

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Departamento de Ingeniería Química y Textil.



**ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DEL
KEROGENO DE PIZARRAS BITUMINOSAS
DE PUERTOLLANO (CIUDAD REAL) EN
DISTINTOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.**

M^a DEL CARMEN TORRENTE HERNÁNDEZ.

SALAMANCA, JULIO 2008

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Departamento de Ingeniería Química y Textil.



Memoria elaborada para optar al grado de doctor
en Ingeniería Química por la Universidad de
Salamanca.

M^a DEL CARMEN TORRENTE HERNÁNDEZ.

SALAMANCA, JULIO 2008

Dr. D. Miguel Angel Galán Serrano, catedrático de la Universidad de Salamanca.

Informa:

Que la memoria titulada “Estudio de la solubilidad del kerogeno de pizarras bituminosas de Puertollano (Ciudad Real) en distintos fluidos supercríticos” para optar al grado de doctor en Ingeniería Química, programa de doctorado “Ingeniería Química y del medio ambiente”, ha sido realizado bajo mi dirección en el departamento de Ingeniería Química y Textil de la Universidad de Salamanca.

Considerando que constituye el trabajo de tesis, autorizo su presentación ante la comisión de 3^{er} ciclo de la Universidad de Salamanca.

Salamanca a de julio de 2008

D. Miguel Angel Galán Serrano

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento al director de este trabajo, profesor Dr. D. Miguel Angel Galán Serrano por su dedicación, supervisión y apoyo; pero sobre todo por lo mucho que me ha enseñado.

A la empresa ENCASUR, en especial a D. Miguel Angel Colomo Gómez, por su amabilidad al suministrarnos las pizarras, sin lo cual no hubiera sido posible realizar este trabajo.

A todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química y Textil, profesores y personal auxiliar por el cordial trato dispensado hacia mí; y en especial a Julián y Manolo.

A mis compañeros de laboratorio, los de ahora y los que ya no están, que han sido capaces de crear un ambiente de trabajo y espíritu de compañerismo insuperable, y en especial a M^a Luisa García-Hourcade con la que realicé parte de este trabajo.

A mis hijos Miguel y Carmen que si bien han hecho que este trabajo se atrase un poco han conseguido que yo avance en la vida. También a la abuela Mari y a la tía Nuria por todas las veces que han cuidado de ellos mientras trabajaba.

A mis padres, que aunque ya no están, sembraron la semilla de la perseverancia.

A mi marido, hermanos y amigos que me han apoyado tanto en los momentos buenos como en los malos.

Y a todas aquellas personas, que de forma directa o indirecta han hecho posible la realización de este trabajo.

A mis padres

ÍNDICE

Índice	XIII
Índice de Figuras	XIX
Índice de Tablas	XXIX
Nomenclatura	XXXIX
I. Introducción	1
1.1. Pizarras bituminosas.	7
1.2. Pirólisis.	16
1.3. Extracción supercrítica.	19
1.4. Antecedentes al estudio de la extracción supercrítica.	23
1.4.1. Estudio del equilibrio de fases y de la solubilidad en fluidos supercríticos.	25
1.4.2. Uso de los fluidos supercríticos en la industria petroquímica.	29
1.4.2.1. Desasfaltado del petróleo pesado.	29
1.4.2.2. Extracción Supercrítica del Carbón (Licuefacción).	30
1.4.2.3. Extracción de arenas y pizarras bituminosas.	32
II. Objetivos	35
III. Fundamento teórico	41
3.1. Termodinámica del equilibrio de fases.	43
3.1.1. Diagramas de fases.	44
3.1.2. Determinación experimental de los equilibrios de fases.	49
3.1.2.1. Métodos analíticos.	50
3.1.2.2. Métodos sintéticos.	53
3.1.3. Cálculo teórico del equilibrio entre fases.	55

3.2. Ecuaciones de estado.	61
3.2.1. Ecuación de estado de Virial.	62
3.2.2. EoS cúbicas y cuadráticas.	63
3.2.2.1. Ecuaciones que modifican el término de atracción.	65
3.2.2.2. Ecuaciones que modifican el término de repulsión.	70
3.2.2.3. Ecuaciones que modifican tanto el término de atracción como el término de repulsión.	71
3.2.3. EoS no analíticas.	72
3.2.3.1. Modelos empíricos.	72
3.2.3.2. Modelos semi-empíricos.	74
3.2.3.3. Modelos teóricos.	78
3.2.4. Discusión sobre EoS.	79
3.3. Reglas de mezclas.	82
3.3.1. Regla de mezclas de van der Waals.	83
3.3.1.1. Modificaciones de la regla de mezclas de van der Waals.	84
3.3.2. Regla de mezclas según los modelos de energía libre de exceso.	85
3.3.2.1. Modelos de energía libre de exceso a presión infinita.	89
3.3.2.2. Modelos de energía libre de exceso a presión baja o cero.	91
3.4. Métodos de contribución de grupos.	95
3.4.1. Modelo UNIFAC.	96

3.5- Estudio de solubilidad.	101
3.5.1 Cálculo de la solubilidad utilizando EoS y reglas de mezclas.	101
3.5.2. Modelo de solubilidad de Chrastil.	105
IV. Materiales y Métodos	115
4.1. Productos Químicos.	117
4.1.1. Metanol.	117
4.1.1.1. Características generales.	117
4.1.1.2. Propiedades Físico-Químicas.	118
4.1.2. Tolueno.	121
4.1.2.1. Características generales.	121
4.1.2.2. Propiedades Físico-Químicas.	121
4.2. Equipos utilizados.	124
4.2.1. Reactor.	124
4.2.2. Balanza analítica.	128
4.2.3. Espectrofotómetro.	128
4.2.4. Cromatógrafo de Gases.	128
4.3. Métodos analíticos.	129
4.3.1. Análisis espectrofotométrico.	129
4.3.2. Análisis cromatográfico.	130
4.3.2.1. Análisis cualitativo.	130
4.3.2.2. Análisis cuantitativo.	131
4.4. Procedimiento Experimental.	132

V. Resultados Experimentales	135
5.1. Caracterización de las pizarras.	137
5.1.1. Determinación de las Fracciones de Humedad, Kerogeno y Gas.	138
5.1.1.1. Humedad.	138
5.1.1.2. Gas ocluido.	139
5.1.1.3. Kerogeno.	140
5.1.2. Análisis Elemental.	141
5.1.3. Cantidad del bitumen inicial.	144
5.2. Preparación de las muestras.	145
5.3. Estudios previos.	146
5.4. Análisis de las Muestras: Cromatografía.	151
5.4.1. Análisis Cualitativo.	151
5.4.2. Análisis Cuantitativo.	156
5.4.2.1. Caracterización del bitumen extraído con tolueno.	157
5.4.2.2. Caracterización del bitumen extraído con metanol.	160
5.4.2.3. Caracterización del bitumen extraído con mezclas metanol-tolueno al 20% en moles de metanol.	163
5.4.2.4. Caracterización del bitumen extraído con mezclas metanol-tolueno al 40% en moles de metanol.	166
5.4.2.5. Caracterización del bitumen extraído con mezclas metanol-tolueno al 60% en moles de metanol.	168
5.4.2.6. Caracterización del bitumen extraído con mezclas metanol-tolueno al 80% en moles de metanol.	170

5.5 Análisis de las Muestras: Espectrofotometría.	174
5.5.1. Extracción con Tolueno.	174
5.5.2. Extracción con metanol.	177
5.5.3. Extracción con mezclas metanol-tolueno al 20, 40, 60 y 80 % en mol de metanol.	181
5.6. Datos de extracción.	190
5.6.1. Extracción de Bitumen con Tolueno Supercrítico.	190
5.6.2. Extracción de Bitumen con Metanol Supercrítico.	197
5.6.3. Comparación de la Extracción de Bitumen con Tolueno y con Metanol.	201
5.6.4. Extracción de Bitumen con mezclas Tolueno-Metanol.	203
5.7. Estudio de solubilidad: Modelo de Chrastil.	210
5.7.1. Cálculo de densidades de los disolventes puros.	215
5.7.1.1. Ecuación de Peng Robinson (PR).	215
5.7.1.2. Ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK).	221
5.7.1.3. Ecuación de Lee-Kesler (LK).	226
5.7.2. Cálculo de densidades de mezclas.	242
5.7.3. Modelo de solubilidad de Chrastil aplicado al tolueno.	272
5.7.4. Modelo de solubilidad de Chrastil aplicado al metanol.	284
5.7.5. Modelo de solubilidad de Chrastil utilizando EoS para el cálculo de la densidad del disolvente.	290
5.7.6. Modelo de solubilidad de Chrastil aplicado a mezclas tolueno-metanol.	293
5.8. Estudio de solubilidad: Mediante EoS y reglas de mezclas.	309

5.8.1. Modelo de Soave.	312
5.8.1.1. Determinación del volumen molar del sólido, v_2^s .	312
5.8.1.2. Determinación del coeficiente de fugacidad del sólido en la fase vapor, φ_2^V .	319
5.8.1.3. Algoritmo de cálculo.	321
5.8.1.4. Aplicación del modelo de Soave a la extracción de bitumen.	325
5.8.1.5. Estimación del parámetro C_2 .	334
5.8.2. Modelo de Peng-Robinson.	347
5.8.2.1. Determinación del volumen molar del sólido, v_2^s .	347
5.8.2.2. Determinación del coeficiente de fugacidad del sólido en la fase gas φ_2^V .	353
5.8.2.3. Algoritmo de cálculo.	355
5.8.2.4. Aplicación de la EoS de PR a la extracción de bitumen.	357
5.8.2.5. Estimación del parámetro C_2 .	365
VI. Conclusiones	381
VII. Bibliografía	393
Anexo A	A.1
Anexo B	B.1

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Evolución del precio del petróleo desde 1990 hasta el 2007.	3
Figura 1.2. Evolución media anual del dólar (1999-2007).	4
Figura 1.3. Variación del precio del petróleo en los últimos dos años (2006 - 2007).	4
Figura 1.4. Materia orgánica en el kerogeno (Durand, 1981).	8
Figura 1.5. Pizarras de Puertollano (Ciudad Real).	11
Figura 1.6. Corte trasversal de las pizarras de Puertollano (Ciudad Real).	12
Figura 1.7. Diagrama de fases de una sustancia pura.	20
Figura 3.1. Diagrama tridimensional de fases de un sistema binario del Tipo I junto con los diagramas bidimensionales PT, Px y Tx derivados del primero (Martínez de la Ossa, 1990b).	45
Figura 3.2. Diagramas bidimensionales PT derivados de los seis tipos de diagramas de fases tridimensionales de sistemas binario (Van Konynenburg, 1980).	47
Figura 3.3. Métodos experimentales de determinación de equilibrios de fases.	50
Figura 4.1. Ficha internacional de seguridad química del metanol.	120
Figura 4.2. Ficha internacional de seguridad química del tolueno.	123
Figura 4.3. Reactor Parr 4571 de 1L de capacidad.	124
Figura 4.4. Reactor Parr 4575 de 0,5L de capacidad.	125
Figura 4.5. Esquema del Reactor.	126
Figura 5.1. Termograma utilizado en la determinación del kerogeno extraíble.	141
Fig. 5.2. Pérdida de peso en condiciones no isotermas a diferentes velocidades de calentamiento.	143
Figura 5.3. Cromatograma del bitumen extraído con tolueno.	152
Figura 5.4. Cromatograma del bitumen extraído con metanol.	154

Figura 5.5. Cromatograma del bitumen extraído con metanol y recogido sobre tolueno.	155
Figura 5.6. Cromatograma del bitumen obtenido con tolueno.	158
Figura 5.7. Cromatograma del bitumen obtenido con metanol.	161
Figura 5.8. Cromatograma del bitumen obtenido con mezclas tolueno-metanol al 20% en moles de metanol.	164
Figura 5.9. Cromatograma del bitumen obtenido con mezclas tolueno-metanol al 40% en moles de metanol.	167
Figura 5.10. Cromatograma del bitumen obtenido con mezclas tolueno-metanol al 60% en moles de metanol.	168
Figura 5.11. Cromatograma del bitumen obtenido con mezclas tolueno-metanol al 80% en moles de metanol.	171
Figura 5.12. Barrido de absorbancias para una disolución bitumen-tolueno (0,888g/L).	175
Figura 5.13. Recta de calibrado para la extracción con tolueno.	177
Figura 5.14. Barrido de absorbancias para el metanol.	178
Figura 5.15. Recta de calibrado para la extracción con metanol.	181
Figura 5.16. Rectas de calibrado para la extracción con mezclas metanol-tolueno.	184
Fig 5.17. Densidades de mezclas tolueno-metanol en condiciones normales (295K y 1atm).	187
Figura 5.18. Rectas de calibrado de las disoluciones de bitumen con tolueno, metanol y sus mezclas.	188
Figura 5.19. Extracción de bitumen con tolueno a diferentes temperaturas.	195
Figura 5.20. Extracción de bitumen con metanol a diferentes temperaturas.	200

Figura 5.21. Comparación de la extracción con tolueno y metanol a las diferentes temperaturas.	202
Figura 5.22. Extracción con los diferentes disolventes a 603 K.	207
Figura 5.23. Extracción con los diferentes disolventes a 623 K.	207
Figura 5.24. Densidades del tolueno calculadas mediante la EoS de Peng-Robinson.	220
Figura 5.25. Densidades del metanol calculadas mediante la EoS de Peng-Robinson.	220
Figura 5.26. Densidades del tolueno calculadas mediante la EoS de Soave-Redlich-Kwong.	225
Figura 5.27. Densidades del metanol calculadas mediante la EoS de Soave-Redlich-Kwong.	225
Figura 5.28. Diagrama de flujo del programa para calcular Z de la ecuación de Lee-Kesler.	229
Figura 5.29. Densidades del tolueno calculadas mediante la EoS de Lee-Kesler.	231
Figura 5.30. Densidades del tolueno experimentales (Bazaev, 2001).	234
Figura 5.31. Densidades del metanol experimentales (Goodwin, 1987).	235
Figura 5.32. Comparación de densidades para el tolueno a 603K.	236
Figura 5.33. Comparación de densidades para el tolueno a 613K.	236
Figura 5.34. Comparación de densidades para el tolueno a 623K.	237
Figura 5.35. Comparación de densidades para el tolueno a 633K.	237
Figura 5.36. Comparación de densidades para el metanol a 553K.	240
Figura 5.37. Comparación de densidades para el metanol a 583K.	240
Figura 5.38. Comparación de densidades para el metanol a 603K.	241
Figura 5.39. Comparación de densidades para el metanol a 623K.	241

Figura 5.40. Comparación de densidades de disolventes a 603K (SRK).	265
Figura 5.41. Comparación de densidades de disolventes a 623K (SRK).	265
Figura 5.42. Comparación de densidades de disolventes a 603K (PR).	270
Figura 5.43. Comparación de densidades de disolventes a 623K (PR).	270
Figura 5.44. Ajuste lineal de los datos de extracción con tolueno a la ecuación de Chrastil.	274
Figura 5.45. Variación del parámetro k con la temperatura (tolueno).	276
Figura 5.46. Comparación de los valores de concentración calculados y experimentales (tolueno).	278
Figura 5.47. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (tolueno).	279
Figura 5.48. Ajuste lineal de los datos de extracción con metanol a la ecuación de Chrastil.	286
Figura 5.49. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (metanol).	287
Figura 5.50. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 20% y densidades calculada por SRK).	297
Figura 5.51. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 20% y densidades calculada por PR).	298
Figura 5.52. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 40% y densidades calculada por SRK).	298
Figura 5.53. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 40% y densidades calculada por PR).	299
Figura 5.54. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 60% y densidades calculada por SRK).	299
Figura 5.55. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 60% y densidades calculada por PR).	300

Figura 5.56. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 80% y densidades calculada por SRK).	300
Figura 5.57. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 80% y densidades calculada por PR).	301
Figura 5.58. Extracción con mezclas al 20% en moles de metanol a diferentes temperaturas.	306
Figura 5.59. Extracción con mezclas al 40% en moles de metanol a diferentes temperaturas.	306
Figura 5.60. Extracción con mezcla al 60% en moles de metanol a diferentes temperaturas.	307
Figura 5.61. Extracción con mezcla al 80% en moles de metanol a diferentes temperaturas.	307
Figura 5.62. Variación de C_V y C_P frente a la densidad reducida a temperatura constante del propano (Poling, 2001).	308
Figura 5.63. Diagrama de flujo del programa para calcular y_2 estimando P_2^{sub} y C_2 .	324
Figura 5.64. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (tolueno).	327
Figura 5.65. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (metanol).	327
Figura 5.66. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (mezclas metanol – tolueno al 20% en moles de metanol).	328
Figura 5.67. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (mezclas metanol – tolueno al 40% en moles de metanol).	328
Figura 5.68. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (mezclas metanol – tolueno al 60% en moles de metanol).	329

Figura 5.69. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (mezclas metanol – tolueno al 80% en moles de metanol).	329
Figura 5.70. Variación de la presión de sublimación del bitumen extraído con tolueno y metanol con la temperatura (modelo de Soave).	331
Figura 5.71. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C_2 calculado (tolueno).	340
Figura 5.72. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C_2 calculado (metanol).	341
Figura 5.73. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C_2 calculado (mezclas al 20% en moles de metanol).	341
Figura 5.74. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C_2 calculado (mezclas al 40% en moles de metanol).	342
Figura 5.75. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C_2 calculado (mezclas al 60% en moles de metanol).	342
Figura 5.76. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C_2 calculado (mezclas al 60% en moles de metanol).	343
Figura 5.77. Comparación del parámetro C_2 de la EoS SRK para el tolueno y el metanol (calculado-líneas y ajustado-puntos).	345
Figura 5.78. Comparación del parámetro C_2 de la EoS SRK para las mezclas de disolventes (calculado-líneas y ajustado-puntos).	345
Figura 5.79. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (tolueno).	359
Figura 5.80. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (metanol).	359

Figura 5.81. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (mezclas metanol-tolueno al 20% en moles de metanol).	360
Figura 5.82. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (mezclas metanol-tolueno al 40% en moles de metanol).	360
Figura 5.83. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (mezclas metanol-tolueno al 60% en moles de metanol).	361
Figura 5.84. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (mezclas metanol-tolueno al 80% en moles de metanol).	361
Figura 5.85. Variación de la presión de sublimación del bitumen extraído con tolueno y metanol con la temperatura (EoS Peng-Robinson).	362
Figura 5.86. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C_2 calculado (tolueno).	367
Figura 5.87. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C_2 calculado (metanol).	367
Figura 5.88. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C_2 calculado (mezclas al 20% en moles).	368
Figura 5.89. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C_2 calculado (mezclas al 40%).	368
Figura 5.90. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C_2 calculado (mezclas al 60%).	369

Figura 5.91. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C_2 calculado (mezclas al 80%).	369
Figura 5.92. Comparación del parámetro C_2 de la EoS PR para el tolueno y el metanol (calculado-líneas y ajustado-puntos).	371
Figura 5.93. Comparación del parámetro C_2 de la EoS PR para el tolueno y el metanol (calculado-líneas y ajustado-puntos).	372
Figura 5.94. Equilibrio líquido-vapor de la mezcla metanol-tolueno a $P=1$ bar (Datos de Ocón, 1969).	376

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Características de las pizarras bituminosas (Kirk 1979).	10
Tabla 1.2. Principales reservas de crudo de pizarras.	14
Tabla 1.3. Órdenes de magnitud de las propiedades físico-químicas de líquidos, gases y fluidos supercríticos ($T_r = 1$, $P_r = 2$).	21
Tabla 1.4. Parámetros críticos de los disolventes más utilizados en ESC.	22
Tabla 3.1. Intervalo de condiciones para valores exactos de Z de la ecuación de Virial utilizando metano (Poling, 2000).	63
Tabla 3.2. Modificaciones del término atractivo de la ecuación de van der Waals (Wei, 2000).	66
Tabla 3.3. Modificaciones del término de repulsión de la ecuación de van der Waals (Wei, 2000).	70
Tabla 3.4. Reglas de mezclas dependientes de la composición (Wei, 2000).	84
Tabla 3.5. Reglas de mezclas según los modelos de energía libre de exceso de Gibbs a presión infinita (Ghosh, 1999).	90
Tabla 3.6. Reglas de mezclas según los modelos de energía libre de exceso de Gibbs a presión baja o cero (Ghosh, 1999).	93
Tabla 5.1. Análisis elemental (Torrente, 1999).	142
Tabla 5.2. Tiempo necesario para alcanzarse el equilibrio.	147
Tabla 5.3. Tiempos de elución y compuestos más probables del cromatograma del bitumen extraído con tolueno.	153
Tabla 5.4. Tiempos de elución y compuestos más probables del cromatograma del bitumen extraído con metanol y recogido sobre tolueno.	156
Tabla 5.5. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con tolueno.	159
Tabla 5.6. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con metanol.	162

Tabla 5.7. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con mezclas metanol-tolueno al 20% en mol de metanol.	165
Tabla 5.8. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con mezclas metanol-tolueno al 40% en mol de metanol.	166
Tabla 5.9. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con mezclas metanol-tolueno al 60% en mol de metanol.	169
Tabla 5.10. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con mezclas metanol-tolueno al 80% en mol de metanol.	172
Tabla 5.11. Pesos moleculares del bitumen extraído con los diferentes solventes.	173
Tabla 5.12. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con tolueno.	176
Tabla 5.13. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con metanol (disolución en tolueno).	180
Tabla 5.14. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con metanol (disolución en mezcla de tolueno-metanol).	180
Tabla 5.15. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con mezclas metanol-tolueno al 20% en mol.	182
Tabla 5.16. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con mezclas metanol-tolueno al 40% en mol.	182
Tabla 5.17. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con mezclas metanol-tolueno al 60% en mol.	183
Tabla 5.18. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con mezclas metanol-tolueno al 80% en mol.	183
Tabla 5.19. Ecuaciones para las diferentes rectas de calibrado.	185

Tabla 5.20. Densidades de las mezclas metanol-tolueno a 295K y 1 atm.	186
Tabla 5.21. Ecuaciones para las diferentes rectas de calibrado expresadas en fracciones molares.	188
Tabla 5.22. Datos de extracción con tolueno.	194
Tabla 5.23. Datos de extracción con metanol.	199
Tabla 5.24. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno a 603 K.	205
Tabla 5.25. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno a 623 K.	206
Tabla 5.26. Parámetros de la EoS Peng-Robinson en función de la Temperatura.	217
Tabla 5.27. Densidades del tolueno calculadas con la EoS de Peng-Robinson.	218
Tabla 5.28. Densidades del metanol calculadas con la EoS de Peng-Robinson.	219
Tabla 5.29. Parámetros de la EoS SRK en función de la Temperatura.	222
Tabla 5.30. Densidades del tolueno calculadas con la EoS de SRK.	223
Tabla 5.31. Densidades del metanol calculadas con la EoS de SRK.	224
Tabla 5.32. Constantes de la ecuación (3.51).	228
Tabla 5.33. Densidades del tolueno calculadas con la EoS de Lee-Kesler.	230
Tabla 5.34. Densidades del tolueno experimentales (Bazaev, 2001).	232
Tabla 5.35. Densidades del metanol experimentales (Goodwin, 1987).	233
Tabla 5.36. Grupos utilizados en las mezclas tolueno-metanol y volúmenes (R_k) y superficies (Q_k) de van der Waals.	245
Tabla 5.37. Cálculo del término combinatorio de la energía libre de Gibbs en exceso para las mezclas metanol-tolueno utilizadas como disolventes.	247
Tabla 5.38. Parámetros de interacción de Boltzmann para los grupos analizados.	249

