y los datos de la literatura de Willson, 1988 (Figura 11) revela un máximo de desviación en la fase líquida de la fracción mol del CO_2 alrededor del 3%.

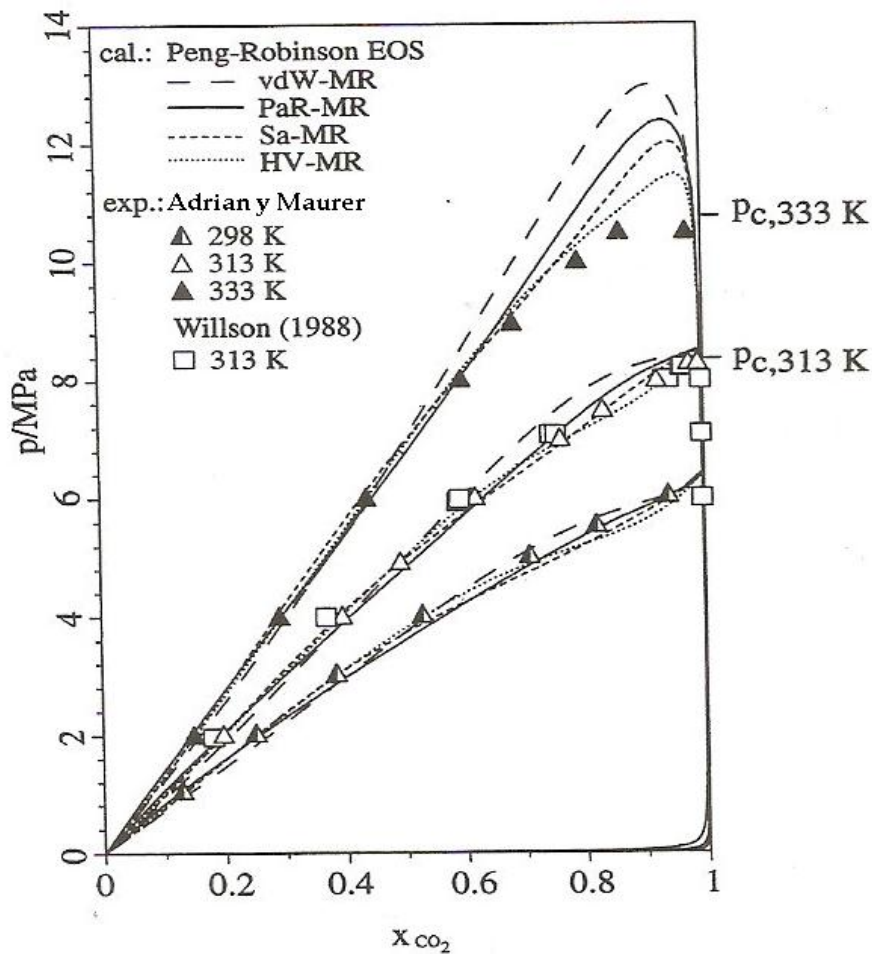


Figura 11: Sistema CO_2 – ácido propanóico a 313 K y 333 K comparado con otros resultados desde la ecuación de estado Peng – Robinson.

Las isotermas mostradas dan buenas concordancias con los datos de otros investigadores usando diferentes métodos.

KeWeizeWu y PoliakoffMartyn, en el 2000^[19], ellos estudiaron el comportamiento de fase para sistemas de CO_2 – tolueno, CO_2 – acetona y CO_2 – etanol, mediante un método sintético basado en un reflectómetro de fibra óptica. Durante el estudio ellos fijaron un amplio rango de concentración de CO_2 que va desde 0,2 hasta 0,9 fracción mol a diferentes temperaturas.

Los valores de k_{ij} y δ_{ij} para dichas mezclas binarias fueron obtenidos por la minimización del error del comportamiento de fase entre los datos experimentales y los valores calculados por la ecuación de estado de Peng – Robinson (Tabla 4).

Tabla 4: Parámetros de interacción en la simulación mediante la ecuación de estado Peng – Robinson, para los diferentes sistemas binarios.

Sistema	Parámetro de interacción	
	k_{12}	δ_{12}
CO ₂ – tolueno	0,060	0,076
CO ₂ – acetona	0,018	0,065
CO ₂ – etanol	0,048	0,079

Se puede observar en la Figura 12, que los datos obtenidos por KeWeizeWu y PoliakoffMartyn, muestran excelente resultados al ser comparados con los de otros investigadores, mostrando un porcentaje de error con menos del 1%.

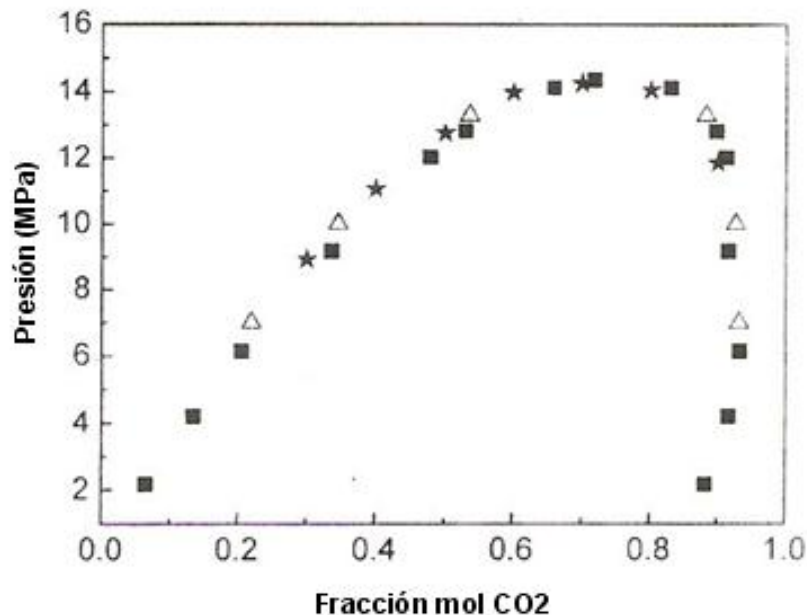


Figura 13: Resultados experimentales para el CO₂ – etanol a una temperatura de 372,0 K.

★ Datos del trabajo de Poliakoff, ■ y △ datos de otros trabajos.

Usando dos parámetros de interacción binaria, ellos concluyeron que la ecuación de estado Peng – Robinson predice el comportamiento de fase del CO₂ – tolueno y CO₂ – acetona con gran exactitud en un amplio intervalo de temperaturas. Sin embargo para la mezcla de CO₂ – etanol, la ecuación Peng – Robinson predice el comportamiento de fase en un bajo grado de exactitud. Esto se debe a que el etanol posee un factor acéntrico mucho mayor que el del CO₂ y también, porque el etanol puede formar puentes de hidrógeno con el CO₂. Los puentes de hidrógeno son ignorados en los cálculos de la ecuación de estado Peng – Robinson para el comportamiento del sistema CO₂ y etanol.

Nemati Lay E. y colaboradores, en el 2006, estudiaron la solubilidad del CO₂ en tolueno, benceno y n–hexano a 293,15 K, 298,15 K y 308,15 K a diferentes presiones. Los resultados también fueron correlacionados usando la ecuación de

estadoPeng – Robinson, con un parámetro de interacción binaria independiente de la temperatura^[20].

Tabla 5: Solubilidad experimental del CO₂ (X_i) en benceno, *n*-hexano y tolueno a tres diferentes temperaturas.

<i>P</i>	<i>T/K</i>			<i>P</i>	<i>T/K</i>		
MPa	293.15	298.15	308.15	MPa	293.15	298.15	308.15
<i>x</i> ₁ , CO ₂ + Benzene							
1.70	0.230	0.210	0.179	4.76	0.852	0.715	0.534
2.21	0.309	0.282	0.233	5.27	0.979	0.821	0.645
2.72	0.383	0.341	0.297	5.78		0.965	0.715
3.23	0.477	0.421	0.363	6.29			0.827
3.74	0.578	0.510	0.413	6.80			0.945
4.25	0.704	0.601	0.471	7.31			0.971
CO ₂ + <i>n</i> -Hexane							
1.70	0.250	0.238	0.217	4.76	0.882	0.775	0.594
2.21	0.329	0.301	0.280	5.27	0.945	0.855	0.711
2.72	0.421	0.373	0.332	5.78		0.963	0.795
3.23	0.503	0.454	0.401	6.29			0.887
3.74	0.586	0.543	0.475	6.80			0.915
4.25	0.711	0.619	0.529	7.31			0.971
CO ₂ + Toluene							
1.70	0.215	0.208	0.180	5.27	0.941	0.795	0.584
2.21	0.281	0.273	0.230	5.78			0.666
2.72	0.353	0.339	0.279	5.92		0.945	
3.23	0.439	0.418	0.335	6.29			0.768
3.74	0.519	0.472	0.411	6.80			0.884
4.25	0.625	0.578	0.457	7.31			0.955
4.76	0.765	0.671	0.535				

* Lay Nemati E., Taghikhani V., Ghotbi C. "Measurement and Correlation of CO₂ Solubility in the Systems of CO₂ + Toluene, CO₂- Benzene, and CO₂ + *n*- Hexane at Near – Critical and Supercritical Conditions". J. Chem. Eng. 2006. Vol 51. Página 2197 – 2200. Iran.