Tabla 5.39. Factores de Boltzmann (τ_{mk}) para los grupos analizados a 603 y 623K.	253
Tabla 5.40. Matrices $\theta_m \tau_{mk}$ de la mezcla de disolventes y de los disolventes puros (603K).	254
Tabla 5.41. Matrices $\theta_m \tau_{mk}$ de la mezcla de disolventes y de los disolventes puros (623K).	255
Tabla 5.42. Matrices $\theta_k \tau_{mk} / \sum_j \theta_j \tau_{ji}$ de los diferentes disolventes (603K).	256
Tabla 5.43. Matrices $\theta_k \tau_{mk} / \sum_j \theta_j \tau_{ji}$ de los diferentes disolventes (623K).	257
Tabla 5.44. Cálculo del término residual de la energía libre de Gibbs en exceso para las mezclas metanol-tolueno utilizadas como disolventes.	258
Tabla 5.45. Cálculo de los parámetros a_m y b_m para las mezclas metanol-tolueno y para los disolventes puros a 603 y 623K (Ecuación de SRK).	259
Tabla 5.46. Cálculo de los parámetros a_m y b_m para las mezclas metanol-tolueno y para los disolventes puros a 603 y 623K (Ecuación de PR).	260
Tabla 5.47. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 20% en moles (SRK).	261
Tabla 5.48. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 40% en moles (SRK).	262
Tabla 5.49. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 60% en moles (SRK).	263
Tabla 5.50. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 80% en moles (SRK).	264
Tabla 5.51. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 20% en moles (PR).	266
Tabla 5.52. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 40% en moles (PR).	267

Tabla 5.53. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 60% en moles (PR).	268
Tabla 5.54. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 80% en moles (PR).	269
Tabla 5.55. Solubilidad del bitumen en tolueno y densidades del tolueno en las diferentes condiciones de operación.	273
Tabla 5.56. Parámetros de la ecuación de Chrastil a diferentes temperaturas (tolueno).	274
Tabla 5.57. Parámetros a' , b' y k de la Ec. de Chrastil calculados mediante el método de optimización de residuos (tolueno).	276
Tabla 5.58. Parámetros a' , b' y k de la Ec. de Chrastil calculados mediante el método de optimización de residuos para presiones superiores a 60 atm (tolueno).	278
Tabla 5.59. Variación de entalpía para cada temperatura (tolueno).	281
Tabla 5.60. Variación de entalpía del proceso según el modelo de Chrastil (tolueno).	281
Tabla 5.61. Solubilidad del bitumen en metanol y densidades del metanol en las diferentes condiciones de operación.	285
Tabla 5.62. Parámetros de la ecuación de Chrastil a diferentes temperaturas (metanol).	286
Tabla 5.63. Parámetros a' , b' y k de la ecuación de Chrastil calculados mediante el método de optimización de residuos (metanol).	287
Tabla 5.64. Variación de entalpía del proceso según el modelo de Chrastil (metanol).	289
Tabla 5.65. Parámetros de la Ec. de Chrastil calculados mediante del método de minimización de residuos (tolueno).	291
Tabla 5.66. Parámetros de la Ec. de Chrastil calculados a través del método de minimización de residuos (metanol).	291

Tabla 5.67. Solubilidad del bitumen en mezclas metanol-tolueno en las diferentes condiciones de operación.	294
Tabla 5.68. Parámetros de la ecuación de Chrastil a diferentes temperaturas (densidades de mezclas calculadas por PR).	295
Tabla 5.69. Parámetros de la ecuación de Chrastil a diferentes temperaturas (densidades de mezclas calculadas por SRK).	295
Tabla 5.70. Parámetros de la Ec. de Chrastil para las mezclas de disolventes utilizando las densidades calculadas por las ecuaciones de SRK y PR.	296
Tabla 5.71. Valor de la constante de integración según el modelo de Chrastil (metanol).	302
Tabla 5.72. variación de entalpía calculada a partir de la Ec. de Chrastil para las mezclas de disolventes utilizando las densidades calculadas por las ecuaciones de SRK y PR.	302
Tabla 5.73. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con tolueno.	314
Tabla 5.74. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con metanol.	315
Tabla 5.75. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 20% en moles de metanol.	316
Tabla 5.76. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 40% en moles de metanol.	316
Tabla 5.77. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 60% en moles de metanol.	317

Tabla 5.78. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 80% en moles de metanol.	317
Tabla 5.79. Volumen del sólido (bitumen) en función del disolvente utilizado en la extracción (calculado por SRK).	318
Tabla 5.80. Parámetros del modelo de Soave.	326
Tabla 5.81. Parámetros de la ecuación de Clausius-Clapeyron para el tolueno y el metanol (modelo de Soave).	331
Tabla 5.82. Parámetros del modelo de Soave suponiendo C_2 constante con la temperatura.	334
Tabla 5.83. Términos combinatorio y residual de la energía libre de Gibbs en exceso y coeficientes de actividad del bitumen extraído con los distintos solventes (ecuación de SRK y regla de mezclas de Huron-Vidal).	338
Tabla 5.84. Parámetros del modelo de Soave con C_2 calculado.	339
Tabla 5.85. Comparación del parámetro C_2 (calculado y experimental) SRK.	344
Tabla 5.86. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con tolueno.	348
Tabla 5.87. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con metanol.	349
Tabla 5.88. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 20% en moles de metanol.	350
Tabla 5.89. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 40% en moles de metanol.	350
Tabla 5.90. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 60% en moles de metanol.	351

Tabla 5.91. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 80% en moles de metanol.	351
Tabla 5.92. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 80% en moles de metanol.	352
Tabla 5.93. Parámetros del modelo utilizando PR.	357
Tabla 5.94. Parámetros de la ecuación de Clausius-Clapeyron para el tolueno y el metanol (EoS Peng-Robinson).	363
Tabla 5.95. Parámetros del modelo de Peng-Robinson suponiendo C_2 constante con la temperatura.	364
Tabla 5.96. Parámetros del modelo de Peng-Robinson con C_2 calculado.	366
Tabla 5.97. Comparación del parámetro C_2 (calculado y experimental) PR.	370

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

a: Parámetro de atracción de las ecuaciones cúbicas de estado ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$).

a': Parámetro de la ecuación de Chrastil.

A: Energía de Helmholtz (J).

A_w: Área de van der Waals para un grupo determinado (m^2/mol).

Abs: Absorbancia.

b: co-volumen de las ecuaciones cúbicas de estado (L/mol).

b': Parámetro de la ecuación de Chrastil.

B: 2º coeficiente de Virial (L).

c: Concentración del soluto en el gas de la ecuación de Chrastil (g/L).

C: 3^{er} coeficiente de Virial (L^2).

C_p: Calor específico a presión constante (J/molK).

C_v: Calor específico a volumen constante (J/molK).

C₂: Parámetro de interacción entre las moléculas de soluto.

d: Densidad (g/L).

E: Factor de aumento.

f: Fugacidad (atm).

F: Número de propiedades intensivas independientes (grados de libertad).

g: Energía libre de Gibbs molar (J/mol).

G: Energía libre de Gibbs (J).

h: Entalpía molar (J/mol).

H: Entalpía (J).

k: Factor de asociación de la ecuación de Chrastil.

k_B: Constante de Boltzmann (J/K).

K: Constante de equilibrio.

l: Recorrido óptico de la muestra.

m: Número de componentes del sistema.

M: Peso molecular (g/mol).

n: Cantidad de sustancia (mol).

N: Número de Avogadro (mol^{-1}).

P: Presión (atm).

q: Constante de la ecuación de Chrastil.

Q_k: Área superficial del grupo k (m^2/mol).

r: Separación del centro de masas de dos moléculas rígidas (m).

r_i: Volumen molecular del componente i (m^3/mol).

R: Constante de los gases (atmL/Kmol).

R_k: Volumen molecular del grupo k (m^3/mol).

s: Entropía molar (J/molK).

S: Entropía (J/K).

t: Tiempo (s).

t_r: Tiempo de elución (s).

T: Temperatura (K).

U: Energía interna (J).

U_{el}: Energía potencial electrostática de interacción (J).

v: Volumen molar (L/mol).

V: Volumen (L).

V_w: Volumen de van der Waals para un grupo determinado (m^3/mol).

w: Peso final de pizarra después de la extracción (g).

w₀: Peso inicial de pizarra (g).

x: Fracción molar.

y: Solubilidad.

z: Número de coordinación reticular.

Z: Factor de compresibilidad.

Letras griegas:

ε₀: Permitividad eléctrica del vacío (C/(Vxm)).

ε_λ: Absortividad molar a una determinada longitud de onda.

Φ_i : Fracción de volumen molecular.

γ : Coeficiente de actividad.

Γ_k : Coeficiente de actividad del grupo k en la composición de la mezcla.

Γ_k^i : Coeficiente de actividad del grupo k en la composición de grupo correspondiente al componente puro i .

φ : Coeficiente de fugacidad.

λ : Longitud de onda (nm).

μ : Potencial químico (atmL/mol).

μ_A : Momento bipolar (Cm).

ν_{ki} : Número de grupos de tipo k en la molécula i .

π : Número de fases.

θ_k : Fracción de área superficial.

σ : Desviación estándar.

τ_{mk} : Factores de Boltzmann.

ω : Factor acéntrico.

ω_i : Tanto por ciento de volumen que ocupan las moléculas.

Superíndices:

E: Exceso.

r: Referencia.

s: Sólido.

sub: Sublimación.

v: Vapor.

°: Gas ideal.

∞ : Dilución infinita.

Subíndices:

i, j: Componente.

m: Mezcla.

solv: Solvatación.

T: Total.

vap: Vaporización.

I. INTRODUCCIÓN

El mercado energético internacional está experimentando cambios significativos, motivados por las oscilaciones del precio del petróleo y la incertidumbre de su abastecimiento (Fig. 1.1). En la variación del mismo se debe tener en cuenta otro factor exterior, la depreciación del dólar, ya que a partir del año 2001 el dólar ha bajado su cotización desde 1,12 €/€ hasta aproximadamente 0,74 €/€ (figura 1.2).

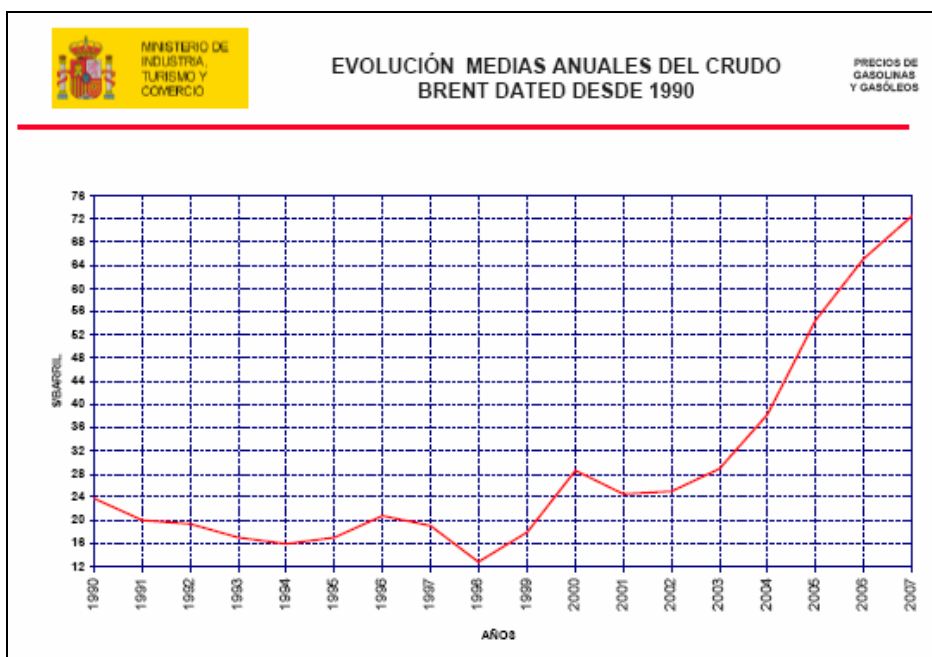


Figura 1.1. Evolución del precio del petróleo desde 1990 hasta el 2007.

En la figura 1.3. se presenta la evolución del precio del petróleo en los dos últimos años (2006-2007); donde se observa una oscilación casi del 100% en el mismo, desde aproximadamente 54 \$ el barril hasta un máximo de algo más de 92 \$/barril. En el 2007 se llegó a un máximo histórico de casi 94 \$/barril y en la actualidad sobrepasa los 137\$, debido fundamentalmente a las dudas sobre la falta de petróleo para cubrir la demanda mundial y a la depreciación del dólar frente al euro.

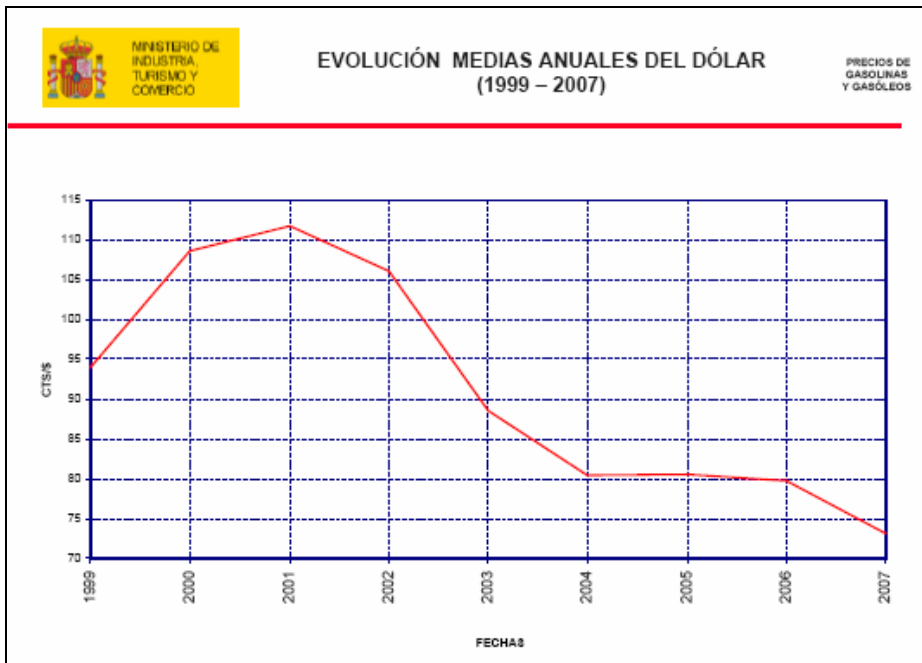


Figura 1.2. Evolución media anual del dólar (1999-2007).

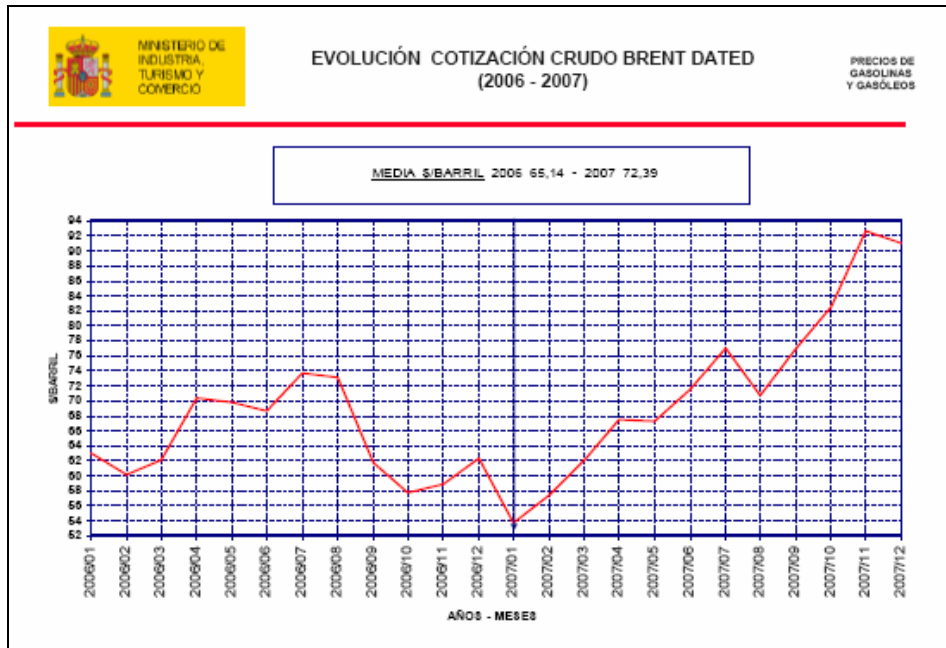


Figura 1.3. Variación del precio del petróleo en los últimos dos años (2006 - 2007).

Los motivos principales de los problemas de abastecimiento del petróleo en los últimos años pueden ser:

- Incremento de la demanda, debido fundamentalmente al aumento del consumo por parte de países que han entrado en estadios de desarrollo tecnológico como China e India.
- Tensiones geopolíticas y económicas que se presentan en la producción, caso de la petrolera Yukos (en Rusia), Nigeria, Venezuela, Irak, etc.

A partir de la primera crisis del petróleo en 1974, los países industrializados tomaron medidas estructurales para disminuir la dependencia del crudo y de las fuentes energéticas importadas. Dichas políticas han permitido, a pesar de las situaciones difíciles por las que han atravesado en los últimos tiempos, absorber, hasta ahora, en forma menos traumática los efectos de las subidas de precios en el crudo.

Es bien sabido que una política energética adecuada pasa por la diversificación de las fuentes de energía y el fomento de fuentes renovables de la misma. La diversificación de las fuentes debe constituir la base de toda política energética, bien por motivos de seguridad de suministro, por reducción de la dependencia energética o como protección del medio ambiente. El problema fundamental es el coste de las inversiones para la explotación de las fuentes alternativas y los cambios técnicos que conlleva el uso progresivo de las nuevas fuentes.

Las reservas mundiales de combustibles sólidos alternativos son considerables, superan 4 ó 5 veces las del petróleo y representan, de acuerdo con algunas predicciones unos 200 años de consumo.

Desde un punto de vista más local, el 80% de las reservas europeas de energías convencionales están constituidas por combustibles sólidos (incluidos la hulla, el lignito, la turba y los esquistos bituminosos). La producción comunitaria de turba asciende a 1,2 millones de tep (tonelada equivalente de petróleo), la de lignito a 50 millones de tep y la de hulla a 60 millones de tep (lo cual constituye el 5% de la producción mundial). En la nueva Unión ampliada, la producción de hulla se duplica con creces.

El carbón (y las pizarras bituminosas) presentan una serie de inconvenientes frente al petróleo y gas natural. Respecto a éstos, es bien sabido que tienen un poder calorífico menor y generan más contaminación en todas las fases del ciclo de producción y de utilización. Su combustión deja cenizas y provoca la emanación de gases perjudiciales (CO_2 , NO_x , SO_2) para la calidad del aire, el agua y la tierra. Los nuevos avances tecnológicos deberían salvar estos inconvenientes, con el fin de ofrecer una diversificación de las fuentes de abastecimiento de combustibles fósiles.

Por ello, el presente trabajo desarrolla una técnica, basada en fluidos supercríticos, capaz de extraer de forma eficaz el kerogeno ocluido en las pizarras bituminosas. Previamente al desarrollo de esta técnica, ha sido necesario estudiar de manera detallada las condiciones bajo las cuales distintos disolventes, en condiciones supercríticas, son capaces de llevar a cabo el proceso estudiado en condiciones óptimas.

1.1- PIZARRAS BITUMINOSAS.

Las pizarras bituminosas son rocas sedimentarias con estructura laminar que contienen materia orgánica dentro de una matriz inorgánica compuesta principalmente por arcillas, calcita, dolomita y compuestos de hierro (Kirk, 1979). La parte orgánica llamada kerogeno (etimología griega que significa “productor de cera”) es una sustancia compleja formada por largas cadenas de carbono e hidrógeno con átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre asociados a anillos heterocíclicos (Fig. 1.4). El peso molecular medio es de 3000 y su fórmula empírica aproximada es $C_{200}H_{300}SN_5O_{11}$ (Zhenglu, 1985).

La procedencia y formación de las pizarras bituminosas fue, al igual que el origen de muchos otros combustibles fósiles, en zonas lacustres poco profundas mediante la lenta descomposición de organismos acuáticos, esporas, granos de polen y materia vegetal; mezclados con materia inorgánica.

El kerogeno no tiene una composición definida, ya que la misma varía con el origen y evolución geológica de las diferentes pizarras, pudiendo en determinados casos variar entre contenidos muy diferentes tanto en composición química como en cantidad. El kerogeno se define en su sentido estricto como la fracción de materia orgánica que es normalmente insoluble en disolventes orgánicos como opuesto a la parte soluble denominada bitumen (Durand, 1980).

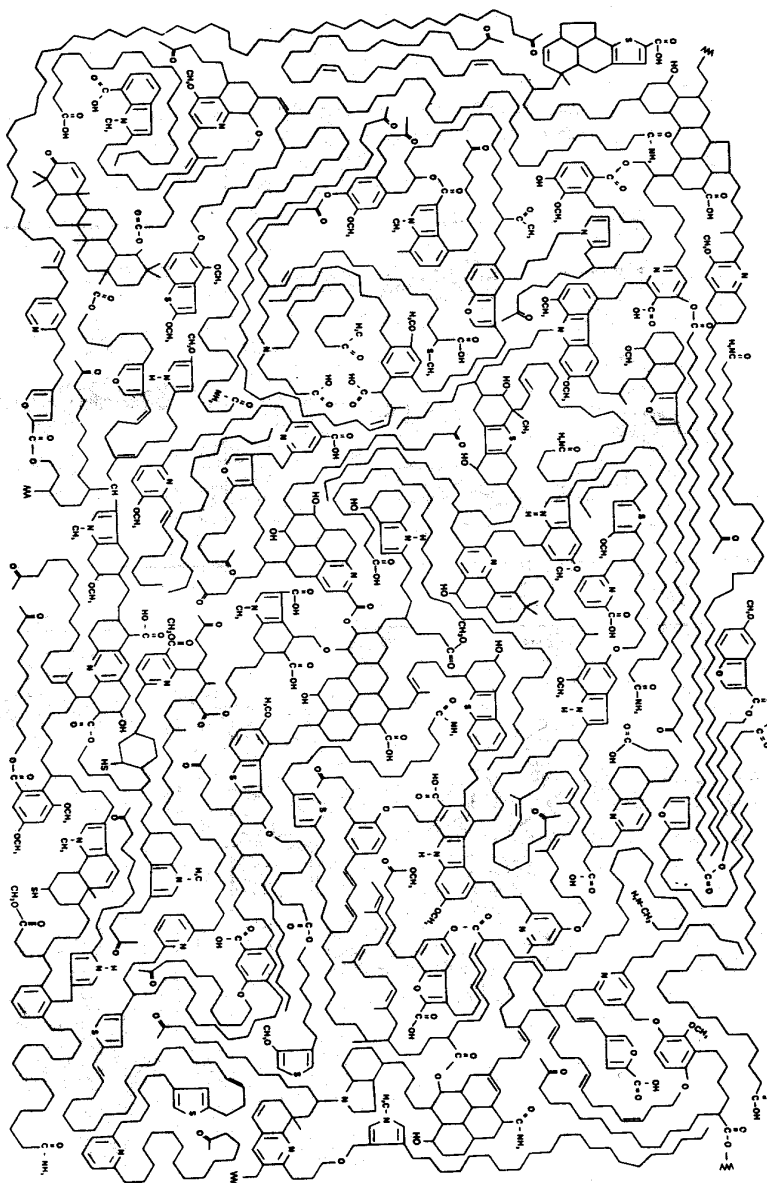


Figura 1.4. Materia orgánica en el kerogeno (Durand, 1981).

El bitumen, constituyente fundamental de la composición orgánica de las pizarras y de donde toman su nombre éstas, se define como materia orgánica soluble constituida por sustancias de bajo peso molecular que son vaporizables. Este bitumen, mediante un tratamiento adecuado, puede ser empleado como materia prima en refinerías (Galán, 1986).

La descomposición térmica del kerogeno tiene lugar rápidamente a temperaturas superiores a 643 K según el siguiente esquema:

Kerogeno → Bitumen → Crudo + Gas + Residuo Carbonoso (coque)

La calidad energética de las pizarras bituminosas se considera en función del contenido de materia orgánica, de sus características químicas y de su historia geológica. Una base común para comparar diferentes pizarras es el “ensayo Fisher modificado” referido a los productos de pirólisis de 100 gramos de muestra seca y molida (Triday, 1987); el ensayo consiste en calentar la muestra lentamente durante 40 minutos hasta 773K en ausencia de aire. Se mantiene la temperatura de 773K hasta que no se observa variación en el peso, recogándose el destilado una vez condensado. El producto de las pizarras varía entre un mínimo de 42 litros de crudo por tonelada hasta un máximo de 420 litros por tonelada de pizarra bituminosa.

La conversión, cantidad máxima de kerogeno que se puede extraer por métodos convencionales (principalmente pirólisis) es de un 60 á 70% de la cantidad total.

En la tabla 1.1 se dan los contenidos en crudo, gas, agua y conversión por pirólisis, de las principales pizarras del mundo. Se puede observar como la conversión del kerogeno para las diferentes pizarras varía apreciablemente, entre el 26 y el 71%.

Tabla 1.1. Características de las pizarras bituminosas (Kirk 1979).

	Crudo (%)	Agua (%)	Gas (%)	Conversión (%) ¹
Australia Glen Davis ²	30,9	0,7	4,3	66,0
Brasil Irati	7,4	1,7	3,2	-----
Brasil Paraiba ²	11,5	6,2	3,9	59,0
Canadá Nueva Escocia ³	18,8	0,8	2,7	60,0 ⁴
Escocia Westwood Mine ²	8,2	2,2	3,0	56,0 ⁴
España Puertollano ³	17,6	1,8	2,2	57,0 ⁴
Estados Unidos Colorado	10,6	0,7	2,1	70,0
Estonia Kukersite ²	22,0	1,9	5,6	66,0
Francia Autun ³	9,7	3,2	3,1	44,0
Israel Um Barek ³	6,4	2,2	3,0	48,0
Libano ³	24,8	11,0	7,7	-----
Manchuria Fushun ³	3,0	4,9	1,8	33,0
Nueva Zelanda Orepuki ³	24,8	8,3	9,3	45,0
Sudáfrica Ermelo ²	17,6	3,0	3,8	34,0
Suecia Kvarntorp ²	5,7	2,0	5,1	26,0
Tailandia Maesod ³	26,1	3,8	3,8	71,0
Yugoslavia Alek Sinae	10,0	5,8	4,3	48,0

¹ Basado en la recuperación del carbono en el crudo del carbono orgánico de la pizarra.

² Muestra ponderada.

³ Muestra seleccionada.

⁴ Se estima el contenido de carbono en el crudo como el 84%.

Desde un punto de vista macroscópico, se puede indicar que las pizarras con alto contenido en kerogeno tienen comparativamente menos laminación y estructura más compacta. El color, también varía significativamente de unas pizarras a otras; así, las pizarras de Colorado son básicamente grises o marrones. En Australia, Canadá y Escocia son negras; en España son negras con apariencia satinada (figuras 1.5 y 1.6); en Brasil son amarillas pálidas, y en Estonia las hay pardo rojizas, rojo oscuro, rojo pálido o verde oliva. Esto es debido a la variación en la cantidad de materia orgánica y al estado de oxidación de las impurezas de hierro presentes en ellas.



Figura 1.5. Pizarras de Puertollano (Ciudad Real).



Figura 1.6. Corte trasversal de las pizarras de Puertollano (Ciudad Real).

En las pizarras bituminosas, de la misma manera que en las areniscas bituminosas (tar sands), la materia orgánica está formando parte de la matriz inorgánica, de manera que sólo una pequeña parte está unida químicamente a los constituyentes minerales.

La materia orgánica presente en las pizarras bituminosas hace que éstas estén consideradas como una de las principales reservas de combustibles líquidos, gas natural y como materia prima de productos petroquímicos. La tabla 1.2 muestra las reservas de crudo, expresadas en millones de barriles (un barril contiene aproximadamente 159 litros), que se obtendría a partir de estas pizarras por países.

Las reservas mundiales de petróleo se estimaban en 12.500 millones de barriles, frente a los 3.340.170 millones que se obtendrían al explotar las pizarras (Kirk, 1979; Rogner, 1977); aunque se siguen encontrando nuevos depósitos tanto de petróleo como de pizarras. Esto pone de manifiesto la importancia de estas rocas como fuente de combustibles fósiles

En cuanto a su posible utilización, hay que tener en cuenta que, la relación C/H para el crudo de pizarras varía entre 7 y 9; en el caso del petróleo entre 6 y 7, y para los productos de liquefacción del carbón varía entre 10 y 16. Por lo que se considera que el crudo de pizarra tiene una composición intermedia entre ambos productos, lo cual lo hace útil como crudo de refinería.

De hecho, la explotación de las pizarras bituminosas en España se inició en el año 1922 en Puertollano (Ciudad Real). En 1955 se produjo una expansión llegando a tratarse un millón de toneladas al año; si bien el proceso era anticuado y poco rentable, de manera que la mina fue cerrada en 1966.

Tabla 1.2. Principales reservas de crudo de pizarras.

Área o país.	Crudo (MM de barriles) ⁵ .
Alemania	2.000
Argentina	400
Australia (incluyendo Tasmania)	270
Balcanes y Centro Europa ⁶	340
Birmania	2.000
Brasil	800.000
Canadá	50.000
Chile	20
China	28.100
Escocia	580
<u>ESPAÑA</u>	<u>280</u>
Estados Unidos	2.200.000
Estonia	22.000
Francia	425
Inglaterra	1.000
Israel	20
Jordania	45
Luxemburgo	700
Nueva Zelanda	560
República de Sudáfrica	130
República del Congo	100.000
Rusia	13.000
Siberia	80.000
Sicilia	35.000
Suecia	2.500
Tailandia	800
Total	3.340.170

⁵ Un barril contiene 42 galones U.S. Un galón U.S. equivale a 3,785 litros.

⁶ Incluye Bulgaria, la antigua Yugoslavia, Albania, Grecia, Eslovaquia, Austria y Suiza.

Actualmente la producción de crudo a partir de pizarras bituminosas, por métodos pirolíticos, es aproximadamente un 50% más cara que la extracción del crudo de petróleo. Ello es debido al alto coste de los trabajos de extracción. Este inconveniente hace que sólo unos pocos yacimientos estén siendo explotados en China, Brasil y Estonia; los cuales son subvencionados por sus respectivos gobiernos (Akar, 1995).

Lo anteriormente expuesto indica la necesidad de un cambio tecnológico que haga viable económicamente la explotación de estos recursos.

1.2- PIRÓLISIS.

El proceso más comúnmente utilizado para obtener hidrocarburos a partir de las pizarras bituminosas ha sido la pirólisis. La pirólisis de las pizarras (calentamiento en ausencia de oxígeno) empieza a ser significativa a presión atmosférica y temperaturas superiores a 670 K produciéndose “crudo de pizarras”. Bajo estas condiciones se produce una reordenación en las estructuras de carbono e hidrógeno, equivalente a una “hidrogenación interna”, formando lo que se conoce como bitumen.

La velocidad de descomposición de la materia orgánica en condiciones de pirólisis se ha estudiado de forma intensiva en los últimos años (Shuyuan, 2003; Olucku, 2002; Nazzal, 2002; Williams, 2002; Torrente, 2001). Sin embargo la complejidad de la estructura del kerogeno (Durand, 1980) no permite medir la composición molecular, ni describir los procesos cinéticos que ocurren durante su descomposición térmica desde un punto de vista molecular. Así mismo, los productos de descomposición térmica del kerogeno, como son el bitumen, los hidrocarburos ligeros y los gases están poco definidos en términos de su identidad química. La gran cantidad de reacciones que se pueden producir hace que un tratamiento molecular de las reacciones sea prácticamente imposible. Por tanto, conceptos como la concentración y el orden de reacción no tienen el mismo significado en la descomposición de un sólido y en las reacciones en fase gaseosa, en donde las especies se mueven libremente.

Es aceptado que el proceso de formación de crudo durante la pirólisis de pizarras es debido a la suma de dos etapas (Hubbard, 1950): rotura de los enlaces de kerogeno para formar bitumen, y degradación del bitumen para formar productos líquidos (crudo de pizarra), gases y un residuo carbonoso (coque) en la matriz inorgánica. Se considera que este residuo carbonoso

es un 30% del kerogeno total; idealmente, la mayor parte del kerogeno se convierte en crudo a lo largo del proceso.

La conversión del kerogeno en los procesos de pirólisis depende de la temperatura de reacción, velocidad de calentamiento, tamaño de partícula y estructura química del kerogeno (Galán, 1983).

Los problemas ingenieriles más importantes encontrados al llevar a cabo la pirólisis en el ámbito industrial son el manejo de una gran cantidad de sólidos, tamaño de partícula al que deben ser fraccionados los sólidos a fin de recuperar la mayor cantidad de crudo posible, obviando los problemas derivados del transporte de materia y calor; y por último, la manera más eficaz de establecer una fuente térmica que permita llevar a cabo este proceso.

Las técnicas desarrolladas para la recuperación del crudo se distinguen según se vaya a procesar las pizarras en planta (Richardson, 1981) o “in situ” (sobre el terreno en la misma mina) (Campbell, 1981).

La forma más común de trabajar en planta es mediante el proceso llamado “retorting” llevado a cabo en hornos cuya diferencia, desarrollo y patente, es la forma en que se somete a las pizarras a la fuente de calor para realizar la pirólisis.

El término conocido como “retorting”, incluye la molienda y calentamiento de gran cantidad de pizarras; posteriormente se enfrían y se descarga la pizarra gastada. Las plantas de procesado de pizarras deben estar diseñadas para facilitar la recuperación del crudo.

Uno de los principales problemas del “retorting” en planta es el manejo de una gran cantidad de sólidos (pizarras tanto cruda, como gastada), con el consiguiente costo y contaminación paisajística asociada, la cual se ha

intentado paliar cubriendo el vertido de escorias con tierra y plantando zonas verdes, lo cual sólo solucionaría una pequeña parte del problema. Por ello, se han desarrollado técnicas que permitan trabajar “in situ”.

El proceso “in situ” más conocido se ha desarrollado en Suecia. En este proceso se utilizan resistencias eléctricas para calentar la pizarra. Se realizan una serie de perforaciones verticales en el lecho de pizarra y se insertan los calentadores eléctricos. Los gases y crudo producidos se recogen a través de otras perforaciones especialmente diseñadas para tal fin. Con éste proceso se han conseguido recoger aproximadamente 1 litro de crudo y 1 m³ de gas por cada 6,4 Kwh. consumidos.

En Estados Unidos han encontrado diferentes problemas a la hora de aplicar esta técnica, ya que las formaciones de pizarra en este país tienen una baja porosidad y permeabilidad; además es posible que la pizarra quemada se disgregue, lo que provocaría que la combustión no fuese homogénea en todo el lecho de pizarras.

Una forma completamente novedosa de afrontar estos problemas sería la utilización de fluidos supercríticos para extraer el kerogeno de las pizarras. El uso de esta técnica puede permitir resolver los problemas descritos anteriormente, ya que nos permite, por un lado, trabajar “in situ”, lo cual resolvería el problema de manejo de sólidos; y por otro lado, es de esperar que el efecto del tamaño de partícula afecte menos cuando se trabaje en condiciones supercríticas, ya que los efectos de transporte se minimizarán, al aumentar la difusividad y disminuir la viscosidad del solvente.

1.3- EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA.

La extracción supercrítica es una técnica que utiliza el poder disolvente de los fluidos en la región supercrítica. La región de fluido supercrítico para un componente puro se define (McHugh, 1986) como la zona de temperaturas y presiones mayores o iguales a la temperatura crítica y presión crítica, respectivamente, $T_r \geq 1.0$, $P_r \geq 1.0$. La presión y temperatura críticas representan la mayor presión y temperatura para las que una especie química pura pueda existir en equilibrio vapor/líquido (Smith, 1996).

La región fluida (fig. 1.7), la cual existe a temperaturas y presiones mayores que las críticas (punto C), está indicada por líneas discontinuas que no representan transiciones de fase, sino más bien límites fijados por los significados acordados para las *palabras* líquido y gas. En general, una fase se considera como líquida si puede vaporizarse por disminución de la presión a temperatura constante. Una fase es considerada gaseosa si el gas puede condensarse mediante una reducción de la temperatura a presión constante. Puesto que la región que corresponde al fluido no cabe en ninguna de estas definiciones, no es ni líquida ni gaseosa.

El poder disolvente de los fluidos supercríticos (FSC) está directamente relacionado con su densidad (McHugh, 1986), la cual puede ser ampliamente modificada variando las condiciones de presión y temperatura del sistema. La densidad del solvente puede ser variada de valores próximos a los de un líquido donde el fluido supercrítico es un solvente efectivo, a valores similares a los de un gas donde el fluido supercrítico es un pobre solvente.

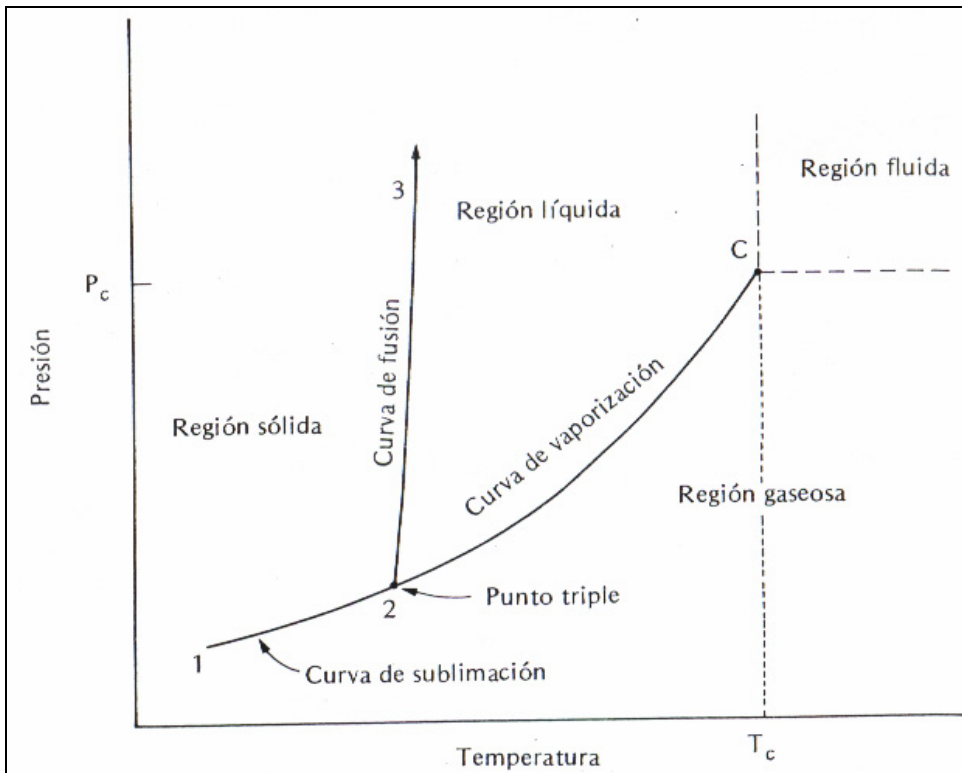


Figura 1.7. Diagrama de fases de una sustancia pura.

Además de estas características peculiares respecto a la densidad y el poder disolvente, los FSC presentan otras propiedades físico-químicas que inciden directamente sobre la velocidad y capacidad de transferencia de materia como son la viscosidad y la difusividad.

En la tabla 1.3. se muestran los órdenes de magnitud de la densidad, viscosidad y difusividad de los FSC junto con los correspondientes a los líquidos y a los gases (Martínez de la Ossa, 1990a). Los FSC mantienen una densidad comparable con la de los líquidos, pero con valores de viscosidad y difusividad próxima a la de los gases. Como consecuencia, estos fluidos tienen un poder disolvente similar al de los líquidos pero con características de transferencia de materia mucho mejores. De esta forma, las eficacias alcanzadas en las separaciones con FSC son

apreciablemente mayores que las conseguidas en extracción convencional con disolventes líquidos.

Tabla 1.3. Órdenes de magnitud de las propiedades físico-químicas de líquidos, gases y fluidos supercríticos ($T_r = 1$, $P_r = 2$).

Propiedades	Gas	Fluido FSC	Líquido
Densidad (kg/m^3)	1	700	1.000
Viscosidad ($\text{kg/m/s}) \cdot 10^{-5}$	1	10	100
Difusividad ($\text{m}^2/\text{s}) \cdot 10^{-9}$	10.000	100	1

Las principales ventajas de la extracción supercrítica (ESC) respecto a los métodos convencionales son: el ahorro energético, fácil separación del material extraído, alta selectividad, baja resistencia a la transferencia de materia (menor que el caso de líquidos), y poca pérdida de carga en sistemas de flujo (ya que la viscosidad de los fluidos supercríticos es sólo algo mayor que la de un gas).

Este tipo de extracción es particularmente efectiva para la recuperación de sustancias de peso molecular medio y relativamente baja polaridad. La principal ventaja sobre la destilación es que se puede realizar a temperaturas moderadas, lo cual permite recuperar sustancias termolábiles de baja volatilidad. Esto la convierte en un proceso de separación de gran interés para la industria alimentaria y petroquímica.

El disolvente más utilizado es el CO_2 ; sin embargo existe un gran número de compuestos que podrían utilizarse en ESC. En la tabla 1.4 se resumen

los parámetros críticos del disolvente más comúnmente utilizados (Martínez de la Ossa, 1990a).

Como puede observarse en esta tabla, el campo de disolventes utilizables en ESC cubre un amplio intervalo de temperaturas de operación y varía considerablemente en cuanto a tamaño y polaridad de los disolventes. También es interesante resaltar que a veces puede ser más conveniente utilizar mezclas de disolventes que disolventes puros, otra de las posibilidades que nos ofrece esta técnica.

Tabla 1.4. Parámetros críticos de los disolventes más utilizados en ESC.

Tipo de Fluido	Compuesto	T _c (K)	P _c (MPa)	ρ _c (kg/m ³)
Inorgánicos	CO ₂	304	7,38	468
	Amoniaco	406	11,30	235
	Agua	647	22,00	322
Hidrocarburos	Metano	191	4,60	162
	Etano	305	4,88	203
	Propano	370	4,24	217
	Pentano	470	3,37	237
	Etileno	282	5,03	218
	Benceno	562	4,89	302
	Tolueno	592	4,11	292
Compuestos oxigenados	Metanol	513	8,09	272
	Etanol	514	6,14	----
	Acetona	508	4,70	278
	Éter Etilico	467	3,64	265
Compuestos nitrogenados	Dietilamina	438	5,31	----
	Piridina	620	5,36	312

1.4.- ANTECEDENTES AL ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA.

El interés por la extracción supercrítica comenzó hace más de 100 años, cuando Hannay y Hogart realizaron una serie de experiencias sobre la solubilidad de ciertas sales en fluidos supercríticos (Hannay, 1879; Hannay 1880a, Hannay 1880b). Concretamente, estos autores encontraron que las solubilidades de IK , BrK , Cl_2Ca y Cl_3Co en etanol supercrítico eran mucho más elevadas de las que cabría esperar al considerar sus presiones de vapor usando la ley de Raoult. Posteriormente se encontraron comportamientos similares de diversos hidrocarburos líquidos y sólidos en fluidos supercríticos como metano, etileno y dióxido de carbono (Villard, 1896).

Ya en el siglo XX, y más concretamente en la década de los años 30, se determinaron y publicaron los datos correspondientes a los diagramas de equilibrio líquido-vapor (ELV) de los hidrocarburos a altas presiones. Ello permitió el desarrollo de la primera aplicación industrial de la ESC: en 1943 Messmore utilizó la ESC para el desasfaltado de los crudos petrolíferos (Messmore, 1943).

Esto hizo que el estudio de la solubilidad de todo tipo de sistemas en FSC continuase durante varios decenios, y buena prueba de ello es el trabajo publicado por Francis en el que se recoge el comportamiento de fases de medio millar de sistemas ternarios y la solubilidad de casi 300 sistemas en dióxido de carbono supercrítico (Francis, 1954).

En esta misma línea de trabajo, Zhuze presentó en la Unión Soviética un esquema similar utilizando propano supercrítico (Zhuze, 1960), efectuando además el fraccionamiento en condiciones supercríticas del crudo petrolífero con metano (Zhuze, 1957).

Elgin y Weinstock (1959) propusieron un método para deshidratar compuestos orgánicos empleando gases comprimidos. Por otro lado Shultz y Randall (1970) al estudiar la solubilidad de diferentes sustancias en dióxido de carbono líquido, observaron la selectividad de este disolvente hacia ciertos constituyentes de algunos productos naturales como las frutas o el café.

Sin embargo, el auténtico auge de la extracción supercrítica tuvo lugar en los años 60 y 70. La crisis energética de los años 70 obligó a explorar nuevas fuentes de energía que sirvieran tanto como alternativa a las tradicionales (gas natural y petróleo), como para mejorar los procesos de utilización de los recursos energéticos. Por tanto, el mayor desarrollo de la tecnología de extracción de fluidos supercríticos está relacionado con la mejora de algunos procesos industriales. En los primeros años la industria más beneficiada por la introducción de la extracción supercrítica fue la relacionada con el dióxido de carbono supercrítico, sobretodo en el sector de la alimentación, donde tuvo especial relevancia el trabajo realizado por Zosel durante sus investigaciones en el instituto Max Planck. En su trabajo se recogen 84 separaciones e incorpora una gran cantidad de disolventes posibles (Zosel, 1971; Zosel 1972; Zosel, 1974; Zosel, 1975; Zosel, 1976; Zosel, 1978).

En la década de los 80 se produce la expansión de la ESC a todos los sectores de la industria química, de manera que prácticamente no hay industria en la que la ESC no presente alguna aplicación que mejore algún proceso. La ESC se ha utilizado con éxito en sectores tan diversos como el farmacéutico (Larson, 1986), el alimentario (Taniguchi, 1986), la producción de energía (Worthy, 1983), la obtención de aromas (Calame, 1982) y otros productos naturales (Giorgio, 1986), la química orgánica (Nagakama, 1987), y en general en todas aquellas industrias en las que exista algún proceso de extracción (Peter, 1984).

Fruto de este creciente interés por la ESC es la publicación en los años 80 de extensas monografías (Schneider, 1980; Paulaitis, 1983b, Penninger, 1985, McHuhg, 1986) y artículos de revisión bibliográfica (Williams, 1981; Ely, 1983; Anitescu, 2006; Reverchon, 2006b; Mendiola, 2007), lo que da una idea de la enorme difusión que ha alcanzado esta técnica de separación.

Últimamente se han desarrollado nuevas aplicaciones con fluidos supercríticos, como síntesis de compuestos químicos o reacciones en un medio supercrítico, (Hauthal, 2001; Aymonier, 2006; Jessop, 2006; Pasquali, 2006); dentro de este grupo se encuentran gran cantidad de trabajos dedicados a la producción de biodiesel (Marchetti, 2007; Rathore, 2007). En el campo de las reacciones o síntesis de polímeros podemos encontrar un gran número de trabajos (Yeo 2005, Tandy 2007). Otras aplicaciones de la tecnología supercrítica serían la fabricación de membranas cerámicas o el uso de CO₂ supercrítico junto con nanofiltración para separar compuestos de bajo peso molecular (Sarrade, 2003; Reverchon, 2006a; Zhang, 2006).

1.4.1. ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE FASES Y DE LA SOLUBILIDAD EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.

Para el análisis del equilibrio de fases en la región supercrítica es necesario entender los procesos que rigen este equilibrio, por lo que se han utilizado fundamentalmente las ecuaciones de estado. Las ventajas de la utilización de ecuaciones de estado, son que estas pueden ser aplicadas en un gran intervalo de temperaturas y presiones, y para mezclas de distintos componentes, desde gases ligeros hasta líquidos pesados. El cálculo del equilibrio de fases ha sido extensamente discutido por Sadus (Sadus, 1992; Sadus, 1994) o Sandler (Sandler, 1994); también es posible

encontrar en la bibliografía varias revisiones sobre distintos aspectos de las ecuaciones de estado (Martín, 1979; Gubbins, 1983; Tsonopoulos, 1985; Han, 1988; Anderko, 1990; Sandler, 1994; Economou, 1996; Wei, 2000; Valderrama, 2003).

La ecuación de estado de Van der Waals fue la primera ecuación capaz de predecir el equilibrio líquido-vapor. Posteriormente, la ecuación de estado de Redlich-Kwong (Redlich and Kwong, 1949) mejora la precisión de la ecuación de Van der Waals introduciendo la dependencia con la temperatura del término atractivo. Las ecuaciones más utilizadas en la industria son la de Soave (Soave, 1972) y la de Peng-Robinson (Peng y Robinson, 1976) las cuales proponen modificaciones adicionales para predecir con mayor exactitud la presión de vapor, la densidad de líquidos y las relaciones de equilibrio. Otros autores han modificado el término de repulsión de la ecuación de Van der Waals (Carnahan, 1969; Carnahan, 1972; Boublik, 1970). Posteriormente, se modificaron tanto los términos atractivos como los repulsivos de la ecuación de Van der Waals (Chen, 1977; Christoforakos, 1986; Heiling 1989).