Ellos reportaron los valores de solubilidad del CO₂ en los diferentes sistemas binarios (Tabla 5). Como se puede observar la solubilidad del CO₂ en diferentes solventes orgánicos aumenta a medida que la presión del sistema aumenta, ellos también observaron que la solubilidad de dicho gas depende de la naturaleza del solvente y de la temperatura.

4.- Objetivos.

4.1.- Objetivo General

- Determinar el comportamiento de las solubilidades, para sistemas binarios que contengan dióxido de carbono (CO₂) y solventes puros, en un equipo que opera a altas presiones y temperaturas moderadas.

4.2.- Objetivos Específicos

- Ensamblar el sistema óptico para medidas de índice de refracción a alta presión.
- Estudiar el comportamiento termodinámico de sistemas binarios gas - líquidos en equilibrio.
- Construir isothermas $p - V$ para cada composición de los diferentes sistemas binarios.
- Simular la ecuación de estado Peng – Robinson mediante un software matemático, MATLAB.
- Correlacionar los datos obtenidos experimentalmente con los obtenidos por la ecuación Peng – Robinson con 2 parámetros de interacción.

5.- Metodología experimental

5.1.- Descripción del equipo

El diagrama de flujo del equipo donde se llevaron a cabo los experimentos, se muestra en la Figura 14:

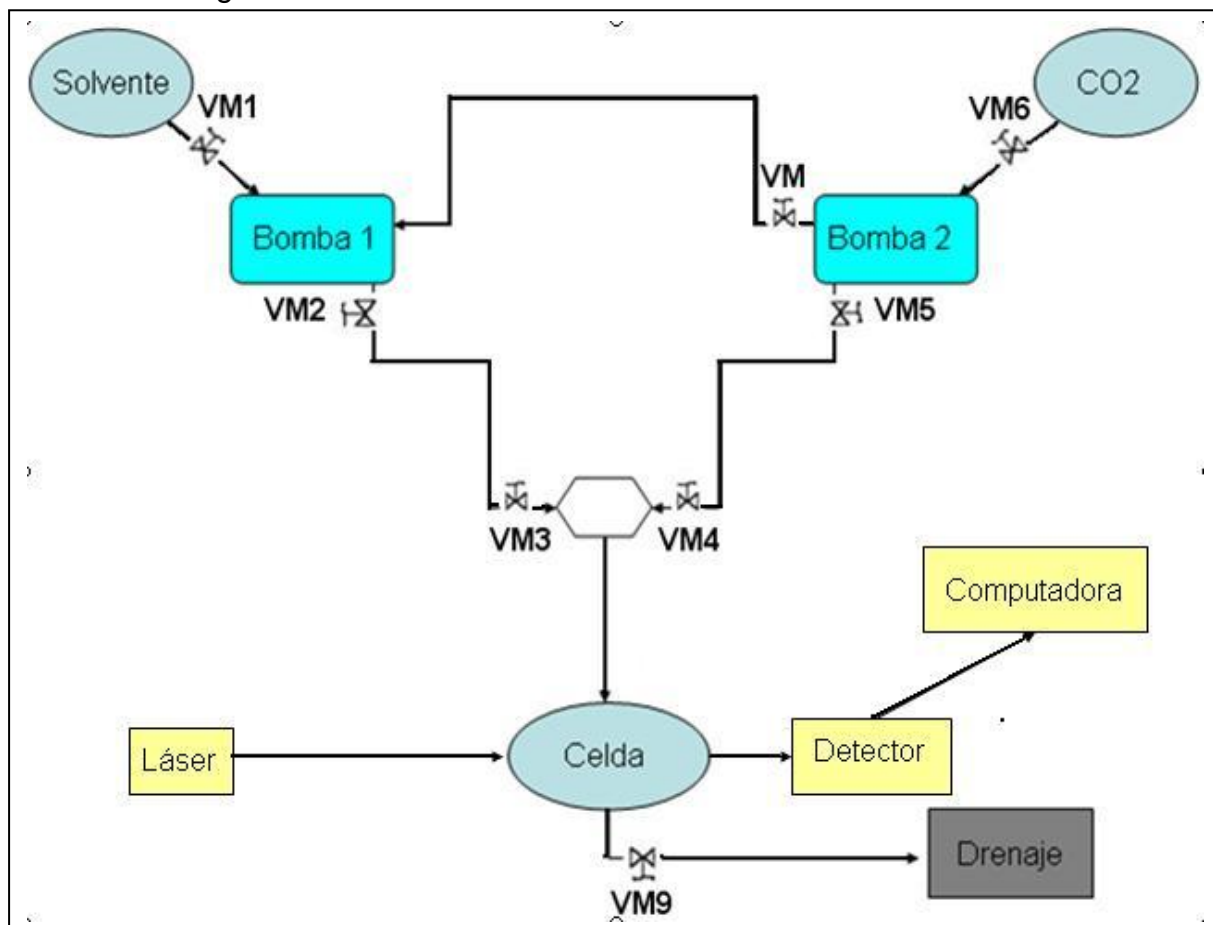


Figura 14: Diagrama de flujo del equipo.

El equipo con el que se llevó a cabo este proyecto se muestra en lasFigura 15 y Figura 16, con los detalles de su instalación:

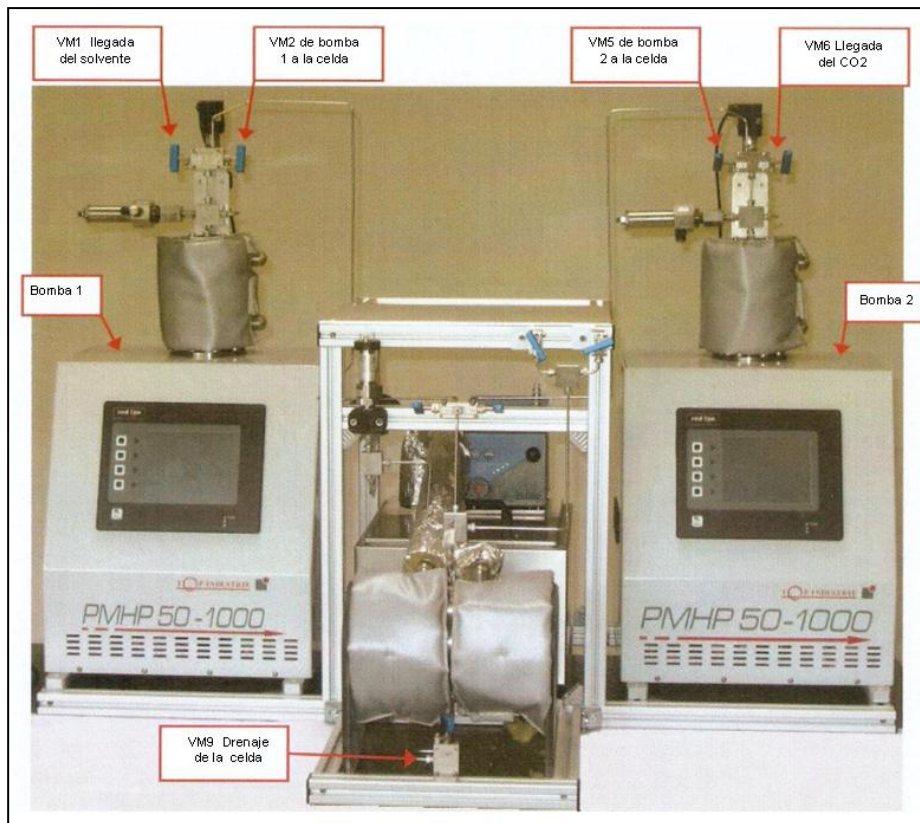


Figura 15: Bombas, celda, baño térmico y detalles de las válvulas.

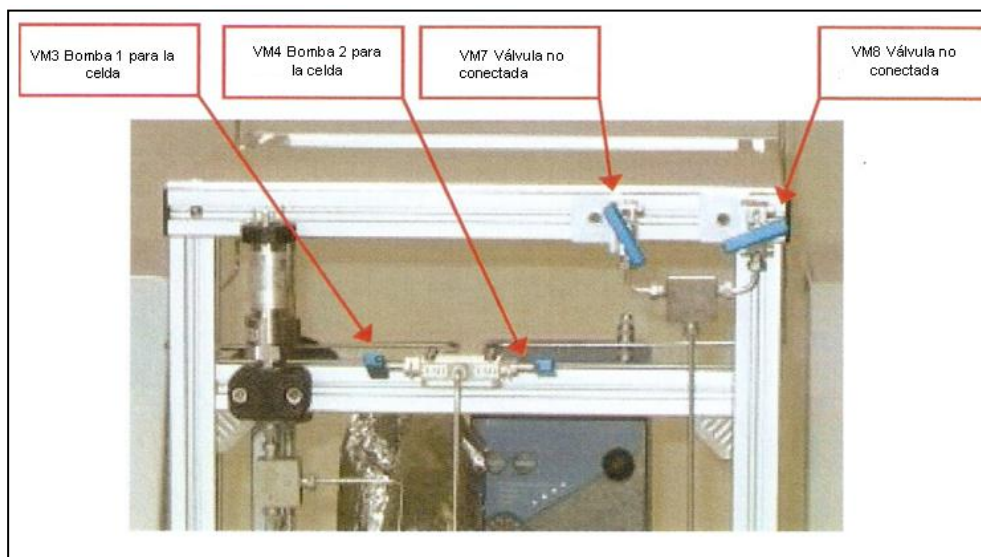


Figura 16: Detalles de las válvulas.