Desde otro punto de vista, se han desarrollado ecuaciones de estado que consideran las moléculas como si fuesen cadenas, así Beret y Prausnitz (Beret, 1975) y Donohue y Prausnitz (Donohue, 1978) desarrollan la teoría de la cadena rígida perturbada (*perturbed hard-chain theory*, PHCT), en la cual introducen un término de contribución de los movimientos de rotación y vibración de las moléculas, ya que estos movimientos dependen de la densidad y por tanto afectan a las ecuaciones de estado. Debido a la complejidad matemática de la ecuación de estado PHCT, Kim (Kim, 1986) desarrolla una versión simplificada (SPHCT) en la que reemplaza el término de atracción por una expresión más simple.

Los avances en mecánica estadística y el aumento del poder computacional han permitido el desarrollo de ecuaciones de estado basadas en principios moleculares que se ajustan bien para mezclas y fluidos reales. Chapman (Chapman, 1990) y Huang y Radosz (Huang, 1990) desarrollan la teoría estadística de asociación de fluidos (*statistical associating fluid theory*, SAFT). Recientemente, se han desarrollado nuevas versiones (Banaszak, 1994; Kraska, 1996a; Kraska, 1996b).

Para determinar las condiciones de equilibrio se han desarrollado otros métodos basados en la teoría de contribución de grupos, tales como el UNIFAC desarrollado por Fredenslund et al. (Fredenslund 1977), el UNIFAC modificado dado por Weidlich et al. (Weidlich 1987) y las soluciones analíticas de grupos ASOG dadas por Tochigi (Tochigi 1995). Estos métodos se utilizan para predecir el equilibrio líquido-vapor para sistemas que contienen compuestos tanto polares como no polares.

El cálculo del equilibrio de fases para una mezcla dada, incluye no sólo una ecuación de estado, sino también la utilización de una apropiada regla de mezclas. La regla de mezclas más utilizada es la de van der Waals, la cual se utiliza para calcular los parámetros de las ecuaciones cúbicas de estado (a y b), ya que da buenos resultados para mezclas no polares (Anderko, 1990). Se han propuesto muchas modificaciones a la regla de mezclas de van der Waals (Adachi, 1986; Schwartzenuber, 1987; Sandoval, 1989). Una aproximación común es introducir un parámetro de interacción binaria dependiente de la composición en el cálculo del parámetro a (da una medida de las fuerzas atractivas entre las moléculas) y calcular el parámetro b (co-volumen) según la ecuación dada por van der Waals.

Huron y Vidal (Huron, 1979) han desarrollado una nueva clase de regla de mezclas utilizando la energía libre de exceso de Gibbs (g^{ex}). En este

sentido, Wong y Sandler (Wong, 1992) han introducido el concepto de energía libre de exceso en la regla de mezclas. Recientemente, Lee et al. (Lee, 2000) han llevado a cabo un estudio comparativo de las diferentes reglas de mezclas. Para mezclas fluido supercrítico-sólido, Escobedo-Alvarado et al. (2001) han utilizado satisfactoriamente la aproximación de g^{ex} para describir el comportamiento de fase.

El estudio del equilibrio para la extracción supercrítica está dirigido fundamentalmente hacia la predicción de la solubilidad de sólidos y líquidos en los diferentes disolventes. La determinación de datos de equilibrio es un paso previo a la hora de modelar el proceso. Por este motivo existen una gran cantidad de revisiones bibliográficas en las que se trata con datos experimentales y varios métodos para la obtención de datos de diferentes sistemas. Algunas de las más significativas son las publicadas por Fornari et al. entre 1978 y 1987 (Fornari, 1990), Dohrn y Brunner entre 1988 y 1993 (Dohrn, 1995), Christov y Dohrn entre 1994 y 1999 (Christov, 2002).

A partir de los datos obtenidos y con objeto de describir la solubilidad de diferentes sustancias en fluidos supercríticos se han desarrollado a lo largo de los años diversos modelos basados en las ecuaciones cúbicas de estado y reglas de mezclas (McHugh, 1986).

Existen también un gran número de modelos semiempíricos capaces de estudiar la solubilidad en condiciones supercríticas. El método de Chrastil (Chrastil, 1982) es el más utilizado para correlacionar, más que predecir, solubilidades. Este modelo está basado en la suposición de que una molécula de soluto se asocia a un número fijo de moléculas (k) de disolvente para formar un complejo solvatado. Esta ecuación depende de tres parámetros que deben ser ajustados a los datos experimentales del sistema concreto. Una modificación de la misma fue publicada por Adachi

et al. (Adachi, 1983) introduciendo la dependencia del parámetro k , correspondiente al número de asociación, con la densidad.

Otro de los modelos relativos a la solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos es el propuesto por Soave (Soave, 2000), en el que se introducen parámetros que dependen de la naturaleza del soluto así como del disolvente, a diferencia del modelo de Chrastil antes mencionado.

En resumen, se puede afirmar que hasta ahora no se ha establecido ninguna ecuación que permita predecir satisfactoriamente la solubilidad de una sustancia en un fluido supercrítico sin datos empíricos del sistema concreto. Por tanto, es necesario llevar a cabo pruebas experimentales con las que poder realizar un tratamiento teórico que permita interpolar y extrapolar estos datos en condiciones distintas de las experimentales, así como correlacionar el comportamiento de fases con una cantidad mínima de experimentos.

1.4.2. USO DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA.

Como ya se ha dicho, la extracción supercrítica se ha ido introduciendo en casi todos los sectores de la industria química. Algunas de las aplicaciones más importantes y que interesan especialmente en este trabajo son las relacionadas con la extracción de hidrocarburos de combustibles fósiles.

1.4.2.1. DESASFALTADO DEL PETRÓLEO PESADO

En 1959 se estableció que la extracción supercrítica utilizando como disolventes una mezcla de propano y propileno a 373 K y 110 atm, mejoraba notablemente el proceso (Zhuze, 1960). Esta mejora, implicaba

unas instalaciones de menor tamaño, mayor facilidad para la separación de hidrocarburos-disolvente y una menor relación disolvente-hidrocarburos. Sin embargo en el año 1978 se alegó que en esas condiciones no se estaba trabajando en la región supercrítica y Zosel (Zosel, 1978) propuso una nueva temperatura de trabajo que aseguraba la entrada en la mencionada región. Más recientemente Deo et al. (Deo, 1993) estudiaron el desasfaltado del petróleo utilizando propano en CSC.

Una de las empresas que desarrolló técnicas basadas en los fluidos supercríticos fue la norteamericana Kerr-McGee en torno a los años 50. Y fue ésta la que a mediados de los años 70 dio a conocer un proceso denominado ROSE (*Residuum Oil Supercritical Extraction*), que consiste en el reciclaje de residuos densos que quedan después de las primeras etapas de la destilación de crudos de petróleo (Gearhart, 1976). El reciclado se convertía en asfalto y en material capaz de alimentar un fraccionamiento catalítico. En este sistema se emplea habitualmente pentano (que se recupera en la etapa final relativamente puro y caliente y puede volver a ser empleado de nuevo).

Después de poner en marcha el sistema ROSE, Kerr-McGee amplió su técnica al tratamiento de crudos sintéticos, como carbón líquido, kerogeno o betún.

1.4.2.2. EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DEL CARBÓN (LICUEFACCIÓN)

Los problemas relacionados con la licuefacción del carbón, asociados en principio y fundamentalmente a los costes, las altas temperaturas y las reacciones secundarias, quedan resueltos con la extracción supercrítica; ya que las condiciones supercríticas de los disolventes utilizados (tolueno, propano y agua fundamentalmente) se alcanzan a temperaturas menores que las de licuefacción del carbón y son procesos altamente selectivos.

En la década de los 80 se desarrollaron múltiples procesos para la extracción del carbón mediante la acción de disolventes en estado supercrítico, utilizando para ello gran diversidad de agentes de extracción. Se puede decir que el pionero en este campo fue el National Coal Board (NBC) de Reino Unido que desarrolló un proceso en 1980. Whitehead en 1980 resumió los datos relacionados con esta extracción (Triday, 1987). Kershaw y Jezko (Kershaw, 1982b) estudian el uso de 18 disolventes para este fin.

Las principales leyes que rigen el proceso de extracción del carbón dependen de la temperatura de trabajo, de manera que por encima de 673K el fluido supercrítico extrae los productos de pirólisis del carbón; para temperaturas comprendidas entre 603 y 623K se considera que el fluido supercrítico penetra en los microporos del carbón y extrae la materia contenida en ellos, siendo la conversión considerablemente menor que la obtenida a temperaturas de 673 a 723K; y por último a temperaturas intermedias el solvente supercrítico ataca la estructura química del carbón observándose un incremento en la conversión cuando se utilizan solventes que contienen pares de electrones (Kershaw, 1989; Kershaw, 1997).

Posteriormente, los estudios se han encaminado a la utilización de co-disolventes capaces de cambiar la estructura interna del carbón. Según Xie et al. (Xie, 2000), después de ser “empapado” en un buen disolvente nucleofílico, las moléculas de carbón se disocian, reasocian y reajustan en una conformación de menor energía. El proceso de hinchamiento es irreversible y la estructura del carbón se reordena para formar una conformación de menor energía en comparación con la del carbón originario.

Hu et al. (Hu, 2000) también trabajaron en éste área, utilizando piridina y tetrahidrofurano para hinchar carbón. Sus resultados indicaban que la

conversión del carbón puede incrementarse efectivamente en el intervalo de temperaturas entre 593 y 693 K.

Yuan et al. (Yuan, 1998) llevaron a cabo la extracción supercrítica de carbón con tolueno y tolueno-codisolvente. Observaron que el uso de los co-disolventes empleados (metanol y etanol) aumentaba ligeramente la relación H/C de los extractos. Además, el contenido de compuestos polares aumentaba significativamente, respecto al tolueno, con la adición tanto de metanol como de etanol.

Tanto para lignitos como para carbones bituminosos, disolventes que reaccionen pueden dar altas conversiones en condiciones moderadas, pero los cambios químicos son diferentes para carbones de diferentes orígenes.

1.4.2.3. EXTRACCIÓN DE ARENAS Y PIZARRAS BITUMINOSAS

En la mayoría de los trabajos publicados sobre este tema se emplean propano, tolueno y agua en estado supercrítico.

En cuanto a la extracción de arenas asfálticas se puede resaltar la patente de Martin y Williams (Martin, 1978) relativa al tratamiento de superficies para la extracción de la materia orgánica (kerogeno), y el de Eisenbach y Nieman (Eisenbach, 1981) los cuales han presentado trabajos relativos a la extracción de arenas utilizando propano.

Deo et al. (Deo, 1992) y Subramanian y Hanson (Subramanian, 1998) estudian la extracción de bitumen de arenas con CO₂ y propano los primeros, y con propano los segundos.

Para la extracción del kerogeno en las pizarras bituminosas se ha utilizado tradicionalmente el proceso de pirólisis a temperaturas próximas a

770K, en el cual se obtienen conversiones en torno al 66% en peso de materia orgánica que contiene la pizarra. Con el uso de la tecnología de los fluidos supercríticos el 90% de la materia orgánica puede ser extraída utilizando metanol y agua a 670 K (Ely, 1983). Existen además otros trabajos acerca de la extracción supercrítica de pizarras bituminosas como los de Quin (Quin, 1984), Yurum (Yurum, 1986), Triday (Triday, 1988) y Erol (Erol, 1994), trabajos en los que se emplea tolueno como agente extractor. Más recientemente se han empezado a emplear agua supercrítica con el mismo fin (Olubunmi, 1995; El Harfi, 1999 y Haoquan Hu, 1999).

Ballice (Ballice, 2003) estudió el proceso de hinchamiento (*swelling*) de dos tipos de pizarra con distintos disolventes: n-pentano, ciclohexano, tolueno, tetrahidrofurano, nitrobenzono, piridina, acetonitrilo, etanol, nitrometano y dimetil sulfóxido; considerando al kerogeno como un polímero. Para ello utilizaron la teoría de Flory-Rehner modificada por Kovac-Peppas

Los resultados se utilizaron para calcular el peso molecular medio del kerogeno en la pizarra, obteniendo diferentes pesos moleculares en función del disolvente utilizado. Los disolventes polares mostraban un comportamiento similar a los no polares y a los disolventes que presentan uniones por puentes de hidrógeno; excepto el etanol que muestra un mayor hinchamiento del kerogeno de la pizarra, debido probablemente a su marcado carácter bipolar y a su pequeño tamaño.

En lo que se refiere al estudio del equilibrio entre el bitumen (libre de la matriz de pizarra) con diferentes disolventes se han realizado diferentes estudios. Así, Han et al. (Han, 1992) estudiaron el equilibrio del dióxido de carbono con bitumen de Peace River; Yu et al. (Yu, 1994) trabajaron en el equilibrio del dióxido de carbono con bitumen de Cold Lake, y finalmente

Han et al. (Han, 1998) se centraron en la extracción de bitumen de Fengcheng con propano supercrítico a diferentes temperaturas y presiones. Todos estos autores observaron que tanto el CO₂ como el propano sólo eran capaces de solubilizar las fracciones más ligeras del bitumen.

Todo lo anterior permite asegurar que la extracción supercrítica es una técnica eficaz en el desarrollo industrial de las últimas décadas, especialmente desde la crisis energética de los años 70. La utilización de esta técnica ha permitido reducir el coste energético de muchos procesos; recuperar productos químicos antes imposibles de obtener; eliminar el uso de disolventes caros, explosivos o tóxicos, etc. Todo esto, la hacen una técnica ideal para la extracción del crudo de pizarras, ya que permite alcanzar altos rendimientos de recuperación de la materia orgánica de las pizarras bituminosas utilizando disolventes tanto polares (metanol o agua) como apolares (tolueno, propano, etc.).

Por todo lo anterior, el objetivo del presente trabajo es estudiar la solubilidad del kerogeno en condiciones supercríticas de las pizarras bituminosas de Puertollano (Ciudad Real) con un disolvente apolar (tolueno) y con otro polar (metanol) y mezclas de ambos en distintas proporciones. Con el fin de determinar el rendimiento y el tipo de productos obtenidos con cada uno de los disolventes, para así determinar el disolvente, o mezclas de ellos, más adecuado y sus condiciones de operación.

II. OBJETIVOS

En el presente trabajo se estudia el equilibrio en condiciones supercríticas del bitumen procedente de las pizarras bituminosas de Puertollano (Ciudad Real) con distintos solventes. Los disolventes utilizados fueron tolueno, metanol y mezclas de ambos al 20, 40, 60 y 80% en moles de metanol.

El estudio de equilibrio implica determinar experimentalmente la temperatura, la presión y la composición de las diferentes fases.

Conocido el sistema concreto de trabajo, se puede, en primer lugar, evaluar la calidad de los disolventes y, en segundo, intentar establecer una relación que permita predecir la solubilidad del bitumen en los distintos solventes en función de las condiciones de operación.

Para ello se utiliza el método definido por Brunner (Brunner, 1994) como estático, en el que una vez fijada la temperatura y la presión mediante la cantidad de disolvente utilizado, se deja al sistema alcanzar el equilibrio. Alcanzado éste, se toma muestra de la fase gaseosa y la fase líquida, que son analizadas mediante un espectrofotómetro (en condiciones normales) para determinar la cantidad de bitumen que contienen.

Los márgenes de la temperatura y la presión de trabajo vendrán acotados inferiormente por las constantes críticas de cada disolvente y la zona superior por las condiciones de pirólisis. Las extracciones con tolueno supercrítico ($T_c = 591,8 \text{ K}$; $P_c = 41,0 \text{ atm}$) se llevaron a cabo a cuatro temperaturas diferentes 603, 613, 623 y 633 K ($T_r = 1,02$; 1,04; 1,05 y 1,07), para cada temperatura se trabajó en un intervalo de presiones comprendido entre 42 y 158 atm. Las extracciones con metanol supercrítico ($T_c = 512,6 \text{ K}$, $P_c = 80,9 \text{ atm}$), se realizaron a cuatro temperaturas, 553, 583, 603 y 633 K ($T_r = 1,08$; 1,14; 1,18 y 1,21); en cuanto a la presión, se trabajó en un intervalo comprendido entre 100 y

225 atm. El equilibrio con las mezclas de tolueno-metanol al 20, 40, 60 y 80% en moles de metanol se estudió a 603 y 623 K, temperaturas a las cuales también se trabajó cuando se utilizaron los disolventes puros. El intervalo de presiones de operación estuvo comprendido entre 70 y 200 atm aproximadamente.

Se caracterizará el bitumen que se extrae con tolueno, metanol o sus mezclas. Para ello se utilizará la cromatografía de gases asociada a un detector de masas, lo cual permitirá además estimar la masa molecular de los diferentes tipos de bitumen extraído.

Una vez obtenidos los datos de equilibrio, se pretende encontrar una ecuación que represente el sistema en función del menor número de parámetros posibles. La Ecuación de Chrastil con tres parámetros ajustables, es una ecuación sencilla que se utiliza para correlacionar datos experimentales, más que para predecir el equilibrio. Se estudiará tanto la capacidad de esta ecuación para correlacionar los datos, como la variación de los parámetros calculados para cada disolvente y su relación con la naturaleza química y propiedades de éstos.

Por otro lado, se estudia el equilibrio utilizando ecuaciones de estado y reglas de mezclas que permitan calcular los coeficientes de fugacidad; de manera que se pueda realizar un estudio más riguroso del equilibrio con el fin de predecir, y no sólo correlacionar, las solubilidades del bitumen en los distintos disolventes en estado supercrítico.

Por lo tanto, los principales objetivos de este trabajo se resumen en los siguientes puntos:

- Estudiar el equilibrio que se establece en el proceso de extracción supercrítica del bitumen de pizarras bituminosas con tolueno, metanol y sus mezclas mediante el “método analítico estático”.

- Calcular el tiempo necesario para alcanzar dicho equilibrio, eligiendo para ello el tamaño de partícula adecuado y la cantidad de muestra a utilizar.
- Analizar los productos de extracción mediante cromatografía de gases, asociada a un detector de masas, con objeto de conocer las fracciones extraídas con cada uno de los solventes utilizados.
- Evaluar la diferente capacidad de extracción del tolueno, metanol y sus mezclas, así como los efectos que sobre el tipo y naturaleza del bitumen extraído tiene el uso de uno u otro disolvente.
- Correlacionar los datos experimentales mediante la ecuación de Chrastil y calcular los parámetros de dicha ecuación. Estudiar el efecto que sobre estos parámetros tiene la naturaleza de cada disolvente.
- Estudiar el equilibrio termodinámico de una forma más rigurosa, utilizando las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong ó la de Peng-Robinson junto con la regla de mezclas de Huron-Vidal, la cual está basada en los modelos de energía libre de exceso a presión infinita. Aplicar el método UNIFAC de contribución de grupos para el cálculo de la mencionada energía libre de Gibbs. Evaluar, a partir de los parámetros termodinámicos, las fuerzas intermoleculares que actúan en el proceso de extracción supercrítica.

III. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1- TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES.

La termodinámica de equilibrio de fases trata de establecer las relaciones entre las distintas propiedades (particularmente, temperatura, presión y composición) que se cumplen cuando dos o más fases alcanzan el estado de equilibrio, estado donde cesa cualquier tendencia hacia futuros cambios (Prausnitz, 2000).

Se trata, por tanto, de establecer relaciones cuantitativas entre las variables que describen el estado de equilibrio de dos o más fases homogéneas que puedan intercambiar libremente materia y energía.

Por fase homogénea en equilibrio se entiende cualquier región del espacio donde las propiedades intensivas tienen el mismo valor en cualquier punto de existencia de la fase. Propiedades intensivas son aquellas que son independientes de la masa, tamaño o forma de la fase; tales como: temperatura, densidad, presión y composición (que suele expresarse utilizando fracciones molares).

El número de variables intensivas que debe estar especificado, para fijar sin ambigüedades el estado de equilibrio, viene dado por la regla de las fases de Gibbs. A falta de reacciones químicas, la regla de las fases viene dada por la siguiente expresión:

$$F = m + 2 - \pi \quad (3.1)$$

F: Número de propiedades intensivas independientes.

m: Número de componentes.

π : Número de fases.

Para realizar una determinada operación de extracción supercrítica, es preciso estudiar y predecir las condiciones del equilibrio entre fases, lo que permitiría elegir el disolvente más adecuado y las condiciones en que se

pueda conseguir una separación máxima. Este conocimiento se recoge en los llamados diagramas de fases.

3.1.1. DIAGRAMAS DE FASES.

Los diagramas de fases proporcionan una imagen de las fases en equilibrio y ayudan a comprender su comportamiento, sobre todo en sistemas complejos en los que es difícil el cálculo exacto de las composiciones de las fases en equilibrio.

Si se tiene en cuenta la regla de las fases de Gibbs, para un sistema binario habrá un máximo de tres variables independientes, el equilibrio de fases de estos sistemas queda totalmente descrito mediante un diagrama tridimensional. En este tipo de diagramas es normal tomar como variables independientes la presión, la temperatura y la composición de uno de los componentes (expresada como fracción molar).

La figura 3.1. representa el diagrama de fases TPx (temperatura, presión, composición) más sencillo de los que habitualmente suelen encontrarse (Martínez de la Ossa, 1990b). La figura muestra esquemáticamente dos superficies que representan estados de equilibrio de vapor saturado (la inferior) y de líquido saturado (la superior). Las dos superficies intersectan en los planos $x = 0$ y $x = 1$, correspondientes a los componentes puros, originando las curvas de presión de vapor de dichos componentes puros; también se unen a lo largo de la línea que relaciona los puntos críticos de los componentes puros y que representa los puntos críticos de las diversas mezclas de los componentes.

La región situada sobre la superficie superior corresponde a la región de líquido subenfriado; la situada bajo la superficie inferior, a la de vapor sobrecalentado. La región situada entre las dos superficies corresponde a la zona de coexistencia de ambas fases. Dentro de esta última zona, cualquier mezcla de los dos componentes se escindiría en otras dos

correspondientes a composiciones situadas en las superficies del vapor y líquido saturados.

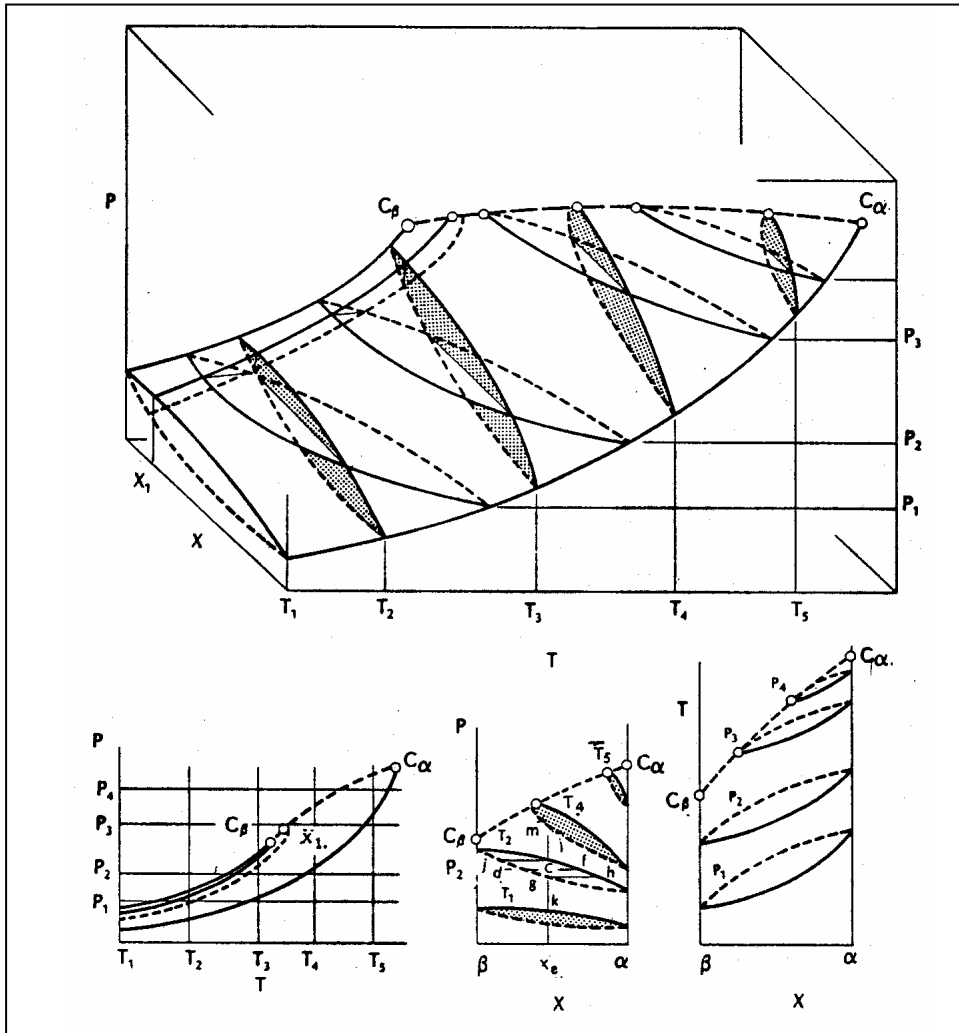


Figura 3.1. Diagrama tridimensional de fases de un sistema binario del Tipo I junto con los diagramas bidimensionales PT, Px y Tx derivados del primero (Martínez de la Ossa, 1990b).