5.2.- Características de la celda óptica (Opticalcell p/n 2128 3000)

- Presión máxima de operación 1000 bar.
- Temperatura máxima de trabajo 150°C.
- Volumen interno de 65 ml.
- Diámetro interno de 40 mm.
- Altura de 50 mm.
- Dos (2) ventanas ópticas de zafiro de diámetro 25 mm.
- Sello de un anillo llamado Viton O' Ring.
- Conexiones de 1/8" de diámetro de alta presión (HP).
- Termopar PT100, para medir la temperatura en el interior de la celda.
- Camisa de calentamiento por líquidos.

5.3.- Características de las bombas (PMHP 50 – 1000 pumps P/N 2128 1000).

- Presión máxima de 1000 bar.
- Volumen de cada bomba de 50 ml.
- Una camisa externa para regular la temperatura de trabajo hasta 200°C.
- Sistema de control del flujo que opera desde 0,002 hasta 16,27 ml/minutos.
- Pantalla táctil que permite regular el flujo, el volumen de inyección, la presión, indica la presión, el volumen y el flujo de operación, indica la posición del pistón y permite visualizar las curvas de presión, flujo y posición del pistón.

5.4.- Características del baño térmico (POLYSTAT 72 +20/+200 °C 8,5L)

- Temperatura de operación +20/+200°C.
- Volumen de 8,5 litros.
- Potencia de 2100 W.

5.5.- Reactivos

- Etanol, grado analítico.
- Tolueno.
- Dióxido de carbono (CO₂).

5.6.- Sistemas binarios a estudiar

- Etanol – CO₂.
- Tolueno – CO₂.

Para cada uno de estos sistemas, se trabajó en un intervalo de concentraciones de 0,1 a 0,8 fracción mol de CO₂ y las medidas realizadas fueron hechas por duplicado a una temperatura de 313K.

5.7.- Medidas de índice de refracción

Se procedió a determinar la solubilidad del CO₂ de los sistemas binarios mediante un sistema óptico acoplado al equipo, donde se observaron los cambios de fases mediante la determinación de los índices de refracción para cada composición de las diferentes mezclas.

Para la determinación del índice de refracción del comportamiento de fase en sistemas binarios, que contienen solventes puros y CO₂, lo primero que se realizó fue el montaje del sistema óptico, que viene constituido por un láser, dos fibras ópticas, una lente focalizadora y un amplificador de la señal (Figura 17). Para dicho montaje se procedió inicialmente a buscar la posición del láser y de la lente, de manera tal de obtener el mayor valor de intensidad. Para ello, se ubicó el láser en una posición de 13

cm con respecto a la ventana de la celda óptica y luego, se procedió hacer un barrido con la lente para así obtener el valor máximo de intensidad, quedando éste a una distancia de la ventana de la celda, de 5 cm.

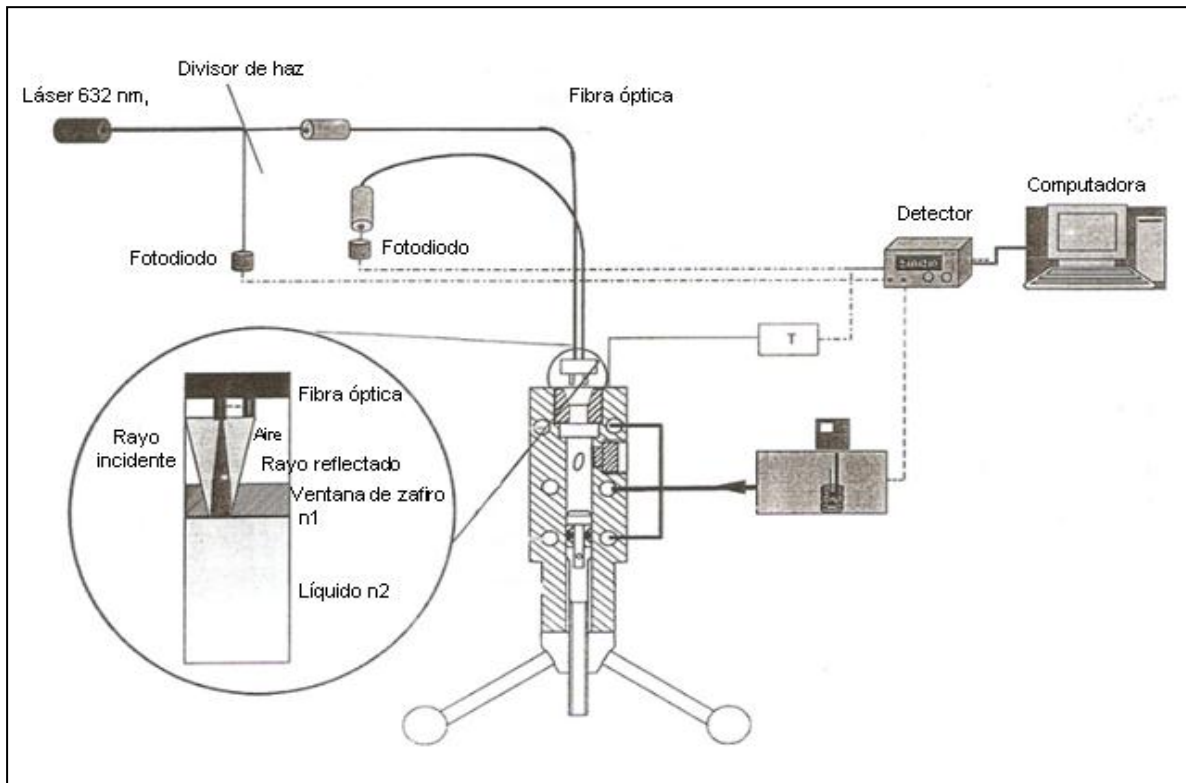


Figura 17: Diagrama esquematizado de la instalación experimental para medidas de intensidad.

5.7.1.- Características de la instalación experimental para medidas de intensidad

- Fuente de luz láser de He – Ne con longitud de onda de 632,8 nm. y potencia de 5 mW.
- Dos fibras ópticas de 1 mm. de diámetro y 1 m. de largo.

- Dos fotodetectores, uno para detectar la intensidad de referencia y el otro para compensar la variación de la señal de la fuente.

5.7.2.- Características del refractómetro Abbe NAR – 3T

- Intervalo de medición desde 1,30000 hasta 1,71000.
- Escala mínima de 0,0002.
- Exactitud de la medición de $\pm 0,001$.
- Termómetro digital con exactitud de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ y escala mínima de $0,1^{\circ}\text{C}$.
- Intervalo de temperatura de $(5 - 50)^{\circ}\text{C}$.
- Lámpara tungsteno para el iluminador de la muestra de 6V y 1,2^a
- Lámpara tungsteno para el iluminador del campo de escala de 8V y 0,15A.
- Fuente de poder AC 115V, 220V, 240V, 50/60Hz.
- Consumo de energía 10VA.

Se construyó una curva de calibración de I.R. – I, para la determinación de los índices de refracción de los diferentes sistemas binarios estudiados. Dicha curva se realizó midiendo los valores de índice de refracción e intensidad a temperatura ambiente, a diversos solventes tales como acetona, etilmetilcetona, etanol, agua y diversas mezclas de etanol – agua.

Mediante la regresión lineal que se obtuvo de dicha calibración, se transformaron los valores de intensidad obtenidos a partir del montaje óptico, por valores de índice de refracción.

5.8.- Construcción de las curvas de solubilidad del CO₂

Para el estudio de la solubilidad del CO₂ en cada uno de los sistemas binarios anteriormente nombrados y para cada composición del gas, se procedió al llenado de la bomba 1 con una cantidad exacta de cada uno de los solventes (etanol y tolueno) por separado, luego se inyectó mediante la válvula VM, la cantidad de CO₂ correspondiente para cada composición del sistema, tomando en cuenta el volumen del solvente que se encontraba en la bomba 1 y la densidad a la cual se encontraba dicho gas para una temperatura de 313K y una presión de 6 MPa.

Una vez que se obtuvo la fracción molar de CO₂ deseada, se continuó al estudio de la solubilidad de dicho gas en los diferentes solventes. Para ello se inyectó la mezcla hacia la celda óptica mediante las válvulas VM2 y VM3. Por medio de la pantalla táctil se llevó el sistema a condiciones supercríticas variando el volumen y se esperó que se alcanzara el equilibrio. Una vez que se logró dicha condición, se procedió a realizar gradualmente una despresurización, en la cual se hizo una pausa para cada variación de volumen, donde se esperó de igual forma, que el sistema alcanzara las condiciones de equilibrio para así tomar los valores de presión, volumen e intensidad, ésta última por el orden de $2\mu A$, la cual fue convertida en índice de refracción por medio la regresión lineal que se obtuvo de la curva de calibración, para la posterior realización de las gráficas I.R. – p y p – V para cada composición de la mezcla (Figura 18).

Se trabajó en un intervalo de presión bastante amplio, que iba de 1MPa a 25MPa, donde a altas presiones el sistema se encontraba en condiciones supercríticas y a medida que se aumentaba el volumen y por ende, disminuía la presión, se observaba un punto de inflexión en dicha isoterma, que no es más que la aparición de la primera burbuja de CO₂ es decir, la presión en la cual se rompe el estado supercrítico del sistema binario.