Sin embargo, trabajar con estos diagramas PTx tridimensionales es difícil y engorroso; por ello, las características fundamentales de los equilibrios de fases se suelen representar en diagramas bidimensionales. Estos

diagramas representan secciones del diagrama tridimensional efectuadas a determinados valores constantes de una cualquiera de las variables independientes y proyectadas en un plano. Así, en la parte inferior de la figura 3.1. se representan los diagramas bidimensionales PT (para varios valores de composición), Px (para varios valores de temperatura) y Tx (para varios valores de presión). En estos diagramas se han dibujado también las líneas de reparto que relacionan las fases en equilibrio.

Es importante señalar que cuando el valor de la presión o de la temperatura sobrepasa el crítico de uno de los componentes, las curvas de equilibrio no se extienden a todo el diagrama y terminan en la línea que relaciona los puntos críticos de las mezclas de los dos componentes.

Todos estos diagramas reflejan que la región bifásica se extiende por encima del punto crítico del componente más volátil y que, además, los componentes son miscibles por encima del punto crítico del componente más pesado. Estos dos hechos delimitan las condiciones de presión y temperatura necesarias para que pueda existir ESC y separa esta región de las correspondientes a la destilación y a la extracción con disolventes líquidos.

El diagrama tridimensional de fases representado en la figura 3.1., junto con sus proyecciones bidimensionales PT, Px, Tx, corresponde a un sistema binario en el que los líquidos son miscibles en todas las proporciones, no hay azeótropos y la línea crítica es continua para todas las composiciones comprendidas entre los puntos críticos de los componentes puros. Este diagrama corresponde a sistemas de tipo I, formado por compuestos poco polares y con tamaño molecular semejante, como son los sistemas metano-propano, benceno-tolueno o etano-heptano (Rowlinson, 1982).

Cuando existen diferencias de tamaño molecular y/o polaridad entre los componentes del sistema binario, el diagrama de equilibrio de fases del

sistema se complica. Así en la figura 3.2. se han representado los seis tipos característicos de diagramas de fases de sistemas binarios, en sentido creciente de diferencias de tamaño molecular y polaridad entre los componentes del sistema. Solamente se representan las proyecciones bidimensionales PT (Van Konynenburg, 1980) de los diagramas tridimensionales, puesto que éstas dan una buena idea del comportamiento de las fases.

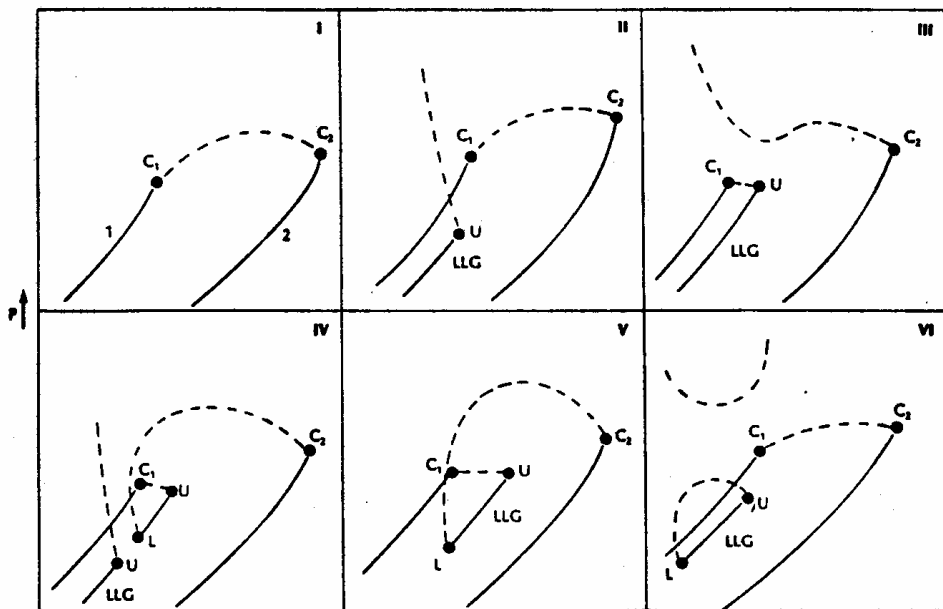


Figura 3.2. Diagramas bidimensionales PT derivados de los seis tipos de diagramas de fases tridimensionales de sistemas binario (Van Konynenburg, 1980).

Cuando las diferencias de tamaño molecular y polaridad entre los componentes son pequeñas, aparece en el diagrama de fases una región de inmiscibilidad líquido-líquido a bajas temperaturas. Es el sistema de Tipo II. Aquí la línea crítica aún es continua entre los puntos críticos de los dos componentes. La línea trifásica LLG (que corresponde a una superficie en el diagrama tridimensional) finaliza en el punto crítico terminal superior

U. Esta línea puede tener pendiente positiva o negativa. Ejemplos de sistemas que exhiben este comportamiento de fases son amoniaco-tolueno y dióxido de carbono-octano (Shneider, 1978).

Cuando aumentan las diferencias de tamaño molecular y polaridad se obtiene el diagrama de Tipo III. En este diagrama la línea crítica ya no es continua entre los puntos críticos de los dos componentes, sino que se divide en dos ramas. Una de ellas, la correspondiente al componente más volátil, finaliza en el punto crítico terminal U, intersectando la región trifásica; la otra pasa por un máximo y un mínimo de presiones y después continúa aumentando a presiones elevadas. Sistemas que se comportan de esta manera son etano-metanol (Kuenen, 1982) y dióxido de carbono-agua (Takenouchi, 1964).

El diagrama de Tipo IV es semejante al anterior, sólo que aquí la línea crítica ascendente pasa por un máximo de presión y luego cae bruscamente hasta cortar la región trifásica en el punto crítico terminal inferior L. El comportamiento de la otra rama de la línea crítica es idéntico al del diagrama de Tipo III. Sistemas que se comportan de esta forma son dióxido de carbono-nitrobenceno y dióxido de carbono-escualano (Liphard, 1975).

Esquemáticamente, el diagrama de Tipo V es casi idéntico al anterior. Aquí los líquidos son completamente miscibles para todas las temperaturas inferiores al punto crítico terminal inferior L, quedando reducida la región trifásica en una banda muy estrecha de temperaturas entre los dos puntos críticos terminales. Sistemas que siguen este comportamiento son metano-hexano y etano-etanol (McHugh, 1983).

El diagrama de Tipo VI solamente se ha encontrado en sistemas acuosos. En él, la línea crítica vuelve a ser continua entre los puntos críticos de los dos componentes. Sin embargo, aparece otra línea que une los puntos críticos terminales superior e inferior de la región trifásica. Esta

nueva línea crítica no se extiende a la región líquido-gas, y presenta un máximo de presión. En algunos casos puede aparecer también una nueva separación de las fases líquidas a presiones muy elevadas, unidas por una línea crítica con un mínimo de presiones. Ejemplos de sistemas con este comportamiento es el agua-butanol.

3.1.2. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS EQUILIBRIOS DE FASES.

El objetivo fundamental de la medida del equilibrio de fases es determinar los valores de las variables intensivas temperatura, presión y composición de todas las fases en condiciones de equilibrio termodinámico.

Los datos experimentales de los equilibrios en extracción supercrítica (ESC) se suelen determinar por dos procedimientos: método estático o por cargas y método dinámico o de flujo (Brunner, 1994). Los métodos estáticos son todos aquellos métodos en los que los componentes se introducen en un volumen cerrado y se espera hasta que se alcanzan las condiciones de equilibrio. Se puede disminuir el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio aumentando la transferencia de materia con agitación o recirculación de las fases mediante bombeo. Los métodos dinámicos comprenden los métodos en los cuales una fase pasa a través de la otra, una vez alcanzadas las condiciones prefijadas, se supone que a la salida se ha alcanzado el equilibrio.

Otra clasificación de los métodos experimentales para calcular equilibrios de fases a altas presiones se basa en la determinación de la composición, así tendríamos los métodos analíticos (o de muestreo directo) y los métodos sintéticos (o indirectos) (Dohn, 1995). Esta clasificación hace, a su vez, diferentes clasificaciones dentro de cada método quedando

definidos la mayor parte de los métodos existentes. En la figura 3.3 se esquematizan estos métodos.

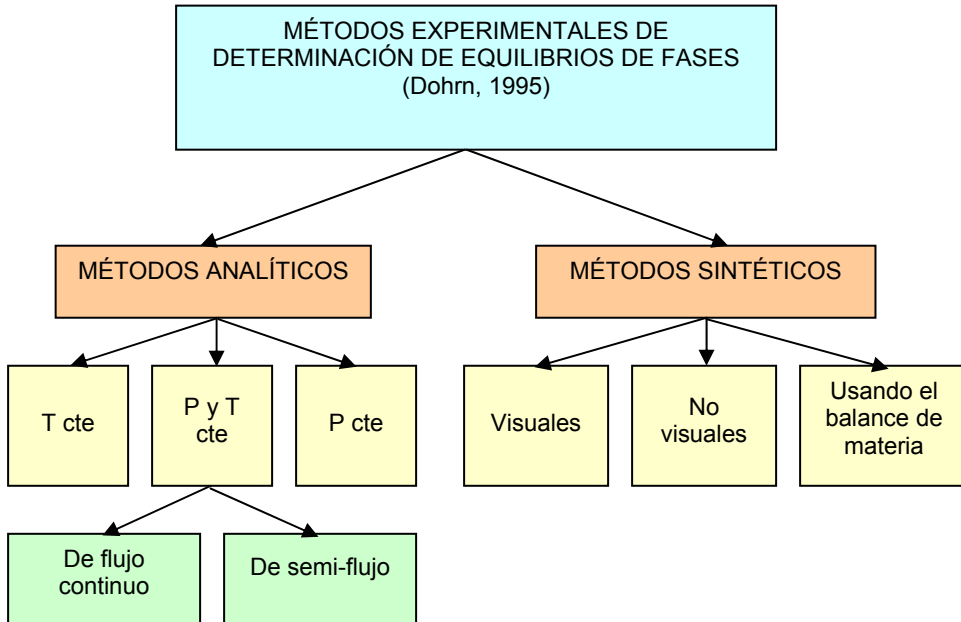


Figura 3.3. Métodos experimentales de determinación de equilibrios de fases.

3.1.2.1. MÉTODOS ANALÍTICOS

Los métodos analíticos incluyen aquellos en los que se determina la composición de las fases coexistentes. Esto se puede hacer tomando muestras de cada fase y analizándolas fuera de la celda a presión normal o utilizando métodos fisicoquímicos de análisis dentro de la celda de equilibrio, como por ejemplo espectroscopía (Kaiser, 1992).

El tomar muestra de la celda puede causar un considerable descenso en la presión, lo cual alteraría significativamente las fases en equilibrio. Esta pérdida de presión puede ser eliminada utilizando una celda de volumen variable (Staby, 1991) o utilizando una celda de equilibrio lo

suficientemente grande como para que la caída de presión sea despreciable y no afecte a la composición de las fases.

Los métodos analíticos pueden clasificarse según la forma de alcanzarse el equilibrio en métodos a temperatura constante, métodos a presión y temperatura constante y en métodos a presión constante.

Métodos a temperatura constante:

En ellos la celda de equilibrio es cargada con las sustancias de interés. Después de alcanzar la temperatura deseada, la mezcla se mantiene a temperatura constante. Al principio del experimento, la presión se ajusta por encima o por debajo del valor de equilibrio deseado, dependiendo de cómo el equilibrio modifique la presión. Posteriormente la presión puede ser reajustada añadiendo o eliminando gas, o modificando el volumen de la celda de equilibrio. Normalmente, se mantiene el equilibrio durante al menos 30 minutos después de que la presión ha alcanzado el valor deseado. El tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio entre fases se puede reducir mediante agitación de la mezcla o recirculación de una o más fases. Antes de analizar la composición de las fases coexistentes, la mezcla debe permanecer algún tiempo sin agitación o recirculación para facilitar la separación de las fases (Wäterling, 1991).

Los métodos a temperatura constante se pueden llevar a cabo con equipos de laboratorio relativamente simples y económicos; además se consiguen resultados reproducibles si la experimentación es llevada a cabo cuidadosamente.

Métodos a presión y temperatura constantes.

En los métodos a presión y temperatura constante, también llamados métodos dinámicos, uno o más fluidos se bombean continuamente a una

celda de equilibrio termostataada. La presión se mantiene constante controlando la corriente efluente, normalmente la fase vapor. Estos métodos a su vez pueden ser métodos de flujo continuo o métodos de semi-flujo.

En los métodos de *flujo continuo* los componentes precalentados son alimentados mediante bombas de alta presión dentro de un mezclador donde se alcanza la temperatura deseada. La corriente alimentada al mezclador se separa dentro de una celda de equilibrio en una fase líquida y otra gaseosa. Los efluentes de ambas fases se van extrayendo continuamente, se despresurizan y acumulan; posteriormente se analizan, normalmente una vez acabado el experimento. Estos métodos tienen como ventaja el hecho de no alterar el equilibrio durante la toma de muestra; además se pueden hacer medidas a temperaturas elevadas sin que se produzca craqueo térmico o reacciones de polimerización ya que el tiempo de residencia de los componentes en el sistema es muy corto (Hutchenson, 1990). Por ende, estos métodos sólo pueden ser usados cuando el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es lo suficientemente corto.

En los métodos de *semi-flujo*, sólo fluye una fase mientras que la otra permanece en la celda de equilibrio. Estos métodos también se denominan métodos de flujo de paso simple o métodos de circulación de gas puro. Para la medida del equilibrio líquido-vapor, la corriente de gas previamente presurizada se pasa a través de dos celdas colocadas en serie que contienen el líquido. La primera celda sirve para saturar el gas y la segunda como celda de equilibrio propiamente dicha. Una vez que el gas efluente abandona la celda de equilibrio, se despresuriza en una trampa donde se recoge la fase líquida que es analizada, el volumen de gas que abandona la trampa puede medirse fácilmente con una bureta de gases o cualquier otro dispositivo (Lee, 1988). El principal inconveniente de este método es la incertidumbre de haber alcanzado el equilibrio.

Métodos a presión constante.

Estos métodos utilizan un ebulómetro, en el cual una mezcla de composición conocida se lleva a ebullición a una determinada presión. La composición de la fase líquida y de vapor cambia con el tiempo hasta alcanzar el estado estacionario cuyo valor variará muy poco del verdadero valor de equilibrio. Normalmente este método se utiliza a bajas presiones, hasta un máximo de 30 atm (Olson, 1989).

3.1.2.2. MÉTODOS SINTÉTICOS.

La idea de los métodos sintéticos es preparar una mezcla de composición conocida y observar el comportamiento de fase en una celda de equilibrio, sin necesidad de análisis. En la celda de equilibrio se añaden cantidades conocidas de los componentes, y se ajustan la presión y la temperatura hasta que la mezcla es homogénea; entonces se varía la presión o la temperatura hasta que se observa una nueva fase (Suppes, 1989). Cada experiencia proporciona un punto en el diagrama P-T-x.

Los métodos sintéticos pueden ser utilizados cuando los métodos analíticos fallan, como por ejemplo cuando en determinadas condiciones las fases tienen densidades parecidas, lo cual dificultaría la separación de las mismas.

Normalmente, estos métodos son fáciles y rápidos y al no tener que analizar las fases, la experimentación es menos costosa. Sin embargo, para sistemas multicomponentes los métodos sintéticos proporcionan menos información que los métodos analíticos y se necesitan experiencias adicionales, como por ejemplo medidas del índice de refracción (Bolz, 1991).

Estos métodos a su vez se pueden dividir en métodos sintéticos visuales, métodos sintéticos no visuales y métodos sintéticos utilizando el balance de materia.

Métodos visuales sintéticos.

La apariencia de una nueva fase se detecta visualmente por la aparición de turbidez o del menisco entre las fases. Este método puede ser utilizado para la determinación de equilibrio líquido-vapor, sólido-fluido o comportamientos de fase más complicados como equilibrio multifase o para medir la solubilidad de gases en soluciones de electrolitos.

Sin embargo, hay que tener en cuenta, que para sistemas isotrópicos donde las fases coexistentes tienen aproximadamente el mismo índice de refracción, la observación visual es imposible.

Métodos sintéticos no visuales.

Estos métodos son una alternativa a la observación visual, en los cuales se monitoriza alguna propiedad física para detectar la transición de fase. Si el volumen total de una celda de volumen variable puede ser medido exactamente, el cambio brusco de la pendiente en el gráfico presión-volumen nos dará la existencia de una nueva fase más exactamente que con la observación visual. Otros autores usan una técnica de microondas para detectar la transición de fase.

Métodos sintéticos utilizando el balance de materia.

Para sistemas con dos grados de libertad (como equilibrio binario de dos fases o equilibrio ternario de tres fases), las composiciones quedan fijadas al fijar la temperatura y la presión. Midiendo la densidad de las fases y el

volumen total para diferentes celdas se puede calcular la composición de las fases utilizando el balance de materia.

3.1.3. CÁLCULO TEÓRICO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES.

El equilibrio es un estado en el cual no ocurren cambios con respecto al tiempo de las propiedades macroscópicas de un sistema (Smith, 1996).

Para tener un sistema en equilibrio se considera el equilibrio interno respecto a tres procesos:

1. Transferencia de calor entre dos fases cualesquiera de un sistema heterogéneo.
2. Desplazamiento de una interfase.
3. Transferencia de masa de cualquier componente del sistema a través de la interfase.

Los potenciales que gobiernan los dos primeros procesos son la temperatura y la presión, respectivamente. Mientras que el potencial que rige el tercer proceso es el denominado por Gibbs potencial químico μ_i .

El resultado general, para un sistema heterogéneo formado por π fases y m componentes, es que, en el equilibrio con respecto a los procesos descritos, se cumple:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (3.2)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \\ &\vdots \\ \mu_m^{(1)} &= \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \end{aligned} \quad (3.4)$$

donde el superíndice entre paréntesis indica la fase y el subíndice se refiere al componente.

Para una sustancia pura i la expresión del potencial químico en función de la temperatura y la presión viene dada por la siguiente expresión:

$$d\mu_i = -s_i \cdot dT + v_i \cdot dP \quad (3.5)$$

siendo s_i la entropía molar, y v_i el volumen molar. Hay que señalar que en un sistema no se puede calcular el valor "absoluto" del potencial químico, sino sólo variaciones del mismo motivadas por el cambio de temperatura, presión o composición.

Integrando y despejando μ_i , a una cierta temperatura T y presión P , se obtiene:

$$\mu_i(T,P) = \mu_i(T^r, P^r) - \int_{T^r}^T s_i dT + \int_{P^r}^P v_i dP \quad (3.6)$$

donde el superíndice r se refiere al estado de referencia elegido.

Las dos integrales del segundo miembro de la ecuación (3.6) pueden calcularse a partir de datos térmicos y volumétricos en el rango de temperaturas entre T^r y T y de presiones entre P^r y P . Sin embargo, no se conoce el potencial químico $\mu_i(T^r, P^r)$. Por consiguiente, el potencial químico a T y P sólo se puede expresar con relación a su valor en el estado de referencia elegido designado por T^r y P^r .

Con el fin de designar un estado de referencia adecuado, G.N. Lewis consideró el potencial químico de un gas ideal puro, y después generalizó el resultado obtenido a todos los sistemas. A partir de la ecuación (3.5):

$$v_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T \quad (3.7)$$

Sustituyendo la ecuación de un gas ideal ($v_i = RT/P$) e integrando a temperatura constante, se tiene:

$$\mu_i - \mu_i^0 = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (3.8)$$

Para generalizar esa ecuación a cualquier cambio isotermo de cualquier componente de cualquier sistema, sólido, líquido o gas, puro o mezclado, ideal o no; Lewis definió la función f , llamada fugacidad:

$$\mu_i - \mu_i^0 = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (3.9)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico de un gas ideal, y P^0 es la presión del gas ideal.

La fugacidad es una función relativa porque su valor numérico es siempre relativo al de un gas ideal de fugacidad unidad; en otras palabras, la fugacidad del estado estándar, f_i^0 , se fija igual a 1 atm.

Para dos fases α y β se puede escribir:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} \right) \quad (3.10)$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \right) \quad (3.11)$$

En el equilibrio $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$, y en consecuencia:

$$\mu_i^{0\alpha} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} \right) = \mu_i^{0\beta} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \right) \quad (3.12)$$

De esta ecuación y con la hipótesis de que $\mu_i^{0\alpha} = \mu_i^{0\beta}$, se puede deducir que la condición de equilibrio, de igual validez que la igualdad de potenciales químicos es la igualdad de fugacidades

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (3.13)$$

Que será la expresión que se utilizará de ahora en adelante para definir el equilibrio.

En el cálculo del equilibrio es conveniente relacionar las propiedades termodinámicas, en este caso la fugacidad, con datos volumétricos que suelen expresarse mediante una *ecuación de estado*. Las ecuaciones de estado utilizan la temperatura y el volumen como variables independientes, y, por tanto, disponer de ecuaciones para las propiedades termodinámicas en función de T y V tiene una importancia práctica.

Como se acaba de ver, la fugacidad está relacionada con el potencial químico; pero el potencial químico está directamente relacionado con la energía libre de Gibbs, que, por definición, se fundamenta en la entropía y la entalpía. Por tanto, si se quiere relacionar las fugacidades con datos volumétricos, se debe comenzar por relacionar la entalpía y la entropía con la presión, a temperatura y composición constantes, para lo cual se utilizan las relaciones de Maxwell.

$$dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP \quad (3.14)$$

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} dP \quad (3.15)$$

Teniendo en cuenta la definición de las propiedades termodinámicas quedará:

$$U = H - PV \quad (3.16)$$

$$A = H - PV - TS \quad (3.17)$$

$$G = H - TS \quad (3.18)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (3.19)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (3.20)$$

Integrando estas ecuaciones a temperatura y composición constantes se obtienen las ecuaciones (3.21) a (3.27), en las cuales:

h_i^0 es la entalpía molar de i puro, como gas ideal, a temperatura T .

s_i^0 , es la entropía molar de i puro, como gas ideal, a temperatura T y 1 bar.

$$\mu_i^0 = h_i^0 - Ts_i^0 \quad \text{y} \quad f_i^0 = 1 \text{ bar.}$$

n_i , cantidad de sustancia i .

n_T , cantidad de sustancia total.

$y_i = n_i/n_T$, fracción molar de i .