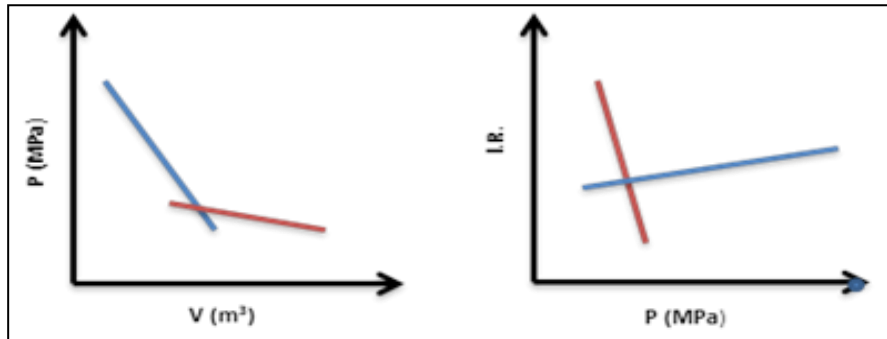


Figura 18: Determinación de la aparición de la primera burbuja de CO₂.

Una vez que se obtuvieron los puntos de inflexión para cada composición del sistema y por ambos métodos, se procedió a construir la isoterma de solubilidad del CO₂ para cada composición de la mezcla binaria, como se observa en la Figura 19.

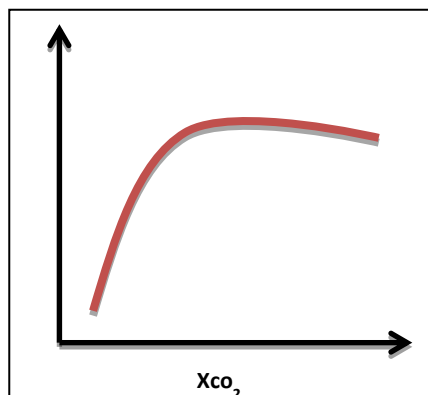


Figura 19: Isotherma de solubilidad del CO₂

Para la determinación de la solubilidad del CO₂ por medidas de índice de refracción, se procedió a determinar la composición de dicho gas en la fase líquida, mediante el empleo de la ecuación deWeiner para una mezcla binaria. Para ello, se tomaron los valores de índice de refracción de la mezcla para condicionesde presión, donde el sistema se encontraba supercrítico y se procedió a determinar la

fracción volumen del CO₂, que es directamente proporcional a la fracción molar de dicho gas.

5.9.- Correlación de los datos obtenidos experimentalmente con los obtenidos por la ecuación de estado de Peng – Robinson

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos supercríticos y de las mezclas de multicomponentes es esencial para el diseño apropiado de reacciones y procesos de separación. Muchas veces este estudio puede ser muy tedioso y abstracto, ya que involucra ecuaciones algebraicas no lineales. Dichas ecuaciones pueden ser simuladas por diferentes software matemáticos que represente datos y funciones, entre otras aplicaciones básicas. Debido a esto, se procedió a estudiar el comportamiento de la solubilidad del CO₂ en los diversos solventes puros mediante un software matemático, tomando en cuenta los parámetros fisicoquímicos que involucra la ecuación de estado Peng – Robinson. Estos datos fueron empleados para correlacionarlos con los obtenidos experimentalmente.

6.- Resultados y discusiones.

6.1.- Montaje óptico

Para llevar a cabo el estudio de la solubilidad del CO₂ en los diferentes solventes en condiciones supercríticas, por medidas de índice de refracción, lo primero que se realizó fue el montaje óptico, haciendo primeramente el barrido de la lente de dicho montaje, de manera de conseguir la posición donde el valor de la intensidad reflejada en el amplificador de señal, sea la máxima, tal y como se observa en la Figura 20.

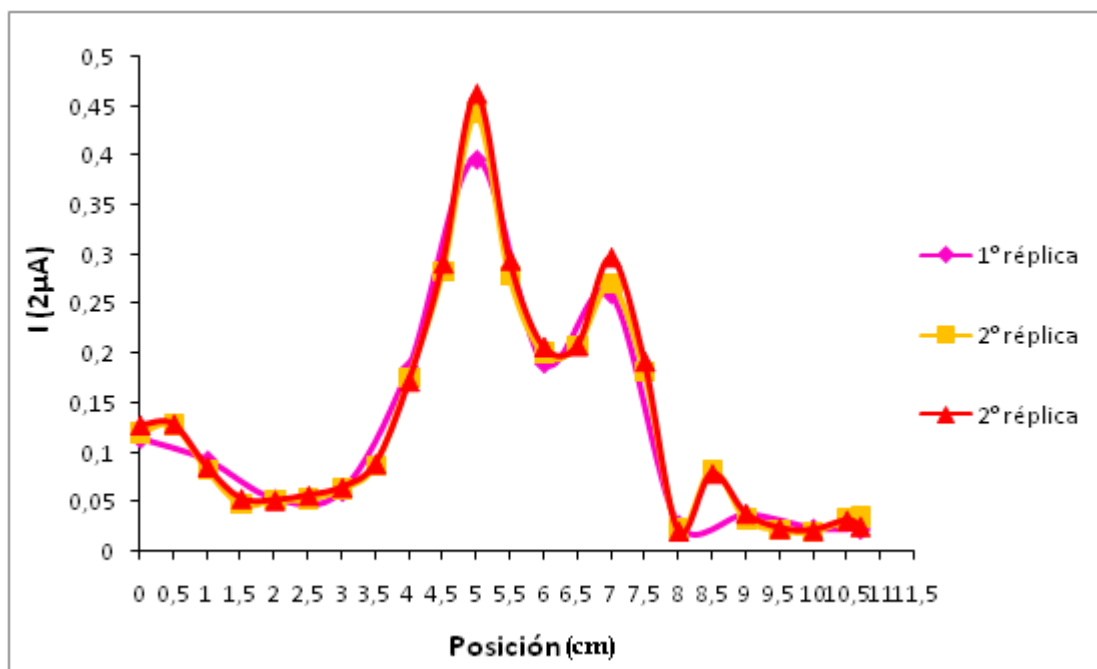


Figura 20: Barrido de la lente focalizadora para determinar su posición.

Se puede notar que el máximo de intensidad se tiene en una posición de 5 cm, que corresponde a la interfase de la ventana de la celda con la parte interna de la misma y el otro máximo corresponde a la interfase de la ventana de dicha celda, con la parte externa de la misma, como se puede observar en el diagrama de la

Figura 21.

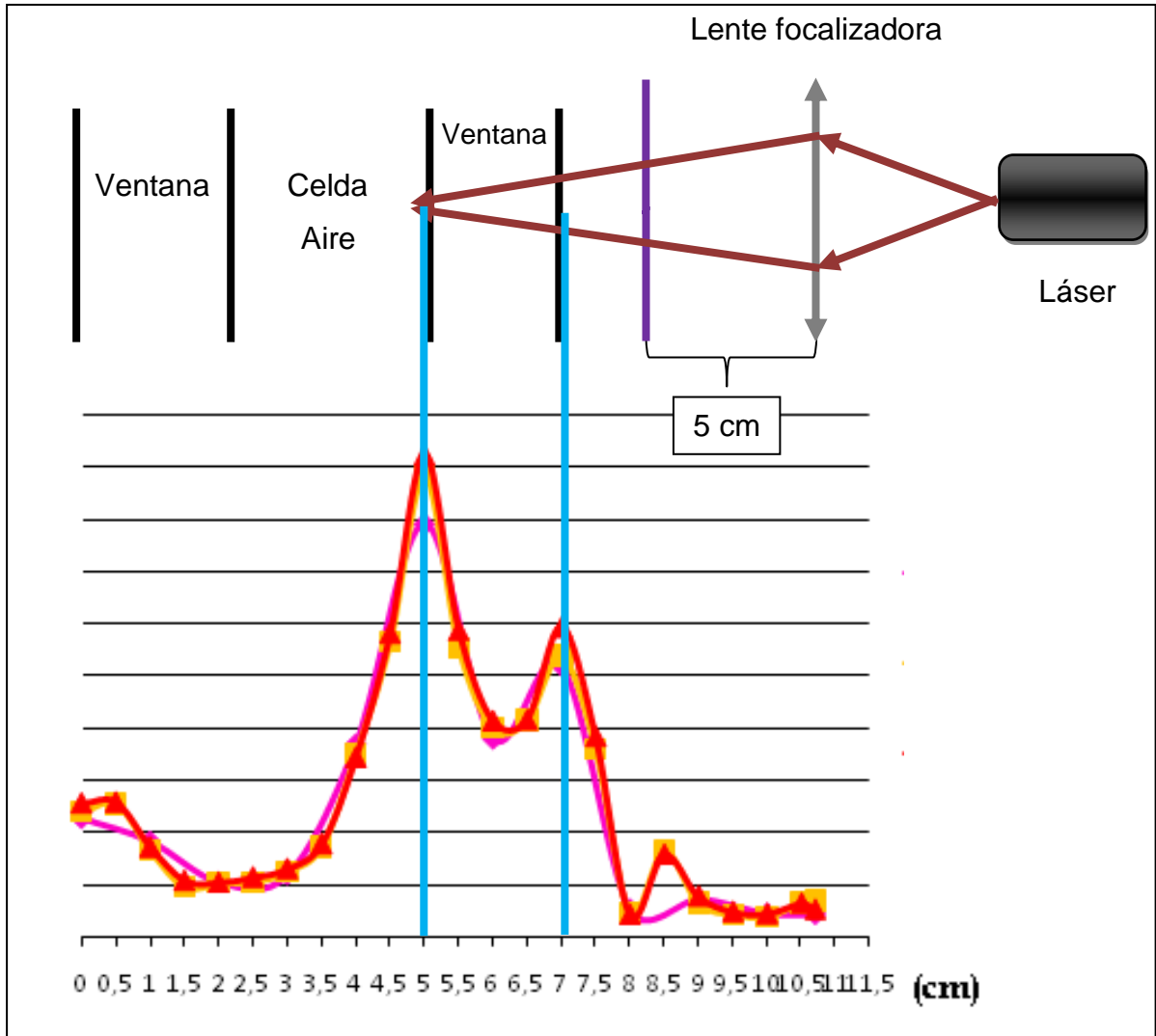


Figura 21: Diagrama experimental de la posición de la lente.

6.2.- Curva de calibración para la determinación del índice de refracción

Para la determinación del índice de refracción de las mezclas binarias estudiadas en este trabajo, se procedió realizar una curva de calibración de $I.R - I$, donde los datos y los compuestos que se usaron para su construcción, se muestran a continuación (Tabla 6).

Tabla 6: Datos para la curva de calibración del índice de refracción.

Compuesto	I.R	Intensidad (2 μ A)
Agua	1,3330000	0,440
Etanol – Agua ($X_{C_2H_5OH} = 0,1$)	1,3428100	0,439
Acetona	1,3576162	0,435
Etanol – Agua ($X_{C_2H_5OH} = 0,6$)	1,3631196	0,434
Etanol – Agua ($X_{C_2H_5OH} = 0,9$)	1,3616187	0,434
Etilmetilcetona	1,3778281	0,429

La Figura 22 muestra el gráfico del índice de refracción como función de la intensidad reflejada, para cada una de las muestras.

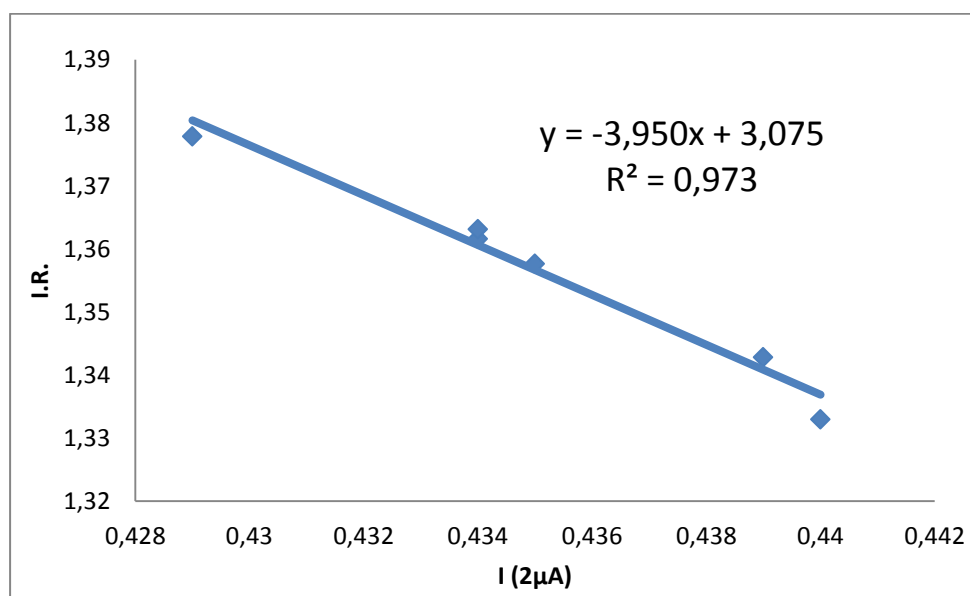


Figura 22: Curva de calibración del índice de refracción.

Una vez que se instaló el montaje óptico y se construyó la curva de calibración para determinar el índice de refracción de las diferentes mezclas binarias, se continuó con el estudio por separado del comportamiento del CO₂ a diferentes composiciones, en cada uno de los solventes puros.

6.3.- Solubilidad del CO₂ por cambios de presión debido a la variación de volumen

Ya que el comportamiento de fase de los sistemas binarios ha sido, durante mucho tiempo, de gran interés para diversas industrias, se construyeron isotermas de solubilidad del CO₂ para cada uno de los diferentes solventes puros, donde su comportamiento se detalla a continuación.

6.3.1.- Sistema binario etanol – CO₂

Se procedió con la determinación del punto de inflexión es decir, la aparición de la primera burbuja de CO₂ para cada una de las composiciones del sistema, mediante la construcción de isotermas p vs. V, como se muestra en la Figura 22 para una composición de 0,1 fracción mol de CO₂:

Estos puntos fueron determinados por duplicado para cada una de las composiciones de CO₂. Como se puede observar en la Figura 23, a medida que se aumentaba el volumen para la despresurización del sistema, manteniendo la temperatura constante, la variación de presión cuando se encontraba en estado supercrítico era significativa en comparación, de cuando se rompía dicho estado. Esto se debe, a que los gases son altamente compresibles bajo temperaturas y presiones dadas y cualquier variación del volumen del sistema hace que los cambios de presión no sean tan grandes, como es el caso de la línea roja. Por otro lado, cuando el CO₂ se encontraba completamente disuelto en el etanol es decir, que el sistema estaba en

estado supercrítico, las variaciones de volumen hacían que los cambios en la presión fueran significativos ya que bajo estas condiciones es bastante difícil de comprimir, aunque vale mencionar que estos poseen una pequeña compresibilidad en comparación con la de los sólidos.

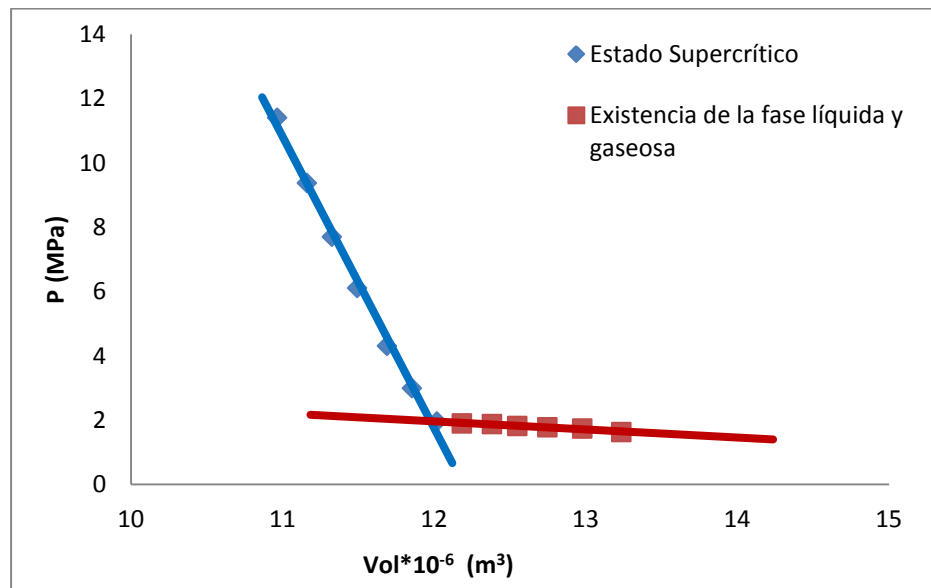


Figura 23: Determinación del punto de inflexión por gráfica p – V para $X_{CO_2}= 0,1$.

El punto en donde convergen ambas rectas de la Figura 23, es el punto en el cual aparece la primera burbuja de CO_2 , es decir el punto donde se rompe el estado supercrítico del sistema. Una vez hecho esto para cada una de las composiciones del sistema, se procedió a construir una isoterma de solubilidad del CO_2 en etanol (Figura 24)

Estos resultados muestran que a medida que aumentamos la composición del CO_2 en el sistema, aumenta con ella la presión a la cual se rompe el estado supercrítico, es decir el punto donde se rompe la solubilidad del sistema binario, como se puede evidenciar en la Figura 24.