Todas las propiedades extensivas indicadas con letras mayúsculas (V , U , H , S , A y G) representan la propiedad total para n_T moles y, por tanto, no se refieren a un mol. Las propiedades intensivas son las referidas a un mol y se indican con letras minúsculas (v , u , h , s , a y g). En todas estas ecuaciones la presión está en bares.

$$U = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP - PV + \sum_i n_i h_i^0 \quad (3.21)$$

$$H = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP + \sum_i n_i h_i^0 \quad (3.22)$$

$$S = \int_0^P \left[\frac{n_T R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP - R \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i s_i^0 \quad (3.23)$$

$$A = \int_0^P \left(V - \frac{n_T RT}{P} \right) dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P - PV + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0) \quad (3.24)$$

$$G = \int_0^P \left(V - \frac{n_T RT}{P} \right) dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0) \quad (3.25)$$

$$\mu_i = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \ln y_i P + h_i^0 - Ts_i^0 \quad (3.26)$$

y finalmente

$$\boxed{R \cdot T \cdot \ln \phi_i = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i}{y_i \cdot P} \right) = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{R \cdot T}{P} \right) dP} \quad (3.27)$$

Donde $\bar{v}_i \equiv (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_j}$ es el volumen molar parcial del componente i ($\bar{v}_i = v_i$ en el caso de los componentes puros), y_i es la fracción molar del componente i . A la relación adimensional $f_i / y_i P$ se la denomina coeficiente de fugacidad y se escribe como ϕ_i . Para una mezcla de gases ideales $\phi_i = 1$.

La integral a través de la cual se puede calcular el coeficiente de fugacidad o la fugacidad como tal, quedará resuelta conociendo la función que relaciona el volumen con la presión, la temperatura y las composiciones en todo el intervalo de presiones. En los casos más sencillos se dispone de una ecuación de estado general que responde al comportamiento del fluido puro o sus mezclas.

En este caso, la situación es complicada dado que se trabaja con fluidos supercríticos, es decir, a altas presiones, región en la cual el comportamiento de muchas sustancias es desconocido y se ajusta a complicadas ecuaciones de estado o no responde a ninguna de carácter general o válida para amplios intervalos de presiones. Los cálculos por tanto de la termodinámica del equilibrio a altas presiones adquieren gran complejidad en la mayoría de los casos.

3.2. ECUACIONES DE ESTADO (EoS)

El estado de una sustancia queda definido cuando se fijan la temperatura, la presión y el volumen. Estas tres propiedades se relacionan mediante las ecuaciones de estado, de manera que dos de estas propiedades son independientes. Una adecuada ecuación de estado nos sirve para conocer presiones de vapor, propiedades críticas, densidades de sustancias puras y mezclas, etc. Además, la utilización de ecuaciones adecuadas permite definir la solubilidad de sustancias en diferentes disolventes, como ya se indicó anteriormente.

Un gran número de ecuaciones de estado se han definido en la literatura, existiendo numerosas revisiones bibliográficas al respecto (Sandler, 1994; Mühlbauer, 1995; Economou, 1996; Wei, 2000; Poling, 2001). A partir de estos estudios se ha observado que la mayoría de las ecuaciones de estado pueden clasificarse según las siguientes categorías:

1. Ecuación de Virial; la cual se deduce de la teoría molecular, pero es limitada en su intervalo de aplicabilidad. Es un polinomio de la presión (P) o de la inversa del volumen ($1/V$). Cuando se utiliza el término de segundo o tercer orden puede representar ligeras modificaciones del comportamiento de gas ideal, pero no las propiedades del líquido.
2. EoS cúbicas o cuadráticas en volumen, permiten el cálculo del volumen para una presión y temperatura dadas mediante resolución analítica. Estas ecuaciones están basadas en la ecuación de Van der Waals. Tienen una base semi-teórica, y pueden representar el comportamiento tanto del líquido como del vapor sobre intervalos limitados de temperatura y presión para muchas sustancias, pero no para todas.

3. EoS no-analíticas; al contrario que con las anteriores el volumen no puede ser calculado a partir de la presión y la temperatura. Son aplicables sobre un intervalo mayor de presiones y temperaturas, pero normalmente requieren un gran número de parámetros. Estos modelos incluyen formas empíricas de la EoS original y modificada de Benedict-Webb-Rubin (MBWR), modelos semi-teóricos como la teoría de la perturbación que incluye polinomios de la densidad de orden elevado, y ecuaciones teóricas químicas.

3.2.1. ECUACIÓN DE ESTADO DE VIRIAL

La ecuación de estado de Virial es un desarrollo de Taylor polinómico de la presión o de la inversa del volumen, mientras que los coeficientes de la ecuación para un fluido puro dependen únicamente de la temperatura. La ecuación de Virial para el factor de compresibilidad (Z), viene dada por la siguiente expresión:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B\left(\frac{P}{RT}\right) + (C - B^2)\left(\frac{P}{RT}\right)^2 + \dots \quad (3.28a)$$

$$= 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (3.28b)$$

donde los coeficientes B , C ,... son llamados el segundo, tercero,... coeficientes de Virial, los cuales pueden ser deducidos mediante Mecánica Estadística. El término B/V aparece debido a las interacciones entre pares de moléculas; el término C/V^2 tiene en cuenta las interacciones ternarias, etc.

La ecuación de Virial sólo se utiliza con el segundo y tercer término y para sistemas gaseosos. Ello es debido a:

- 1) La ecuación de Virial da errores a altas presiones.
- 2) Relaciones de fuerzas moleculares de mayor orden son difícilmente cuantificables.
- 3) EoS alternativas son más exactas para líquidos y fluidos densos.

El intervalo general de aplicabilidad se da en la tabla 3.1 (Poling, 2000).

Tabla 3.1. Intervalo de condiciones para valores exactos de Z de la ecuación de Virial utilizando metano (Poling, 2000).

Ecuación	<1% Error	<1% Error	<5% Error	<5% Error
$Z = 1+B/V$	$\rho V_c < 0,18$	$T/T_c < 0,82$	$\rho V_c < 0,35$	$T/T_c < 0,90$
$Z = 1+BP/RT$	$\rho V_c < 0,10$	$T/T_c < 0,70$	$\rho V_c < 0,20$	$T/T_c < 0,80$
$Z = 1+B/V+C/V^2$	$\rho V_c < 0,80$	$T/T_c < 0,95$	$\rho V_c < 1,50$	$T/T_c < 0,99$
$Z = 1+ BP/RT+(C-B^2)*$ $*(P/RT)^2$	$\rho V_c < 0,15$	$T/T_c < 0,80$	$\rho V_c < 0,35$	$T/T_c < 0,90$

3.2.2. EOS CÚBICAS Y CUADRÁTICAS

Estas ecuaciones implican una función $f_V(T,P)$ con una potencia del volumen no mayor de 4; de manera que para una temperatura y presión dadas se puede conocer el volumen utilizando cálculos numéricos. Las ecuaciones cúbicas en el volumen son las más utilizadas, mientras que las cuadráticas han sido desarrolladas únicamente para componentes puros (Shah, 1996).

Las ecuaciones cúbicas en volumen son capaces de representar tanto el estado líquido como el vapor. La principal ventaja de estas ecuaciones es la simplicidad en el cálculo.

La primera ecuación capaz de representar tanto el estado líquido como el vapor fue formulada por van der Waals en 1873 (Brunner, 1994), basada en la suposición de moléculas esféricas con fuerzas atractivas y repulsivas dependientes de la distancia entre las moléculas:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.29)$$

donde T es la temperatura, V es el volumen, P es la presión y R es la constante de los gases.

Esta ecuación es la suma de dos términos, un término que representa las fuerzas de repulsión ($RT/V-b$) con un parámetro b que es el co-volumen ocupado por las moléculas (si las moléculas se representan por esferas perfectas de diámetro σ , entonces $b = 2\pi N\sigma^3/3$, N es el número de Avogadro); y un término de atracción (a/V^2) donde el parámetro a es una medida de las fuerzas atractivas entre las moléculas. Los parámetros a y b pueden ser obtenidos a partir de las propiedades críticas del fluido. La ecuación de van der Waals sólo tiene en cuenta las interacciones entre las moléculas debida a fuerzas de atracción o repulsión.

La ecuación (3.29) da una descripción cualitativa de las fases líquida y vapor y de la transición de fases, pero raramente tiene la suficiente precisión como para calcular las propiedades críticas o el equilibrio de fases.

A partir de la ecuación de van der Waals se han formulado un gran número de ecuaciones más precisas, con el fin de compararlas; la

ecuación de van der Waals puede escribirse utilizando el factor de compresibilidad ($Z = PV/RT$) como:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \quad (3.30)$$

La mayoría de las ecuaciones cúbicas pueden englobarse en las siguientes categorías: 1) Ecuaciones que modifican el término de atracción, 2) ecuaciones que modifican el término de repulsión y, 3) ecuaciones que modifican ambos términos, tanto el de atracción como el de repulsión de la ecuación de van der Waals.

3.2.2.1. ECUACIONES QUE MODIFICAN EL TÉRMINO DE ATRACCIÓN.

Se han propuesto numerosas modificaciones del término de atracción de la ecuación de van der Waals; algunas de las más importantes han sido recopiladas en la tabla 3.2.

Quizá, el modelo más importante de la modificación de la ecuación de estado de van der Waals sea la ecuación de Redlich-Kwong (RK). Esta ecuación añade un término dependiente de la temperatura:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{1,5}(V+b)} \quad (3.31)$$

Para sustancias puras, los parámetros a y b se expresan como:

$$\left. \begin{aligned} a &= 0,4278R^2T_c^{2,5}/P_c \\ b &= 0,0867RT_c/P_c \end{aligned} \right\} \quad (3.32)$$

T_c es la temperatura crítica (K) y P_c es la presión crítica (atm).

Tabla 3.2. Modificaciones del término atractivo de la ecuación de van der Waals (Wei, 2000).

Ecuación	Término atractivo ($-Z^{att}$)
Redlich-Kwong (RK) (1949)	$\frac{a}{RT^{1.5}(V+b)}$
Soave (SRK) (1972)	$\frac{a(T)}{RT(V+b)}$
Peng-Robinson (PR) (1976)	$\frac{a(T)V}{RT[V(V+b)+b(V-b)]}$
Fuller (1976)	$\frac{a(T)}{RT(V+cb)}$
Heyen (1980) (Sandler, 1994)	$\frac{a(T)V}{RT[V^2+(b(T)+c)V-b(T)c]}$
Schmidt-Wenzel (1980)	$\frac{a(T)V}{RT(V^2+ubV+wb^2)}$
Harmens-Knapp (1980)	$\frac{a(T)V}{RT[V^2+Vcb-(c-1)b^2]}$
Kubic (1982)	$\frac{a(T)V}{RT(V+c)^2}$
Patel-Teja (PT) (1982)	$\frac{a(T)V}{RT[V(V+b)+c(V-b)]}$
Adachi et al. (1983)	$\frac{a(T)V}{RT[(V-b_2)(V+b_3)]}$
Stryjek-Vera (SV) (1986)	$\frac{a(T)V}{RT[V^2+2bV-b^2]}$
Yu and Lu (1987)	$\frac{a(T)V}{RT[V(V+c)+b(3V+c)]}$
Treble and Bishnoi (TB) (1987)	$\frac{a(T)V}{RT[V^2+(b+c)V-(bc+d^2)]}$
Schwartzentruber and Renon (1989)	$\frac{a(T)V}{RT[(V+c)(V+2c+b)]}$

Carnahan y Starling (Carnahan, 1972) utilizan esta ecuación para calcular entalpías en fase gas de varias sustancias, algunas de las cuales eran polares y/o no esferas simétricas. Sus resultados muestran que la

EoS de Redlich-Kwong representa una mejora significativa a la ecuación de van der Waals.

La EoS de Redlich-Kwong puede ser utilizada para mezclas binarias aplicando reglas de mezclas a los parámetros de la ecuación no observándose una pérdida de precisión significativa cuando se trabaja con mezclas ternarias.

Posteriormente, se han hecho muchos intentos para mejorar la ecuación de Redlich-Kwong.

Dado que la ecuación de RK no tiene en cuenta la dependencia del término de atracción con la temperatura, Soave (Soave, 1972) sugiere reemplazar el término $a/T^{1.5}$ con un término general $a(T)$ que tenga en cuenta esta dependencia, ya que moléculas distintas (por ejemplo, polares o no-polares) tendrán un comportamiento diferente en función de la temperatura:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)}{RT \cdot (V+b)} \quad (3.33)$$

Tanto $a(T)$ como b siguen calculándose a partir de las propiedades críticas del fluido y además se introduce el factor acéntrico (ω):

$$b = 0,08664 \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (3.34)$$

$$a(T) = a'(T_c) \alpha(T) \quad (3.35)$$

El parámetro $a(T)$ consta de dos términos, uno que se calcula a partir de las propiedades críticas del fluido ($a'(T_c)$) al igual que en la ecuación de Redlich-Kwong, y otro denominado $\alpha(T)$ en el que se tiene en cuenta la dependencia de la temperatura:

$$a'(T_c) = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (3.36)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \left(0,480 + 1,574 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2 \right) \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (3.37)$$

Elliott y Daubert (Elliott, 1985) muestran como la ecuación modificada de Soave (SRK) predice el equilibrio líquido-vapor para 95 sistemas binarios que contenían hidrocarburos, hidrógeno, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Estos autores (Elliott, 1987) muestran que dicha modificación mejora la precisión en el cálculo de los puntos críticos de mezclas.

Debido a que el factor de compresibilidad de la EoS de Redlich-Kwong presenta un valor demasiado alto ($Z_c = 0,333$), Peng y Robinson (Peng, 1976) proponen una dependencia del volumen dada por la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)V}{RT[V(V+b)+b(V-b)]} \quad (3.38)$$

Esta modificación hace que se redefinan los parámetros $a(T)$ y b como:

$$b = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (3.39)$$

$$a(T) = a'(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (3.40)$$

$$a'(T_c) = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (3.41)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + \beta \cdot (1 - T_r)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (3.42)$$

donde β se calcula a partir del factor acéntrico:

$$\beta = 0,37464 + 1,542263 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (3.43)$$

siendo T_c la temperatura crítica (K), P_c la presión crítica (atm), ω el factor acéntrico y T_r la temperatura reducida (T/T_c).

La EoS de Peng-Robinson (PR) predice igual o mejor que la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK) el equilibrio de fases, y predice mejor el equilibrio líquido-vapor en mezclas que contienen hidrógeno y nitrógeno (Han, 1988).

Las ecuaciones de SRK y PR son las más utilizadas en la industria, debido a que tienen gran precisión y calculan la composición de las fases frente a la temperatura y la presión para sistemas tanto binarios como multicomponentes. Para ello, sólo se requiere conocer las propiedades críticas y el factor acéntrico para calcular los parámetros de estas EoS, lo que permite obtener buenas correlaciones para el equilibrio de fases con pocos cálculos. Sin embargo, estas ecuaciones no deben utilizarse para estimar presiones de vapor, dado que predicen valores significativamente más altos que los valores experimentales.

El resto de las ecuaciones que modifican el término de atracción de la ecuación de van der Waals, dadas en la tabla 3.2. no se comentan en el presente trabajo ya que son escasamente utilizadas.

3.2.2.2. ECUACIONES QUE MODIFICAN EL TÉRMINO DE REPULSIÓN.

Con el objeto de mejorar las predicciones de las propiedades volumétricas y de equilibrio de los fluidos utilizados en la industria química, se han desarrollado nuevas modificaciones del término que incluye las fuerzas de repulsión entre las moléculas de las ecuaciones cúbicas de estado.

Algunas de las propuestas para modificar este término de repulsión de la ecuación de van der Waals se dan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Modificaciones del término de repulsión de la ecuación de van der Waals (Wei, 2000).

Ecuación	Término repulsivo ($Z^{hs t}$)
Reiss et al. (1959)	$\frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$
Guggenheim (1965)	$\frac{1}{(1 - \eta)^4}$
Carnahan-Starling (1969)	$\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$
Scott et al. (1971)	$\frac{RT(V + b)}{v(V - b)}$
Boublik (1981)	$\frac{1 + (3\alpha - 2)\eta + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\eta^2 - \alpha^2\eta^3}{(1 - \eta)^3}$

Dentro de estas ecuaciones, la dada por Carnahan y Starling (Carnahan, 1969) es la más ampliamente utilizada (CSvdW). Esta ecuación de estado redefine el término de repulsión para esferas rígidas a partir de consideraciones de dinámica molecular, y viene dada por la siguiente expresión:

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{a}{RTV} \quad (3.44)$$

donde $\eta = b/4V$ es la fracción empaquetada definida en términos del volumen molecular (b). Los parámetros a y b se obtienen a partir de las propiedades críticas ($a = 0,4963R^2T_c^2/P_c$, $b = 0,18727RT_c/P_c$).

La ecuación de Boublik (Boublik, 1981) generaliza el término de repulsión para esferas rígidas de la ecuación de Carnahan y Starling para moléculas con cualquier geometría, introduciendo un parámetro de no-esfericidad (α).

Se ha demostrado (Sadus, 1992) que la EoS de Redlich-Kwong y Peng-Robinson no describen correctamente el punto crítico de mezclas líquido-líquido que manifiestan un comportamiento tipo III en la clasificación de van Konynenburg y Scott. Por el contrario, la ecuación de estado que mejor se adapta a este tipo de comportamiento es la de Carnahan-Starling o la de Guggenheim.

3.2.2.3. ECUACIONES QUE MODIFICAN TANTO EL TÉRMINO DE ATRACCIÓN COMO EL TÉRMINO DE REPULSIÓN.

Otras ecuaciones de estado han sido realizadas modificando el término de atracción y el de repulsión; o lo que es lo mismo, combinando un modelo más exacto de esfera rígida con una dependencia empírica de la temperatura.

Carnahan y Starling (Carnahan, 1972) combinan el término de atracción de la ecuación de Redlich-Kwong con su término de repulsión, obteniendo la ecuación CSRK (Carnahan, Starlin, Redlich, Kwong)

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{a}{RT^{1.5}(V + b)} \quad (3.45)$$

Sus resultados demuestran que esta ecuación mejora la predicción de densidades de hidrocarburos y equilibrio de fases en la región supercrítica.

3.2.3. EOS NO ANALÍTICAS

En este apartado se citan modelos que describen mejor las propiedades de los fluidos y el equilibrio de fases. La mejora de los ordenadores en los últimos años ha dado la posibilidad de obtener resultados rápidamente o hacer la regresión de parámetros para expresiones complicadas; lo cual ha permitido introducir mayores niveles de complejidad y número de parámetros ajustables.

Dentro de las EoS no analíticas se encuentran 1) modelos estrictamente empíricos, 2) modelos semi-empíricos como son los modelos de perturbación y los de asociación química y 3) modelos teóricos que tienen en cuenta el comportamiento cerca de la región crítica.

3.2.3.1. MODELOS EMPÍRICOS.

Dentro de estos tenemos el modelo de Benedict, Webb y Rubin (BWR) y las formulaciones de Wagner.

El modelo BWR

Este modelo combina polinomios de la temperatura con potencias y exponenciales de la densidad dentro de una formulación con ocho parámetros. Posteriormente otros autores han añadido términos y

parámetros obteniéndose las EoS modificadas de Benedict-Webb-Rubin (MBWR). La forma general de las correlaciones de BWR/MBWR es:

$$Z = 1 + f_1(T)/V + f_2(T)/V^2 + f_3(T)/V^n + f_4(T)\left[\left(\alpha + \gamma/V^2\right)/V^m\right]\exp\left(-\gamma/V^2\right) \quad (3.46)$$

las funciones de la temperatura $f_i(T)$ pueden contener hasta 30 parámetros ajustables, en adición a los parámetros m , n , α y γ . Hasta hace poco, esta ecuación ha sido utilizada para las compilaciones de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) y la NIST (*National Institute of Standards and Technology*) de propiedades termodinámicas y volumétricas de fluidos puros.

Modelos de Wagner

Los modelos de Wagner describen una estrategia de optimización por ordenador para establecer EoS de gran precisión mediante una formulación de la energía residual de Helmholtz:

$$A^r/RT = [A(T,V) - A^0(T,V)]/RT \quad (3.47)$$

donde $A^0(T,V)$ es la energía de Helmholtz de un gas ideal a la temperatura T y con un volumen V . Este modelo contiene un gran número de parámetros cuyos valores se obtienen mediante regresión de datos de numerosas propiedades sobre un gran intervalo de condiciones. Las ecuaciones de este tipo describen las propiedades termodinámicas de compuestos puros con una precisión que muchas veces excede a la de las medidas experimentales.

3.2.3.2. *MODELOS SEMI-EMPÍRICOS.*

Dentro de estos modelos nos encontramos los modelos de perturbación y los de asociación química.

Modelos de perturbación

Utilizan valores de referencia para sistemas similares al de interés, de manera que con pequeñas correcciones a los valores de referencia se pueden encontrar los valores buscados. Para modelos de EoS, esto significa que la energía residual de Helmholtz se puede escribir como:

$$A^r/RT = [A_R^r(T,V)/RT] + \sum [A_{Att}^r(T,V)/RT]^{(i)} \quad (3.48)$$

donde la fórmula para el término de perturbación $\sum [A_{Att}^r(T,V)/RT]^{(i)}$ indica las desviaciones respecto al valor de referencia y puede ser calculada a partir de un tratamiento teórico aproximado o riguroso, o de correlaciones de los datos experimentales.

A partir de la ecuación (3.48) se pueden obtener la mayoría de las ecuaciones de estado anteriormente descritas en función de la expresión utilizada para el término de perturbación (Abbott, 1987); así en la ecuación de Virial el sistema de referencia es el gas ideal y el primer término de la perturbación conduce al segundo coeficiente de Virial, el segundo término al tercer coeficiente de Virial, y así sucesivamente. Como el sistema de referencia de la ecuación de Virial es el gas ideal, esta ecuación será útil para gases que no se alejen mucho de las condiciones del gas ideal. Las dos condiciones más importantes de una buena teoría de perturbaciones son que el sistema de referencia esté tan próximo como sea posible al

sistema real y que se conozcan con precisión las propiedades del sistema de referencia.

Una aplicación de este modelo es la ecuación de Pitzer y colaboradores (Pitzer, 1955; Pitzer, 1957; Curl, 1958) en la cual el factor de compresibilidad se representa a temperatura reducida constante y presión reducida constante por una función que depende linealmente del factor acéntrico ω .

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (3.49)$$

siendo $Z^{(0)}$ el factor de compresibilidad de un fluido sencillo (suele utilizarse el argón o kriptón) y $Z^{(1)}$ representa la desviación del factor de compresibilidad de un fluido real. Esta aproximación se utilizó para correlacionar propiedades termodinámicas y volumétricas en el intervalo de temperaturas reducidas de 0,8 a 4,0 y presiones reducidas de 0 a 9,0. Sin embargo, el uso de esta correlación presenta problemas cuando se utiliza en la región crítica, para líquidos a bajas temperaturas o para mezclas con componentes muy ligeros y muy pesados.

La ecuación de Lee-Kesler (Lee, 1975) parte de la ecuación de Pitzer y expresa el factor de compresibilidad de un fluido, Z , como una función del factor de compresibilidad para un fluido sencillo, $Z^{(0)}$, y el factor de compresibilidad para un fluido de referencia, $Z^{(r)}$:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (3.50)$$

El factor de compresibilidad tanto del fluido simple $Z^{(0)}$ como del fluido de referencia $Z^{(r)}$ se representan por la siguiente forma reducida de la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR):

$$Z = \left(\frac{P_r V_r}{T_r} \right) = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right) \quad (3.51)$$

donde V_r y T_r corresponden a los valores de volumen reducido y temperatura reducida, respectivamente. Los parámetros B, C y D vienen dados por las siguientes ecuaciones:

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (3.52)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (3.53)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (3.54)$$

siendo b_i , c_i , d_i , γ y β constantes conocidas para un fluido de referencia y para fluidos sencillos. Cuando se trabaja con hidrocarburos suele utilizarse el n-octano como fluido de referencia, ya que es el hidrocarburo más pesado para el cual hay datos exactos PVT y de entalpía para un amplio intervalo de condiciones.

Una aproximación similar es utilizada para representar de forma analítica otras funciones relacionadas, como la fugacidad y las desviaciones de la idealidad de la entalpía, la entropía y las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante.

Hemptonne y Ungerer (Hemptonne, 1995) analizaron la precisión de varias ecuaciones de estado para estimar la densidad de diferentes hidrocarburos, encontrado errores en torno al 3% para el benceno cuando utilizaban la ecuación de Lee-Kesler; mientras que cuando utilizan

ecuaciones cúbicas como la de Peng-Robinson, los errores aumentan con la temperatura, siendo importantes en las proximidades del punto crítico.