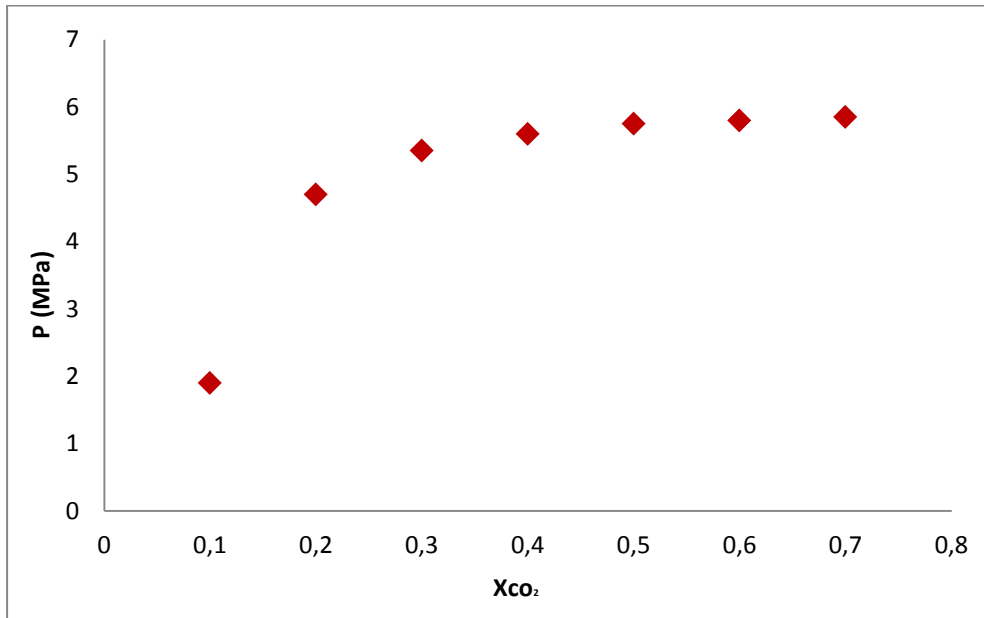


Figura 24: Resultados experimentales de la solubilidad del CO₂ en etanol a 313K.

Dicha isoterma muestra que nuestros resultados tienen una excelente concordancia con los datos obtenidos por otros investigadores usando diferentes métodos. Como se puede observar en la Figura 24, a medida que aumentamos la composición de CO₂ en el etanol, la concentración donde se rompe el estado supercrítico también aumenta.

6.3.2.- Sistema binario tolueno – CO₂.

De la misma manera, se procedió a determinar bajo las mismas condiciones de temperatura, la solubilidad del CO₂ en tolueno, mostrando el mismo comportamiento que el caso anterior, como se puede observar en la Figura 24.

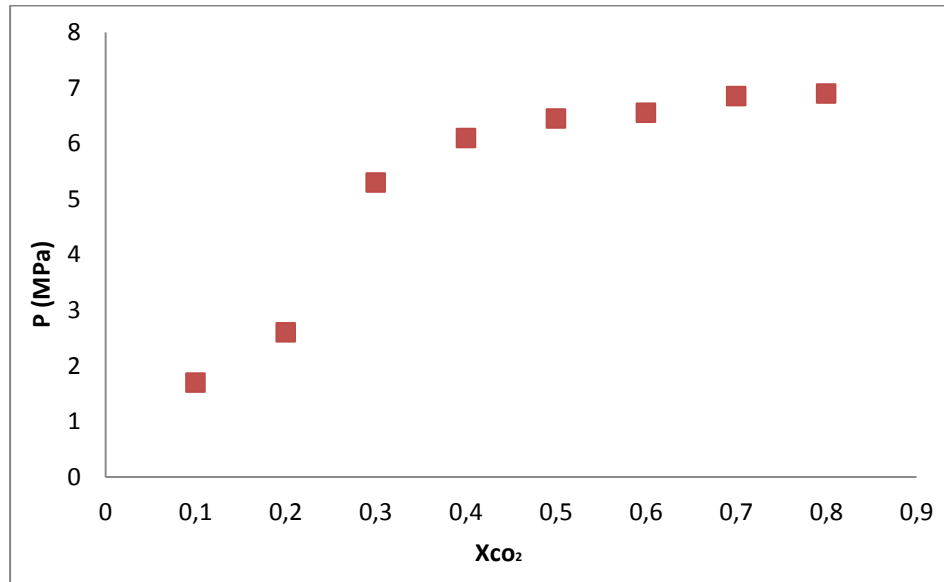


Figura 25: Resultados experimentales de la solubilidad del CO₂ en tolueno a 313K.

Se compararon los datos obtenidos en nuestro experimento, con los obtenidos por otros investigadores mostrando una gran concordancia con los de ellos, y la misma tendencia que el caso del sistema binario etanol – CO₂, esto se debe a que la solubilidad de dicho gas en los solventes orgánicos aumenta a medida que se aumenta la presión del sistema^[20].

6.4.- Solubilidad del CO₂ por medidas de índice de refracción.

También se estudió la solubilidad de la mezcla binaria por medidas de índice de refracción, mediante la determinación del volumen molar del CO₂ en la fase líquida, mediante el empleo de la relación de Weiner para una mezcla binaria, obteniéndose los siguientes resultados (Figura 26 y Figura 27).

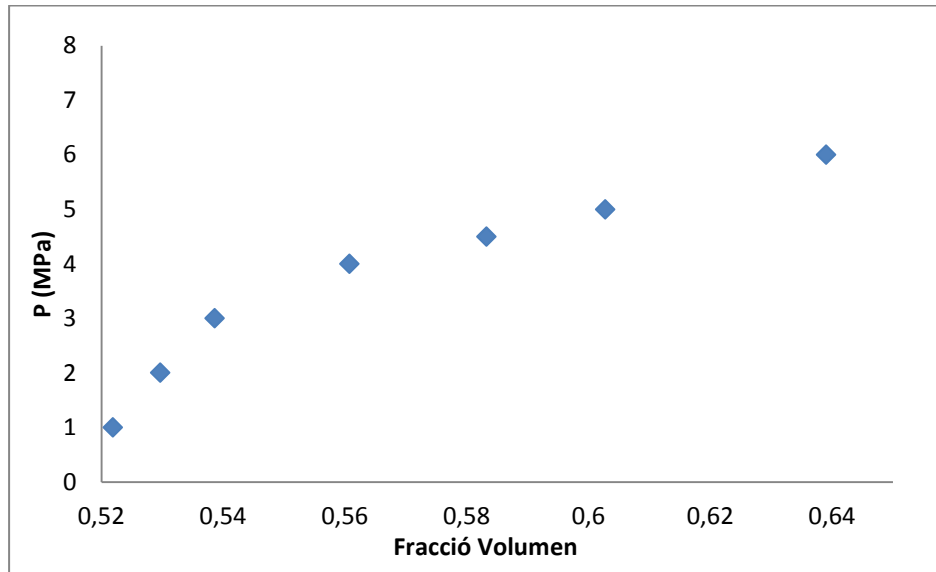


Figura 28: Resultados experimentales de la solubilidad del CO₂ en etanol, para una composición de 0,2 de dicho gas, por medidas de índice de refracción.

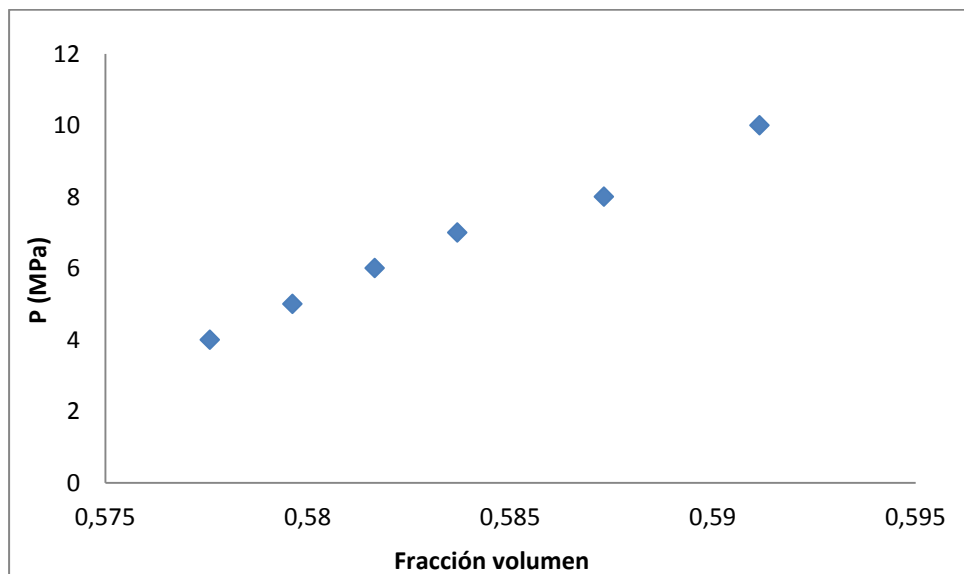


Figura 29: Resultados experimentales de la solubilidad del CO₂ en tolueno, para una composición de 0,2 de dicho gas, por medidas de índice de refracción.

Se puede observar en ambas figuras, que mientras aumentamos la presión en el sistema aumenta con ella la fracción volumen del CO₂ que se encuentra disuelto en los diferentes solventes. Vale acotar que dicha fracción es directamente proporcional a la fracción molar, manteniendo el denominador constante y viene representada por la siguiente ecuación:

$$\Phi = \frac{X_1 V_1}{\sum X_1 V_1}$$

donde V_1 es el volumen molar, X_1 es la fracción molar, ambos para el componente 1 y Φ es la fracción volumen de dicho componente. También se puede observar que el CO₂ es más soluble en el etanol que en el tolueno, debido a que el etanol puede formar puentes de hidrógeno con dicho gas, haciendo que este sea más soluble.

6.5.- Medidas de índice de refracción en los diferentes sistemas binarios

Una vez que se observó la solubilidad del CO₂ en los diferentes sistemas binarios, por ambos métodos, se procedió al estudiar el comportamiento del índice de refracción en las diferentes composiciones de las mezclas binarias en el punto en el cual se formaba la primera burbuja de CO₂, mostrando sus valores en la Tabla 7.

Tabla 7: Índice de refracción en el punto de aparición de la primera burbuja del gas en las diferentes composiciones para cada sistema binario.

X_{CO_2}	I.R. etanol – CO ₂	I.R. tolueno – CO ₂
0	1,35	1,49
0,1	0,93	1,37
0,2	1,12	1,37
0,3	1,04	1,35
0,4	1,02	1,43
0,5	1,06	1,41
0,6	1,09	1,38
0,7	1,08	1,43
0,8	-	1,48

Como se puede observar, para el caso de los sistemas binarios etanol – CO₂ y tolueno – CO₂, la variación del índice de refracción con respecto a la presión tiende a valores inferiores al índice de refracción de los solventes puros, y para el caso del etanol – CO₂ se encuentra por el orden de 1,00. Esto se debe, a que los puentes de hidrógeno formados por el etanol y el CO₂, juegan un papel importante en la reducción de los valores experimentales en los índices de refracción, de lo cual resulta una desviación negativa para dichas medidas^[14]. En la Figura 30 se puede observar mejor este comportamiento.

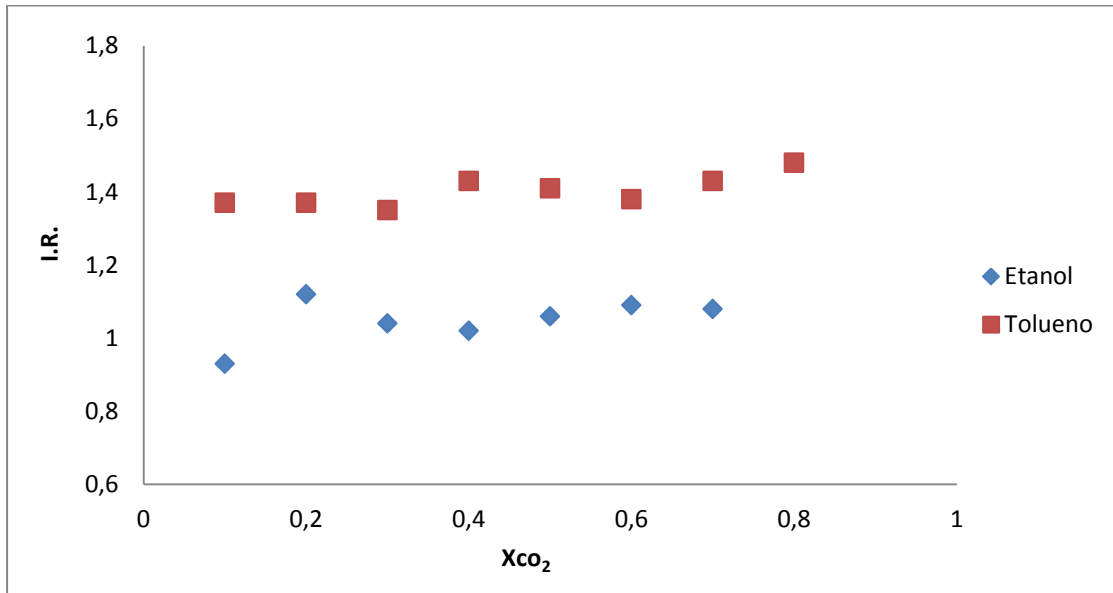


Figura 30: Índice de refracción para diferentes composiciones de los diferentes sistemas binarios.

6.6.- Correlación de datos mediante la ecuación de estado Peng – Robinson

En este trabajo, se usó la ecuación de estado de Peng – Robinson con dos parámetros de interacción para correlacionar los datos experimentales. La razón por la cual se seleccionó dicha ecuación, es porque sólo requiere una pequeña entrada de información (Temperatura crítica, presión crítica y el factor acéntrico) y pocos parámetros, como por ejemplo, el parámetro de interacción binaria, que son accesibles en la literatura. Los valores de dichos parámetros para el sistema etanol – CO_2 utilizados en este trabajo, se muestran en la siguiente tabla (Tabla 8).

Tabla 8: Parámetros de interacción en la simulación mediante la ecuación de estado Peng – Robinson para el sistema CO₂ – etanol.

Sistema	Parámetros de interacción binaria	
	k_{ij}	δ_{ij}
Etanol – CO ₂	0,048	0,079

Usando estos dos parámetros de interacción, la ecuación de estado de Peng – Robinson puede predecir el comportamiento de fase del sistema binario etanol – CO₂ para una temperatura de 313K, como se muestra en la Figura 31 y la Figura 32:

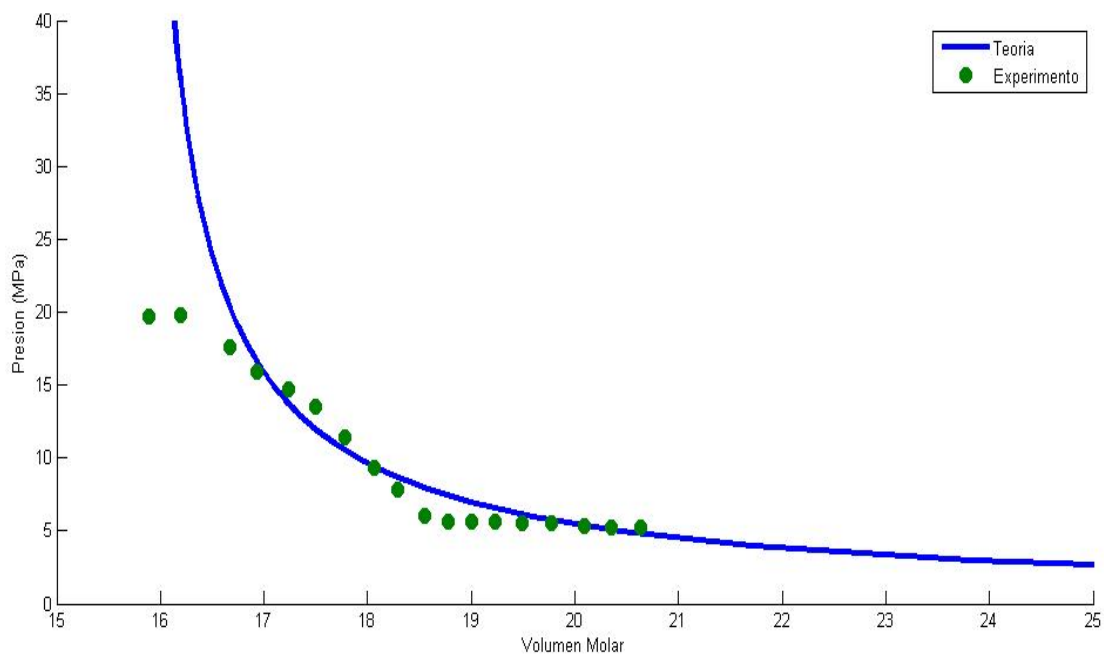


Figura 33: Resultados experimentales para el sistema binario etanol – CO₂ para una composición de 0,5 fracción mol de CO₂, correlacionados con los datos obtenidos mediante la ecuación de estado Peng – Robinson.

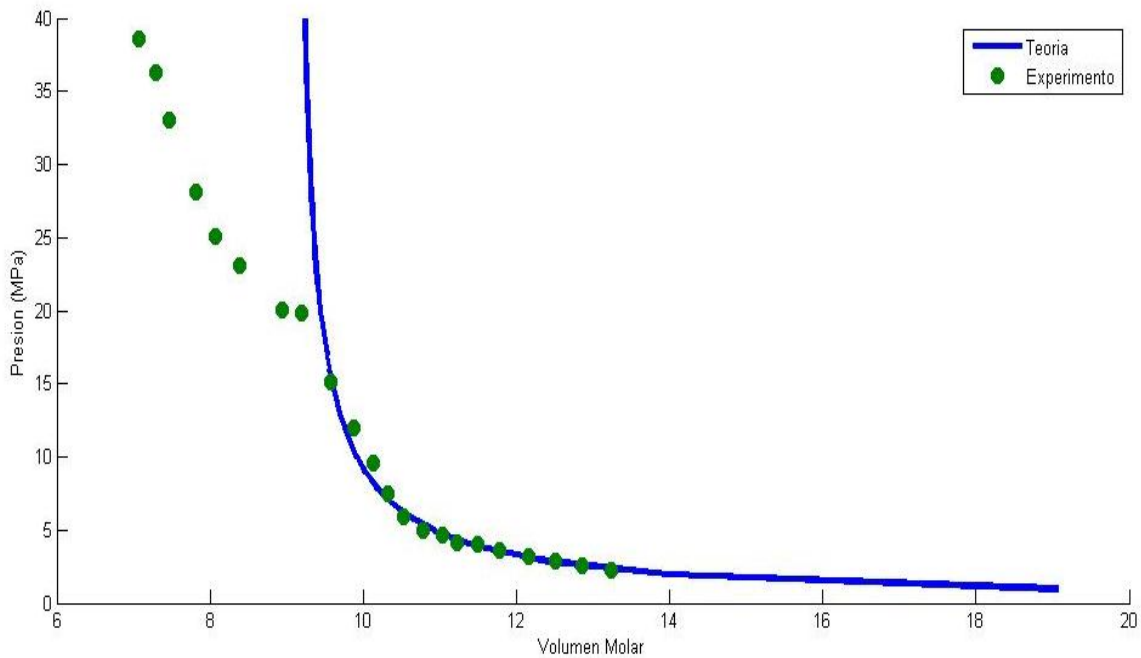


Figura 34: Resultados experimentales para el sistema binario etanol – CO₂ para una composición de 0,3 fracción mol de CO₂, correlacionados con los datos obtenidos mediante la ecuación de estado Peng – Robinson.