EoS basadas en la teoría química

Las ecuaciones de estado basadas en la teoría química se postulan para explicar las fuertes interacciones que existen entre algunas moléculas debidas a la transferencia de carga y/o puentes de hidrógeno. Esto ocurre en componentes puros como alcoholes, ácidos carboxílicos, agua y ácido fluorhídrico lo que provoca comportamientos diferentes para los vapores de estas sustancias.

En este caso, el tratamiento termodinámico asume que las desviaciones respecto del gas ideal son debidas fundamentalmente a efectos químicos (el número de moléculas que hay en un sistema no es el número de moléculas puestas en él) más algunos efectos físicos definidos por parámetros que tienen en cuenta las fuerzas polares o no polares. Se supone que todas las especies están en equilibrio de reacción; es decir, su concentración puede ser determinada a partir de las constantes de equilibrio con parámetros tales como entalpías y entropías de reacción, junto con los parámetros habituales de las interacciones físicas.

Una de las expresiones más simple y ampliamente utilizada dentro de la teoría química es la ecuación SAFT (*statistical associating fluid theory*, o teoría estadística de fluidos asociados). Esta se basa en la teoría de perturbaciones y fue dada por Champman y colaboradores (Champman, 1989, 1990). La esencia de esta teoría es que la energía residual de Helmholtz viene dada por una suma de expresiones para tener en cuenta no sólo los efectos de las repulsiones de esfera rígida y las fuerzas de dispersión, sino también otros dos efectos: la formación de cadenas (para

moléculas no esféricas) y la asociación y/o solvatación (por ejemplo, enlaces de hidrógeno) entre moléculas diferentes.

$$A^R = A^{er} + A^{cadena} + A^{disp} + A^{asoc} \quad (3.55)$$

La energía de Helmholtz residual es: $A^R(T, V, N) = A(T, V, N) - A^{ideal}(T, V, N)$ donde A^{ideal} es la función de Helmholtz para un gas ideal con igual temperatura y densidad.

En la ecuación (3.55) la suma de los dos primeros términos representa el sistema de referencia de cadenas de esferas rígidas, que incluyen la repulsión molecular (A^{er}) y la unión de cadenas debido a enlaces químicos (A^{cadena}); la suma de los dos últimos términos es la perturbación que tiene en cuenta la atracción molecular (A^{disp}) y la asociación debida a interacciones específicas como enlaces de hidrógeno (A^{asoc}).

A partir de la teoría SAFT se han desarrollado numerosas ecuaciones, ya sea simplificando dicha ecuación o por el contrario, añadiendo nuevos términos (Wei, 2000).

3.2.3.3. MODELOS TEÓRICOS.

Estos modelos se utilizan principalmente en la zona cercana a la región supercrítica, ya que es la zona donde se observan mayores desviaciones a la hora de utilizar las EoS. Esto es debido a que las interacciones moleculares en la región supercrítica afectan a los valores de las propiedades de los fluidos, así por ejemplo, la densidad presenta grandes cambios con pequeñas fluctuaciones en la temperatura o presión, lo cual no se refleja en la mayoría de los modelos de EoS.

Hay varias formas de afrontar el problema:

1. La primera es utilizar una “*función interruptor*”, la cual introduce dos parámetros, uno para la región subcrítica y otro para la región supercrítica (Rowlinson, 1983).
2. Otra aproximación sería “*renormalizar*” T_c y ρ_c de los valores erróneos de una EoS determinada dando los valores correctos (Fox, 1983; Pitzer, 1988; Chou, 1989; Solimando, 1995; Fornasiero, 1999); dentro de esta aproximación hay modelos más o menos rigurosos.
3. Por último, la aproximación más rigurosa incluye funciones de Sengers (Tang, 1991; Kiselev, 1998; Anisimov, 1999); el método original fue desarrollar una EoS que fuera exacta tanto en el punto crítico como en la región próxima al mismo.

Los modelos teóricos anteriormente descritos son poco utilizados ya que utilizan ecuaciones bastante complejas y presentan problemas a la hora de intentar aplicarlos en otras condiciones.

Lo anteriormente expuesto pone de manifiesto el gran número de ecuaciones de estado que se utilizan y la relación existente entre muchas de ellas. Sin embargo, no hay ninguna que describa el comportamiento real de todos los fluidos en todas las condiciones de presión y temperatura, por lo que se considera conveniente hacer una breve discusión sobre el rango de aplicación de las mismas.

3.2.4. DISCUSIÓN SOBRE EOS

La diferencia fundamental entre las diferentes ecuaciones de estado viene dada por la complejidad matemática y por la calidad de los

resultados obtenidos; sobretodo a altas presiones, para líquidos, sustancias polares o polímeros.

Los resultados experimentales proporcionan el último test de precisión de una ecuación de estado. Sin embargo, hay varios factores a tener en cuenta antes de hacer juicios cuantitativos sobre los méritos de las diferentes EoS. Las razones por las cuales un juicio cuantitativo es difícil son las siguientes:

1. El gran número de ecuaciones de estado que podemos encontrar en bibliografía; las cuales normalmente se desarrollan comparándose con diferentes datos experimentales, pero no ofrecen la misma comparación para otras EoS.
2. La exactitud de una EoS a menudo depende de la optimización de los parámetros que intervienen en dicha ecuación; y los parámetros de las EoS suelen estar optimizados para una particular región de interés.
3. La comparación de la efectividad de una EoS para mezclas se complica con la incertidumbre adicional de las diferentes reglas de mezclas y de los parámetros de interacción.
4. La mayoría de los autores adoptan el uso de una determinada EoS, lo cual puede llevar a una considerable inercia para utilizar otras, particularmente si las alternativas son más complicadas.

Cuando se selecciona una determinada EoS para calcular propiedades PVT, hay que tener en cuenta el error cometido para las sustancias y condiciones de interés, así como el esfuerzo necesario para obtener los valores de los parámetros si no se encuentran disponibles en bibliografía.

En el estudio de equilibrio de fases las EoS se usan fundamentalmente para correlacionar los datos experimentales más que para predecirlos. Las

ecuaciones de estado no analíticas proporcionan mejores correlaciones que las ecuaciones cúbicas o cuadráticas; sin embargo, el beneficio de utilizar EoS no analíticas es relativo debido a la complejidad asociada a su uso. El verdadero valor de utilizar ecuaciones teóricas es la posibilidad de predecir el equilibrio de fases y no suele ser recomendable su utilización para correlacionar efectivamente los datos experimentales.

La utilidad de las ecuaciones de estado para el cálculo de los equilibrios de fases está limitada por su habilidad para incluir reglas de mezclas, por lo que a continuación se describirán las reglas de mezclas más utilizadas.

3.3. REGLAS DE MEZCLAS

El hecho de que una misma ecuación de estado pueda ser utilizada para fluidos puros y mezclas depende de la facilidad para obtener parámetros de mezclas que produzcan resultados reales.

Hay un gran número de reglas de mezclas; las cuales deben cumplir las siguientes condiciones:

- Simplicidad.
- No contener demasiados parámetros ajustables.
- Predecir el equilibrio tanto de mezclas binarias como multicomponentes.
- Capaz de prever el equilibrio de mezclas no-polares, no-ideales y asimétricas satisfactoriamente.
- Predecir otras propiedades como entalpía, entropía, etc.

Dado que las ecuaciones cúbicas de estado son las más utilizadas, la regla de mezclas más simple es una media lineal de los parámetros a y b de dichas ecuaciones:

$$a = \sum_i x_i a_i \quad (3.56)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.57)$$

x_i es la fracción molar de cada componente en la mezcla y a_i y b_i son los parámetros del componente puro.

La media aritmética del parámetro b (ecuación (3.57)) es normalmente utilizada (Han, 1988). Hay que recordar que b es el co-volumen, de manera que se puede promediar el diámetro medio de las partículas sin perder demasiada exactitud. Sin embargo, la ecuación (3.56) no produce buenos ajustes con los datos experimentales, lo cual es lógico teniendo en cuenta que el parámetro a se refiere a las fuerzas atractivas entre las moléculas, y al manejar la ecuación (3.56) no se tendrían en cuenta las interacciones entre moléculas distintas.

3.3.1. REGLA DE MEZCLAS DE VAN DER WAALS

Las reglas de mezclas más utilizadas son las de van der Waals, definidas como:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.58)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3.59)$$

donde a_{ii} y b_{ii} son las constantes de la ecuación de estado para el componente puro i , y los parámetros a_{ij} y b_{ij} ($i \neq j$) son calculados a partir de una regla de combinación:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.60)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (3.61)$$

k_{ij} e l_{ij} son parámetros de interacción binaria.

Cuando k_{ij} e l_{ij} son iguales a cero, se tiene la regla de mezclas más simple (ecuaciones (3.56) y (3.57)). Como ya se ha indicado anteriormente, se suele considerar a $l_{ij} = 0$.

El parámetro de interacción binaria k_{ij} inicialmente se considera simétrico ($k_{ij} = k_{ji}$) y dependiente tanto de la temperatura como de la composición.

La regla de mezclas de van der Waals aplicada al parámetro a de la mayoría de las ecuaciones de estado predice con bastante precisión el equilibrio líquido-vapor utilizando sólo un parámetro binario ajustable k_{ij} . Sin embargo, presenta problemas cuando se utiliza en sistemas complejos, tales como mezclas de sustancias polares y no-polares, mezclas con grandes diferencias de tamaño, sistemas que incluyen polímeros, etc.

3.3.1.1. MODIFICACIONES DE LA REGLA DE MEZCLAS DE VAN DER WAALS

Tabla 3.4. Reglas de mezclas dependientes de la composición (Wei, 2000).

Referencia	a_{ij} de la ecuación (3.60)
Adachi y Sugie (1986)	$(a_i a_j)^{1/2} [1 - l_{ij} + m_{ij} (x_i - x_j)]$
Panagiotopoulos y Reid (1986)	$(a_i a_j)^{1/2} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i]$
Stryjek y Vera (1986) (tipo Margules)	$(a_i a_j)^{1/2} (1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji})$
Stryjek y Vera (1986) (tipo Van Laar)	$(a_i a_j)^{1/2} \left[1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right]$
Schwartzentruber (1987)	$(a_i a_j)^{1/2} \left[1 - k_{ij} - l_{ij} \frac{m_{ij} x_i - m_{ji} x_j}{m_{ij} x_i + m_{ji} x_j} (x_i + x_j) \right]$ $k_{ji} = k_{ij}; \quad l_{ji} = -l_{ij}; \quad m_{ji} = 1 - m_{ij}; \quad k_{11} = l_{11} = 0$
Sandoval (1989)	$(a_i a_j)^{1/2} [1 - (k_{ij} x_i + k_{ji} x_j) - 0,5(k_{ij} + k_{ji})(1 - x_i - x_j)]$

Se han propuesto muchas modificaciones para la regla de mezclas de van der Waals; la mayoría de ellas incluyen parámetros de interacción binaria dependientes de la composición para el cálculo del parámetro a , y dejan la ecuación relativa al parámetro b inalterada. Una relación no exhaustiva de estas ecuaciones se presenta en la tabla 3.4. donde k , l y m son parámetros de interacción binaria.

3.3.2. REGLA DE MEZCLAS SEGÚN LOS MODELOS DE ENERGÍA LIBRE DE EXCESO

El comportamiento de la fase gas de una mezcla se puede describir con suficiente precisión con una ecuación de estado; mientras que la fase líquida presenta mayores desviaciones debido a las fuerzas de unión entre las moleculares. La “no-idealidad” de la fase líquida se describe mediante propiedades que miden sus desviaciones, no del comportamiento de gases ideales sino de disoluciones ideales.

Las funciones de exceso son la diferencia entre el valor de una propiedad termodinámica para una disolución y el valor de esta misma propiedad para una disolución ideal en las mismas condiciones de presión, temperatura y composición. Esta definición es análoga a la de las propiedades residuales; sin embargo, las propiedades en exceso no tienen sentido para componentes puros, en tanto que las propiedades residuales existen tanto para componentes puros como para mezclas.

La energía Gibbs de exceso molar parcial para el componente i se define como:

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_{i(\text{real})} - \bar{g}_{i(\text{ideal})} \quad (3.62)$$

La relación entre la energía libre de Gibbs de exceso molar parcial y los coeficientes de actividad se obtiene recurriendo a la definición de fugacidad. A temperatura y presión constantes, se puede escribir, para el componente i de la disolución:

$$g_i^E = RT \ln \frac{f_{i(\text{real})}}{f_{i(\text{ideal})}} \quad (3.63)$$

Dado que $f_{i(\text{real})} = \gamma_i x_i f_i^0$ y $f_{i(\text{ideal})} = x_i f_i^0$ siendo γ_i el coeficiente de actividad, x_i la fracción molar y f_i^0 la fugacidad en el estado estándar del componente i , la expresión anterior quedaría como:

$$g_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3.64)$$

Por lo tanto, la energía libre de Gibbs molar de exceso (g^E) será:

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (3.65)$$

La ecuación (3.65) para mezclas en función de los coeficientes de fugacidad daría la siguiente expresión:

$$\frac{g^E(T, P, x_i)}{RT} = \ln \varphi_m(T, P, x_i) - \sum_i x_i \ln \varphi_i(T, P) \quad (3.66)$$

Donde φ_m es el coeficiente de fugacidad de la mezcla, y φ_i el coeficiente de fugacidad del componente i .

Los coeficientes de fugacidad se pueden relacionar con el factor de compresibilidad (Z) utilizando el volumen como variable independiente mediante la ecuación (Smith, 1997):

$$\ln \phi = Z - \ln Z - \int_{\infty}^V \frac{Z-1}{V} dV \quad (3.67)$$

Mediante las ecuaciones (3.66) y (3.67) se obtienen las funciones de Gibbs y de Helmholtz que pueden fácilmente relacionarse con las ecuaciones de estado:

$$\begin{aligned} \frac{g_{EoS}^E(T,P,x_i)}{RT} = & \left(Z_m(T,P,x_i) - \sum_i x_i Z_i(T,P) \right) - \left(\ln Z_m(T,P,x_i) - \sum_i x_i \ln Z_i(T,P) \right) \\ & - \left[\int_{\infty}^{V_m(T,P,x_i)} \frac{Z_m-1}{V_m} dV - \sum_i x_i \int_{\infty}^{V_i(T,P)} \frac{Z_i-1}{V_i} dV \right] \end{aligned} \quad (3.68a)$$

$$\frac{A_{EoS}^E(T,P,x_i)}{RT} = - \left(\sum_i x_i \ln \frac{Z_m(T,P,x_i)}{Z_i(T,P)} \right) - \left[\int_{\infty}^{V_m(T,P,x_i)} \frac{Z-1}{V} dV - \sum_i x_i \int_{\infty}^{V_i(T,P)} \frac{Z_i-1}{V_i} dV \right] \quad (3.68b)$$

Para una ecuación cúbica del tipo de van der Waals las ecuaciones (3.68a) y (3.68b) pueden expresarse como (Orbey, 1995b)::

$$\begin{aligned} \frac{g_{EoS}^E}{RT} = & Z_m - \sum_i x_i Z_i - \sum_i x_i \ln \left(\frac{Z_m}{Z_i} \right) - \sum_i x_i \ln \left[\frac{1 - \frac{b_m}{V_m}}{1 - \frac{b_i}{V_i}} \right] + \left(\frac{a_m}{b_m RT} \right) C(V_m) \\ & - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right) C(V_i) \end{aligned} \quad (3.69a)$$

y

$$\frac{A_{EoS}^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln\left(\frac{Z_m}{Z_i}\right) - \sum_i x_i \ln\left[\frac{1 - \frac{b_m}{V_m}}{1 - \frac{b_i}{V_i}}\right] + \left(\frac{a_m}{b_m RT}\right) C(V_m) - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT}\right) C(V_i) \quad (3.69b)$$

$C(V)$ es una función que depende del volumen molar y que es específica para la EoS elegida. Por ejemplo, para la ecuación de estado de Peng-

$$\text{Robinson } C(V) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln\left\{\frac{V + (1 - \sqrt{2})b}{V + (1 + \sqrt{2})b}\right\}.$$

De estas ecuaciones se deduce que las energías libres de exceso de Gibbs y de Helmholtz de mezclas son función de la presión (tanto como de la temperatura y la composición), mientras que los modelos de coeficientes de actividad son independientes de la presión. Consecuentemente, la igualdad entre g^E (o A^E) y un modelo que combine una EoS y coeficientes de actividad puede hacerse rigurosamente sólo para una presión dada. Por lo tanto, los modelos que combinan las ecuaciones de estado y los coeficientes de actividad se clasifican en dos grupos: los que hacen esta unión a presión infinita y los que la hacen a baja presión o presión cero.

Como se verá más adelante, para el límite de presión infinita, se supone que las moléculas están tan íntimamente empaquetadas que no hay volumen libre ($V_i \rightarrow b_i$ y $V_m \rightarrow b_m$), de manera que las ecuaciones (3.69a) y (3.69b) quedarán como:

$$\frac{g_{EoS}^E(T, P \rightarrow \infty, x_i)}{C^* RT} = \frac{1}{RT} \left[\frac{a_m}{b_m} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \right] + \frac{P}{RT} \sum_i x_i (b_m - b_i) \quad (3.70a)$$

y

$$\frac{A_{EoS}^E(T, P \rightarrow \infty, x_i)}{C^* RT} = \frac{1}{RT} \left[\frac{a_m}{b_m} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \right] \quad (3.70b)$$

3.3.2.1. MODELOS DE ENERGÍA LIBRE DE EXCESO A PRESIÓN INFINITA

Huron y Vidal (Huron, 1979) fueron los primeros en proponer un método para derivar reglas de mezclas para las ecuaciones de estado de los modelos de energía libre de exceso de Gibbs.

Aplicando la regla de mezclas lineal (ecuación 3.57) para el parámetro b , obtenemos la siguiente expresión para el parámetro a :

$$a_m = b_m \left[\sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g_{\infty}^E(T, x_i)}{C^*} \right] \quad (3.71)$$

C^* es una constante, la cual tiene un valor $C^* = -\ln 2$ para la ecuación de Soave-Redlich-Kwong; y para la de Peng-Robinson (dado que $C(V_m=b_m) = C(V_i=b_{ii}) = C^*$) $C^* = \left[\ln(\sqrt{2} - 1) / \sqrt{2} \right] = -0,62323$.

g_{∞}^E es el valor de la energía libre de exceso de Gibbs a presión infinita.

Huron y Vidal (Huron, 1979) demuestran que su regla de mezclas proporciona buenos resultados para mezclas no-ideales. Soave (Soave, 1984) encuentra que la regla de mezclas de Huron-Vidal representa una mejora sobre la regla de mezclas cuadráticas clásicas y correlaciona datos de equilibrio líquido-vapor para sistemas no-ideales con exactitud.

El principal problema de esta regla de mezclas deriva de su condición de presión infinita, de manera que no da buenos resultados cuando se trabaja a bajas presiones.

A partir de la regla de mezclas de Hurón-Vidal se han desarrollado modelos similares capaces de predecir el equilibrio a altas temperaturas y presiones, incluyendo compuestos en estado supercrítico; algunas de estas se presentan en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Reglas de mezclas según los modelos de energía libre de exceso de Gibbs a presión infinita (Ghosh, 1999).

Referencia	Ecuación
Huron-Vidal	$a_m = b_m \sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g_\infty^E}{C^*}$
Kurihara et al.	$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} - \frac{b_m}{C^*} g_\infty^E$
Wong-Sandler	$a_m = b_m \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g_\infty^E}{C^*} \right]$ $b_m = \frac{\left[\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \right]}{\left[RT - \frac{g_\infty^E}{C^*} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \right]}$
HVOS	$\frac{a_m}{b_m RT} = \frac{g_\infty^E}{C^{HVOS} RT} + \frac{1}{C^{HVOS}} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}$
CHV	$\frac{a_m}{b_m RT} = \frac{g_\infty^E}{C^* RT} + \frac{1-\delta}{C^*} \sum_i x_i \ln \frac{b_m}{b_i} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}$

La variación de Kurihara et al. es muy similar a la regla de mezclas de Huron-Vidal y presenta las mismas deficiencias que ésta.

La regla de mezclas de Wong-Sandler utiliza principalmente la energía libre de exceso de Helmholtz más que la energía libre de exceso de Gibbs. Sin embargo, una aproximación razonable será:

$$A_\infty^E(T, P = \infty, x_i) \approx A_\infty^E(T, P^*, x_i) = g_\infty^E(T, P^*, x_i) - P^* V^E(T, P^*, x_i) \approx g_\infty^E(T, P^*, x_i)$$

(3.72)

P^* es cualquier presión (baja) a la cual se tengan datos experimentales, la última igualdad es válida, sólo si la presión es lo suficientemente baja. La regla de mezclas de Wong-Sandler (WS) añade parámetros de interacción binaria para calcular a_{ij} y b_{ij} , lo cual la hace más flexible.

La regla de mezclas HVOS (regla de mezclas de Huron-Vidal modificada por Orbey y Sandler) (Orbey, 1995a) permite tratar algunos pares binarios en la mezcla con el modelo de coeficientes de actividad, y otros con la regla de mezclas de van der Waals.

CHV (regla de mezclas de Huron-Vidal corregida) es muy similar a la anterior, sólo que introduce un nuevo parámetro δ .

3.3.2.2. *MODELOS DE ENERGÍA LIBRE DE EXCESO A PRESIÓN BAJA O CERO*

Un gran número de modificaciones se han presentado a la regla de mezclas de Huron-Vidal con el fin de reducir la dependencia de la energía libre de exceso de Gibbs con la presión. Todas estas modificaciones se basan en aplicar una variación del modelo a presión nula en la cual se supone que el volumen del líquido es independiente de la presión.

A presión cero la energía libre de exceso de Gibbs se iguala con la energía libre de exceso de Helmholtz:

$$g^E = A^E + PV^E \Rightarrow P = 0; \quad g^E = A^E \quad (3.73)$$

Modificando la ecuación (3.69a) para $P = 0$ se obtiene (Orbey, 1995):

$$\begin{aligned} \frac{g_0^E}{RT} = & -\sum_i x_i \ln \left(\frac{V_m^0 - b_m}{V_i^0 - b_i} \right) - \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) + \left(\frac{a_m}{b_m RT} \right) C(V_m^0) \\ & - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right) C(V_i^0) \end{aligned} \quad (3.74)$$

Esta ecuación puede ser rescrita utilizando un parámetro $\alpha = a/bRT$, dando la siguiente expresión (Michelsen, 1990):

$$\left(\frac{g_0^E}{RT} \right)_{EoS} = -\sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) + Q(\alpha_m) - \sum_i x_i Q(\alpha_i) \quad (3.75)$$

En función del valor que se le da a la función $Q(\alpha)$ se obtienen diferentes reglas de mezclas, las más significativas se presentan en la tabla 3.6.

Las reglas de mezclas de este tipo más utilizadas son las de Michelsen-Huron-Vidal, tanto la de primer orden (MHV1) como la de segundo orden (MHV2). Michelsen (Michelsen, 1990) primeramente propone una forma lineal de $Q(\alpha)$ según el modelo denominado MHV1:

$$Q(\alpha) = C_0 + C^{MHV1} \alpha \quad (3.76)$$

Posteriormente, para obtener una mayor precisión Michelsen propuso una forma cuadrática para $Q(\alpha)$ obteniéndose el modelo MHV2:

$$Q(\alpha) = C_0 + C_1^{MHV2} \alpha + C_2^{MHV2} \alpha^2 \quad (3.77)$$

Las constantes C^{MHV1} , C_1^{MHV2} y C_2^{MHV2} son función del volumen molar y del parámetro b (co-volumen), por lo que dependen de la EoS elegida.

La regla de mezclas PSRK (Soave-Redlich-Kwong predictiva) dada por Holderbaum and Gmehling (Holderbaum, 1991) es similar a la MHV1 con $C^{PSRK} = 0,64663$.

Tabla 3.6. Reglas de mezclas según los modelos de energía libre de exceso de Gibbs a presión baja o cero (Ghosh, 1999).