Los resultados que se obtuvieron a partir la ecuación de estado Peng – Robinson fueron correlacionados con los datos experimentales. Se observa una gran exactitud entre ambos conjuntos de datos en el punto donde ocurre el cambio de estado del sistema. La diferencia que se observa a presiones elevadas se le puede atribuir a varias razones, la primera es que el etanol posee un factor acéntrico mucho más elevado que el CO₂ y que, el etanol puede formar puentes de hidrógeno con dicho gas^[19].

Vale la pena resaltar, que los puentes de hidrógenos son ignorados en los cálculos con la ecuación de estado Peng – Robinson, por lo que debido a esto, se le puede atribuir la desviación que presentan los resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos mediante dicha ecuación, cuando se trabajaba con presiones por encima de 20 Mpa.

7.- Conclusiones.

- Se mostró que la solubilidad de un gas, en nuestro caso CO₂, en un solvente orgánico a elevadas presiones y temperaturas moderadas, puede ser obtenida mediante medidas de intensidad y medidas de índice de refracción en las diferentes mezclas binarias, demostrando la viabilidad del sensor extrínseco de fibra óptica para seguir los cambios de fase en sistemas que operan bajo altas presiones.
- Se encontró una posición del montaje óptico, donde se obtuvo el máximo de intensidad, de 13 cm para la posición del láser y 5 cm para la de la lente, ambos con respecto a la ventana de la celda.
- Se determinaron los valores de índice de refracción de las diferentes mezclas binarias, mediante la regresión lineal que se obtuvo a partir de la curva de calibración (I.R. vs. I), siendo ésta $y = - 3,950x + 3,075$.
- Se observó que a medida que aumentamos la concentración del CO₂ para ambos sistemas, aumenta con ella la presión a la cual se rompe el estado supercrítico, siendo estos puntos mayores en el tolueno que en el etanol.
- Para una misma composición de CO₂, se determinó por medidas de índice de refracción y mediante el uso de la relación de Weiner, que a medida que aumentamos la presión del sistema, aumenta también la fracción molar de CO₂ soluble en la fase líquida, siendo esta mayor en el sistema binario CO₂ – etanol.
- El índice de refracción con respecto a la presión, en el punto donde se rompe el estado supercrítico de los sistemas, tiende a valores inferiores a los del índice de refracción de los solventes puros.

- El uso de la ecuación de estado Peng – Robinson, sirvió para correlacionar los datos experimentales de manera más sencilla.
- Los resultados experimentales arrojaron gran exactitud con los obtenidos mediante la ecuación de estado Peng – Robinson, observando una pequeña desviación en valores de presiones elevadas.

8.- Recomendaciones.

- Determinar experimental los parámetros de interacción binaria de diversos sistemas, ya que para la mayoría de estas no se encuentran tabuladas en la bibliografía.
- Estudiar mediante el uso de otras ecuaciones de estados el comportamiento de diferentes sistemas binarios, en condiciones de presión elevada.
- Estudiar la solubilidad de CO₂ mediante la variación de temperatura del sistema, para una misma composición de dicho gas.

9.- Referencias Bibliográficas.

1. – Levine Ira N., “Fisicoquímica “. Quinta Edición, Vol 1, McGraw – Hill Interamerica de España, S.A.U. 2004. Madrid – España.
2. – Atkins P. W., “Fisicoquímica”. Segunda Edición. Fondo Educativo Interamericano, S.A. de C.V. 1985. D.F. – México.
3. – Dickerson, Gray. “Principios de Química”. Tercera Edición. Editorial Reverté S.A. 1988. Barcelona – España.
4. – Robinson B. Donald, Peng Ding – Yu. “A New Two – Constant Equation of State”. 1976 Ing. Eng. Chem. Fundam. Vol. 15, N°. 1, París – Versailles, páginas 59 – 64.
5. – Hirata Mitsuho, KunioNagahama. “Generalized Interaction Parameters for the Peng – Robinson Equation of State: Carbon Dioxide – *n*-Paraffin Binary Systems”. 1981. Fluid Phase Equilibria. Vol. 7. Amsterdam, páginas 219 – 231.
6. – Ho – Mu Lin. “Peng – Robinson Equation of State for Vapor – Liquid Equilibrium Calculations for Carbon Dioxide + Hydrocarbon Mixtures”. 1984. Fluid Phase Equilibria. Vol. 16. Amsterdam, páginas 151 – 169.
7. – Gao G., Daridon J.L., Saint – Guirons H, Xanz P., Montel F. “A Simple Correlation to Evaluate Binary Interaction Parameters of the Peng – Robinson Equation of State: Binary Light Hydrocarbon Systems”. 1992. Fluid Phase Equilibria. Vol. 74. Amsterdam, páginas 85 – 93.

8. – Anales de la Real Sociedad Española de Química. “Procesos con Fluidos Supercríticos” Segunda Época Octubre – Diciembre. 2003.
9. – SainiRiju, Goodwin Bernard M. “A Modified Peng – Robinson Equation of State”. 1989. Fluid Phase Equilibria. Vol. 47. Amsterdam, páginas 189 – 237.
10. – Meskel – Lesavre M., Richon D., Renon H. “Bubble Pressures and Saturated Liquid Molar Volumes of Trichlorofluoromethane – Chlorodifluorometane Mixtures. Representation of Refrigerant – Mixtures Vapor Liquid Equilibrium Data by a Modified form of the Peng – Robinson Equation of State”. 1982. Fluid Phase Equilibria. Vol. 8. Amsterdam, páginas 37 – 53.
11. – Jaubert Jean – Noël, Matulet Fabrice. “VLE Predictions with the Peng – Robinson Equation of State and Temperature Dependent δ_{ij} Calculated Through a Group Contribution Method”. 2004. Fluid Phase Equilibria. Vol. 224. Francia, páginas 285 – 304.
12. – Lin Hong, Duan Yuan – Yuan. “Empirical Correction to the Peng – Robinson Equation of State for the Saturated Region”. 2005. Fluid Phase Equilibria. Vol. 233, Beijing – China, páginas 194 – 203.
13. – Solimado R., Rogalski M., Neau E., Péneloux A. “Modelling of the Phase Behaviour of Mixtures in the Critical Region Using the Augmented Peng – Robinson Equation of State”. 1993. Fluid Phase Equilibria. Vol. 8. Amsterdam, páginas 369 – 377.
14. – Mehra Rita. “Application of refractive index mixing rules in binary systems of hexadecane with n – alkanols at different temperatures” Abril 2003. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. SCI). Vol 115. Nº 2. Páginas 147 – 154. India.

15. – Kim Choon – Ho, Vimalchand P., Donohue Mare D. “Vapor – Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Benzene, Toluene and *p* – Xilene”. 1986. Fluid Phase Equilibria. Vol. 31. Amsterdam, páginas 299 – 311.
16. – Velasco Reinaldo, Villada Héctor S. “Modelado de los fluidos supercríticos”. Marzo 2006. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Vol 4. N° 1. Cauca, Colombia.
17. – Chang Chiehming J. “The Solubility of Carbon Dioxide in Organic Solvents at Elevated Pressures” Fluid Phase Equilibria. 1992. Vol 74. Páginas 235 – 242. Amsterdam.
18. – Adrian T., Maurer G. “Solubility of Carbon Dioxide in Acetona and Propionic Acid at Temperatures between 298 K and 333 K”. J. Chem. Eng. 1997. Vol 42. Páginas 668 – 672. Alemania.
19. – Wu Weize, Ke Jie, Poliakoff. “Phase Boundaries of CO₂ + Toluene, CO₂ + Acetone and CO₂ + Ethanol at High Temperatures and High Pressures”. 2000. Journal Chemical and Engineering Data. Vol. 31. Nottingham – U.K, páginas 1398 – 1403.
20. – Lay Nemati E., Taghikhani V., Ghotbi C. “Measurement and Correlation of CO₂ Solubility in the Systems of CO₂ + Toluene, CO₂- Benzene, and CO₂ + *n* – Hexane at Near – Critical and Supercritical Conditions”. J. Chem. Eng. 2006. Vol 51. Página 2197 – 2200. Iran.
21. – Sebastian Herbert M., Simmick James J., Lin Ho – Mu, y Chao Kawang – Chu. “Gas – Liquid Equilibrium in Mixtures of Carbon Dioxide + Toluene and Carbon Dioxide + *m* – Xylene”. 1980. Journal Chemical and Engineering Data. Vol. 25. Indiana, páginas 246 – 248.

22. – Rizzo A., Carrier H., Castillo J., Acevedo S., y Pauly J. “A New Experimental Setup for the Liquid – Solid Phase Transition Determination in Crude Oils Under High Pressure Condition” 2007. Elsevier. Vol. 86. Venezuela y France, páginas 1758 – 1764.

23. – Castillo Jimmy, Canelón Carlos, Acevedo Sócrates, CarrierHervé y Daridón Jean – Luc. “Optical Fiber Extrinsic Refractometer to Measure RI of Samples in High Pressure and Temperature Systems: Application to Wax and Asphaltene Precipitation Measurements” 2006. Elsevier. Vol. 85. Venezuela y France, páginas 2220 – 2228.