Referencia	Ecuación
MHV1	$\frac{a_m}{b_m RT} = \frac{g_0^E}{C^{MHV1} RT} + \frac{1}{C^{MHV1}} \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_m}{b_i}\right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}$
MHV2	$C_1^{MHV2} \left(\alpha^{MHV2} - \sum_i x_i \alpha_i \right) + C_2^{MHV2} \left[\left(\alpha^{MHV2} \right)^2 - \sum_i x_i \alpha_i^2 \right] = \frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_m}{b_i}\right)$
PSRK	$\alpha^{PSRK} = \frac{g_0^E}{C^{PSRK} RT} + \frac{1}{C^{PSRK}} \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_m}{b_i}\right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}$
Togichi et al.	$\frac{a_m}{b_m RT} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{1}{C^T} \left[\frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_m}{b_i}\right) \right]$ $b_m = \frac{\sum_i x_i \left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right)}{1 - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{1}{C^T} \left\{ \frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_m}{b_i}\right) \right\}}$

La aplicación de los modelos de energía libre de exceso como regla de mezclas depende de la capacidad para calcular ésta energía. Se han propuesto muchas ecuaciones para expresar la relación entre la energía libre de Gibbs de exceso y la fracción molar, las más utilizadas son la ecuación de Wilson, la ecuación NRTL conocida por las iniciales en inglés de: dos líquidos no al azar (*nonrandom two liquid*) y la ecuación UNIQUAC denominada teoría cuasi-química universal (*universal quasi-chemical*). La descripción detallada de estas ecuaciones puede encontrarse en diferentes textos de termodinámica (Smith, 1997; Prausnitz, 2000; Poling, 2001).

Cuando se trabaja con mezclas multicomponentes, la energía libre de Gibbs en exceso se calcula a partir de métodos de contribución de grupos.

3.4. MÉTODOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

Cuando se trabaja con mezclas multicomponentes o con compuestos para los cuales resulta difícil determinar propiedades termodinámicas (Ej.: moléculas orgánicas complejas), se suelen utilizar métodos de contribución de grupos.

En los métodos de contribución de grupos una molécula se divide en grupos funcionales, de manera que las interacciones molécula-molécula se consideran como sumas ponderadas de las interacciones grupo-grupo. Por consiguiente, para un componente multi-funcional en un sistema multi-componente, los métodos de contribución de grupos suponen que cada grupo funcional se comporta independientemente de la molécula a la que pertenece. Una vez obtenida la información cuantitativa de las necesarias interacciones grupo-grupo, a partir de la correlación de datos experimentales de sistemas binarios, es posible calcular las interacciones molécula-molécula (y por tanto, el equilibrio de fases) de otros pares moleculares aunque no existan datos experimentales disponibles. La ventaja fundamental de este procedimiento es que el número de posibles grupos funcionales distintos, es menor que el número de moléculas diferentes posibles, o dicho de otra forma, el número de interacciones grupo-grupo es menor que el número de posibles interacciones molécula-molécula.

Los modelos termodinámicos de contribución de grupos más conocidos son el método ASOG (*analytical solution of groups*; solución analítica de grupos), establecido por Deal y Derr (Deal, 1968) y el método UNIFAC (*universal functional activity coefficient*; coeficiente de actividad funcional universal) de Fredenslund y cols. (Fredenslund, 1975). El método UNIFAC es el más utilizado para el cálculo de los coeficientes de actividad.

3.4.1. MODELO UNIFAC

El método UNIFAC de contribución de grupos se aplica fundamentalmente para el cálculo de los coeficientes de actividad de la fase líquida de mezclas a presiones bajas o moderadas y temperaturas comprendidas entre 275 y 425 K. Los parámetros necesarios para la utilización del método UNIFAC son: los volúmenes de grupo (R_k), las áreas superficiales de grupo (Q_k) y los parámetros de interacción de grupo (a_{mk} y a_{km}). Numerosas tablas con valores revisados y actualizados para los diferentes grupos se han publicado con la colaboración de la universidad de Dortmund y la universidad técnica de Dinamarca (Gmehling, 1995; Gmehling, 2003; Horstmann, 2005).

Los coeficientes de actividad del componente i , tanto en el modelo UNIFAC como en el UNIFAC, se calculan como la suma de una contribución combinatoria ($\ln \gamma_i^c$), capaz de explicar el tamaño molecular y las diferencias de forma, y otra residual ($\ln \gamma_i^r$) para expresar las interacciones moleculares (Larsen, 1987):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (3.78)$$

Término combinatorio. ($\ln \gamma_i^c$) Este término contiene sólo parámetros de especies puras. La expresión combinatoria utilizada en el método UNIFAC se obtiene a partir de mecánica estadística y viene dada por la expresión de Flory-Huggins:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (3.79)$$

Φ_i es la fracción de volumen molecular y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3.80)$$

donde r_i es el volumen molecular para el componente i

El término $(1-\Phi_i/x_i)$ de la ecuación (3.79) suele ser muy pequeño, de manera que en el modelo UNIFAC modificado, el término combinatorio se expresa según:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) \quad (3.81)$$

ω_i se define como el tanto por ciento de volumen que ocupan las moléculas:

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (3.82)$$

En términos de g^E , el término combinatorio será:

$$\frac{g_c^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i^c = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) \quad (3.83)$$

Término residual. ($\ln \gamma_i^r$) Incorpora parámetros binarios para cada par de moléculas. La contribución residual se expresa como:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (3.84)$$

v_{ki} es el número de grupos de tipo k en la molécula i , Γ_k es el coeficiente de actividad del grupo k en la composición de la mezcla, y Γ_k^i es el coeficiente de actividad del grupo k en la composición de grupo

correspondiente al componente puro i . Γ_k y Γ_k^i vienen dados por la siguiente expresión:

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left(- \left[\ln \left(\sum_m \theta_m \tau_{mk} \right) \right] + 1 - \sum_i \frac{\theta_i \tau_{ki}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}} \right) \quad (3.85)$$

donde θ_k es la fracción de área superficial, τ_{mk} son los factores de Boltzmann, z es el número de coordinación reticular y Q_k es el área superficial del grupo k , de manera que $(z/2)Q$ representa el número de contacto entre las moléculas.

θ_k se define como:

$$\theta_k = \frac{n_k \frac{z}{2} Q_k}{\sum_m n_m \frac{z}{2} Q_m} \quad (3.86)$$

El número total de grupos en la mezcla es n_k .

Los factores de Boltzmann (τ_{mk}) se obtienen a partir de los parámetros de interacción (a_{mk}) según la ecuación:

$$\tau_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right) \quad (3.87)$$

En el método UNIFAC, inicialmente los parámetros a_{mk} se consideraban constantes e independientes de la temperatura. Se han propuesto numerosas modificaciones al método UNIFAC, con el fin de incorporar nuevos grupos y ampliar el intervalo de temperaturas y presiones de aplicación. Una de las modificaciones más utilizadas es la de Weidlich y

Gmehling (Weidlich, 1987, Chen, 2002) en la cual sustituyen a_{mk} por la siguiente expresión dependiente de la temperatura:

$$a_{mk} = A_{mk} + B_{mk} T + C_{mk} T^2 \quad (3.88)$$

de esta forma la ecuación (3.87) quedaría como:

$$\tau_{mk} = \exp\left(-\frac{A_{mk} + B_{mk} T + C_{mk} T^2}{T}\right) \quad (3.89)$$

A_{mk} , B_{mk} y C_{mk} son parámetros de interacción entre grupos.

Los parámetros estructurales R_k (volumen del grupo k) y $(z/2)Q_k$ (número de contacto) se calculan de acuerdo con el modelo UNIQUAC, es decir:

$$R_k = V_w / 15,17 \quad (V_w \text{ en cm}^3 / \text{mol}) \quad (3.90)$$

$$\frac{z}{2} Q_k = A_w / (2,5 * 10^9) \quad (A_w \text{ en cm}^2 / \text{mol}) \quad (3.91)$$

V_w es el volumen de van der Waals y A_w es el área de van der Waals para un grupo determinado.

El volumen molecular para el componente i (r_i) se expresa como:

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad (3.92)$$

De todo lo anterior se concluye que, en el cálculo del equilibrio de fases en el que una de las fases sea un gas a alta presión se necesita conocer los coeficientes de fugacidad de la fase gaseosa. La fugacidad de un componente en una mezcla, a cualquier temperatura y densidad, se puede

calcular exactamente si se dispone de datos volumétricos de la mezcla, para ello se dispone de un gran número de ecuaciones de estado las cuales contienen constantes cuyos valores son conocidos para muchos gases. Así mismo, para predecir las propiedades volumétricas de una mezcla, es necesario establecer reglas de mezclas que expresen la dependencia de estas constantes con la composición. Los métodos de contribución de grupos nos ayudan a calcular las constantes de las ecuaciones de estado para compuestos complejos (moléculas orgánicas, polímeros, etc) para los cuales no existen datos bibliográficos.

Por tanto, las ecuaciones de estado, las reglas de mezclas y los métodos de contribución de grupos constituyen las herramientas necesarias para el cálculo de la solubilidad (objeto del presente trabajo) de una fase sólida, en realidad de una parte de esta fase sólida que es la pizarra, en una fase fluida, que es el gas supercrítico que se utiliza como disolvente.

3.5- ESTUDIO DE SOLUBILIDAD

Con el fin de interpolar y extrapolar los datos experimentales a condiciones distintas de las de trabajo se hace necesario realizar un tratamiento teórico, el cual nos permitirá además correlacionar el comportamiento de fases con una cantidad mínima de experimentos.

El objetivo último sería predecir el equilibrio sin necesidad de realizar experimentación, sin embargo esto sigue siendo hoy en día inalcanzable. La principal dificultad está en la incapacidad de caracterizar y predecir con suficiente precisión las propiedades volumétricas de los fluidos puros y, aún más, de las mezclas de fluidos; esta incapacidad es una consecuencia del insuficiente conocimiento de las fuerzas intermoleculares. Para mejorar este conocimiento se requieren, por un lado, nuevos resultados de la física teórica molecular y, por otro, datos experimentales de las propiedades de equilibrio de mezclas densas, especialmente, las que contienen uno o más componentes polares.

El cálculo teórico de la solubilidad de un compuesto en un fluido supercrítico puede hacerse, como ya se indicó, utilizando ecuaciones de estado y reglas de mezclas o mediante el modelo de solubilidad de Chrastil (el cual se utiliza para correlacionar solubilidades, más que para predecirlas).

3.5.1 CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD UTILIZANDO EOS Y REGLAS DE MEZCLAS

Para calcular los coeficientes de fugacidad se puede utilizar una función de estado. Los métodos basados en ecuaciones de estado proporcionan

unas de las técnicas más útiles para representar los equilibrios de fases de sistemas multicomponentes en ingeniería química.

Para establecer las ecuaciones que permitan el cálculo de la solubilidad se dan los siguientes pasos. Se asigna el subíndice 1 al componente más ligero (el disolvente en estado supercrítico) y el subíndice 2 al sólido. Se pretende calcular la solubilidad del sólido en el gas denso a la temperatura T y presión P ; al ser el componente dos un sólido puede suponerse que la solubilidad del fluido supercrítico en la fase sólida es despreciable. La ecuación general del equilibrio es:

$$f_2^S = f_2^V \quad (3.93)$$

Es decir, que el coeficiente de fugacidad del sólido debe ser igual tanto en la fase sólida como en la gaseosa.

La fugacidad en la fase supercrítica viene dada por la ecuación:

$$f_2^V = \phi_2^V \cdot y_2 \cdot P \quad (3.94)$$

donde P es la presión del sistema, ϕ_2 es el coeficiente de fugacidad del sólido, e y_2 es la solubilidad (en fracción molar) del soluto en el fluido supercrítico.

Se considera, como ya se indicó anteriormente y para simplificar los cálculos que la fase sólida es pura (no hay gas disuelto), y por tanto, se obtiene la siguiente expresión para la fugacidad del sólido:

$$f_2^S = P_2^{\text{sub}} \cdot \phi_2^{\text{sub}} \cdot \exp\left(\int_{P_2^{\text{sub}}}^P \frac{v_2^S}{R \cdot T} dP\right) \quad (3.95)$$

siendo P_2^{sub} la presión de sublimación del sólido puro, φ_2^{sub} el coeficiente de fugacidad del sólido puro a la presión de sublimación P_2^s y v_2^s el volumen molar del sólido puro. Todo esto para una temperatura T .

A partir de la ecuación 3.93 se despejará el término de solubilidad y_2 que vendrá definida por:

$$y_2 = \left(\frac{P_2^{sub}}{P} \right) \left(\frac{\varphi_2^{sub}}{\varphi_2} \right) \exp \left(\int_{P_2^{sub}}^P \frac{v_2^s}{R \cdot T} dP \right) \quad (3.96)$$

$$y_2 = \left(\frac{P_2^{sub}}{P} \right) \cdot E \quad (3.97)$$

La magnitud E , llamada factor de aumento es una medida adimensional del poder del disolvente, y es casi siempre mayor que la unidad. Es un factor de corrección que indica el efecto de la presión sobre la solubilidad del sólido.

Este factor de aumento contiene tres términos correctores:

1. φ_2^{sub} , refleja la no-idealidad del vapor saturado puro. Dado que la presión de sublimación del sólido generalmente es muy baja, puede suponerse que en esas condiciones el gas se comporta como ideal, de manera que $\varphi_2^{sub} \approx 1$.

2. El factor de Poynting $\left(\exp \left(\int_{P_2^{sub}}^P \frac{v_2^s}{R \cdot T} dP \right) \right)$, tiene en cuenta el efecto

de la presión sobre la fugacidad del sólido puro. Si consideramos que el volumen del sólido es independiente de la presión, el factor

de Poynting puede expresarse como: $\exp \left(\frac{v_2^s}{RT} (P - P_2^{sub}) \right)$.

3. φ_2^V , es el coeficiente de fugacidad de la fase gaseosa a la presión de la mezcla.

Si se aplica todo esto a la ecuación (3.96) y teniendo en cuenta que cuando se trabaja en condiciones supercríticas la presión de trabajo es mucho mayor que la presión de sublimación del sólido ($P_2^{\text{sub}} \ll P$), se obtiene:

$$y_2 = \frac{P_2^{\text{sub}}}{P} \frac{\exp(v_2^s P / RT)}{\varphi_2^V} \quad (3.98)$$

Por otro lado, para el cálculo del coeficiente de fugacidad en la fase gaseosa que interviene en esta ecuación se debe disponer de una ecuación de estado que permita calcularlo en todo el intervalo de presiones y temperaturas estudiado. Los principales problemas asociados a la utilización de este método son:

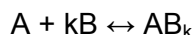
- La selección de la EoS más apropiada para definir la no-idealidad de las fases. En la bibliografía se describen gran número de EoS, el criterio principal de selección es la flexibilidad de la EoS para describir el comportamiento del sistema.
- La selección de apropiadas reglas de mezclas capaces de extender la aplicabilidad de la EoS del componente puro a mezclas.
- La dificultad para conocer la presión de sublimación del sólido.

3.5.2. MODELO DE SOLUBILIDAD DE CHRASIL

El modelo de Chrastil (Chrastil 1982) relaciona la solubilidad con la densidad del fluido supercrítico que se emplea como disolvente. Este modelo se caracteriza por su sencillez y manejabilidad.

Según Chrastil las moléculas del soluto se asocian con las del disolvente provocando una extracción para a continuación en la fase supercrítica formar una especie a un complejo de solvatación, con lo que el equilibrio se desplaza hacia la fase disolvente, aumentando como es lógico la eficacia de la extracción hasta alcanzar el equilibrio.

En el caso general cuando una molécula del soluto A se asocie con k moléculas del disolvente B, se puede representar:



Y por tanto establecer la constante de equilibrio, como:

$$K = \frac{[AB_k]}{[A][B]^k} \quad (3.99)$$

Que en forma logarítmica queda:

$$\ln K + \ln[A] + k \cdot \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (3.100)$$

donde $[A]$ es la concentración molar del soluto en la fase supercrítica, $[B]$ es la concentración molar del fluido supercrítico y $[AB_k]$ es la concentración del complejo solvatado.

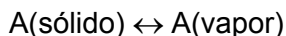
Si se supone que el proceso consta de dos etapas, una interacción del disolvente con el soluto (solvatación) y de un proceso de evaporación (transporte) del soluto desde la fase sólida a la fase supercrítica, el sistema puede ser expresado como sigue:

La constante de equilibrio de solvatación vendrá relacionada con las variables termodinámicas de acuerdo con la ecuación de van't Hoff:

$$\ln K = \frac{-\Delta H_{\text{solv}}}{R \cdot T} + q_s \quad (3.101)$$

ΔH_{solv} es el calor de solvatación y q_s es una constante.

La energía necesaria para pasar $A(\text{sólido})$ a la fase supercrítica formando bitumen, se puede expresar por la ecuación de Clausius-Clapeyron estableciendo una especie de equilibrio de la forma



Por tanto, la constante del equilibrio de vaporización K_v , será:

$$K_v = \frac{[A]_{\text{vapor}}}{[A]_{\text{sólido}}} \quad (3.102)$$

Dado que $[A]_{\text{sólido}} = 1$, y aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron, se tiene:

$$\ln[A] = \ln K_v = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R \cdot T} + q_v \quad (3.103)$$

ΔH_{vap} es el calor de vaporización del soluto y q_v es una constante.

Sustituyendo las ecuaciones (3.101) y (3.103) en la ecuación (3.100) se obtiene:

$$\frac{-\Delta H}{R \cdot T} + q + k \cdot \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (3.104)$$

q es una constante resultado de la suma de q_v y q_s .

ΔH es el calor global de “reacción” e igual a $\Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{solv}}$. ΔH_{vap} va a ser, en valor absoluto, mucho mayor que ΔH_{solv} , además de tener signos opuestos; ΔH_{solv} será exotérmico, mientras ΔH_{vap} es endotérmico y predominará éste. Ello puede ser la razón de que aumente la extracción conforme aumenta la temperatura y para pirólisis el rendimiento es menor, porque con el efecto de la solvatación a temperatura más baja está desplazando el equilibrio de vaporización.

Es conveniente expresar la concentración y la densidad del gas en gramos partido litro (g/L), de este modo, siendo M_A y M_B los pesos moleculares de las respectivas especies, se tiene:

$$[AB_k] = \frac{c}{M_A + k \cdot M_B} \quad (3.105)$$

donde c es la concentración del soluto en el gas (g/L).

$$[B] = \frac{d}{M_B} \quad (3.106)$$

siendo d la densidad del fluido supercrítico.

Sustituyendo las expresiones (3.105) y (3.106) en (3.104) y reordenando se obtiene:

$$\frac{\Delta H}{R \cdot T} + q + k \cdot \ln(d) - k \cdot \ln(M_B) = \ln(c) - \ln(M_A + k \cdot M_B) \quad (3.107)$$

Agrupando variables de la forma:

$$a' = \frac{-\Delta H}{RT} \quad (3.108)$$

y

$$b' = \ln(M_A + k \cdot M_B) + q - k \cdot \ln(M_B) \quad (3.109)$$

Se obtiene la **ecuación de Chrastil**:

$$c = d^k \exp\left(\frac{a'}{T} + b'\right) \quad (3.110)$$

donde c es la concentración del soluto en la fase gas en g/L, d es la densidad del disolvente en g/L, T es la temperatura y k es un parámetro denominado factor de asociación que indica el número de moléculas de disolvente que rodean al soluto, a' y b' vienen definidas por las ecuaciones (3.108) y (3.109).

Los parámetros k , a' y b' son ajustables y dependen del sistema con el que se trabaje. Conocidos los datos de solubilidad y densidad en función de la temperatura para los diferentes disolventes utilizados se pueden determinar tales parámetros.

La ecuación (3.110) en forma logarítmica queda:

$$\ln(c) = k \cdot \ln(d) + \left(\frac{a'}{T} + b'\right) \quad (3.111)$$

Representando datos de concentración del soluto en la fase gas frente a datos de densidad a diferentes temperaturas (T_1 y T_2), se puede resolver un sistema que permite el cálculo de los parámetros a , b y k , donde:

Pendiente = k

$$\text{Ordenada en el Origen} = \text{O.O.}_i = \left(\frac{a'}{T_i} + b'\right) \quad (3.112)$$

$$a' = \frac{(\text{O.O.}_2 - \text{O.O.}_1)(T_1 \cdot T_2)}{T_2 - T_1} \quad (3.113)$$

$$b' = O.O._1 - \frac{(O.O._2 - O.O._1)T_2}{T_2 - T_1} \quad (3.114)$$

Además de la expresión analítica para el cálculo de a' y b' según las ordenadas en el origen para al menos dos temperaturas diferentes, se puede obtener la representación de $O.O$ (T) frente a la inversa de la temperatura; de esta forma la recta resultante daría como pendiente a' y como ordenada en el origen b' .

Estos cálculos implicarían en principio que el factor de asociación (k) es constante con la temperatura, lo cual se debe comprobar para los sistemas que competen a este trabajo.

En este trabajo lo que se pretende es estudiar la extracción del kerogeno de pizarras bituminosas de Puertollano (Ciudad Real) con tolueno, metanol y sus mezclas en condiciones supercríticas. Como ya se indicó en la introducción de este trabajo, la extracción con fluidos supercríticos es potencialmente útil en muchas industrias.

Para realizar una determinada operación de extracción supercrítica, es preciso estudiar y predecir las condiciones del equilibrio entre fases, lo que nos permitiría elegir el disolvente más adecuado y las condiciones en que se pueda conseguir una separación máxima. Este conocimiento se recoge en los llamados diagramas de fases. Cuando mezclas binarias de fluidos se someten a alta presión, hay un gran número de comportamientos de fases posibles. Los estudios experimentales de una gran cantidad de sistemas binarios han permitido establecer diferentes tipos de *diagramas de fases*; algunos de ellos se muestran en la primera parte de este capítulo (Van Konynenburg, 1980). Cuando consideramos mezclas ternarias (o superiores) aumentan los posibles comportamientos de fases, pero para estas mezclas hay pocos datos experimentales.

La ecuación clave para una descripción termodinámica del equilibrio de fases a altas presiones es la variación del potencial químico o fugacidad con la presión; esta variación está directamente relacionada con el volumen molar parcial.

Para cálculos de equilibrio a altas presiones, se necesita una *ecuación de estado* capaz de describir las propiedades de las diferentes fases. En las aplicaciones más frecuentes de ingeniería química se utiliza una ecuación de estado tipo van der Waals unida a la hipótesis de que las propiedades de una mezcla son las mismas que las de un fluido puro hipotético cuyas constantes características (a , b) son un promedio dependiente de la composición. La forma de promediarlas viene dada por

las *reglas de mezcla*. Se han propuesto muchas ecuaciones de estado y reglas de mezcla, pero no hay una conclusión clara de cual es la mejor.

Los métodos de contribución de grupos constituyen una herramienta adecuada cuando se trabaja con mezclas multicomponentes o con compuestos para los cuales resulta difícil determinar sus propiedades termodinámicas (Ej.: moléculas orgánicas complejas). Estos métodos permiten calcular los parámetros de interacción aplicables a las reglas de mezcla.

En este capítulo se han comentado asimismo, los modelos de solubilidad para los cuales es necesario aplicar tanto las ecuaciones de estado como las reglas de mezcla. En aplicaciones prácticas el desafío será establecer modelos de solubilidad relativamente simples y, a la vez, suficientemente precisos que permitan realizar cálculos fiables orientados a la ingeniería.

De todo lo anterior se deduce la necesidad de llevar a cabo una experimentación que permita conocer la solubilidad del bitumen en distintos disolventes a diferentes condiciones de presión y temperatura. Por otro lado, al ser el bitumen una mezcla compleja de compuestos orgánicos, no puede suponerse a priori que el tipo de bitumen que se extrae con diferentes disolventes contenga los mismos compuestos por lo que habrá que caracterizar el bitumen extraído con los disolventes utilizados y a las diferentes condiciones de trabajo.

La experimentación fue llevada a cabo según el método definido por Brunner (Brunner, 1994) como estático, los métodos estáticos son todos aquellos en los que los componentes se introducen en un volumen cerrado y se espera hasta que se alcanzan las condiciones de equilibrio. Si consideramos la clasificación realizada por Dohrn (Dohrn, 1995) se trabajó con un método analítico a temperatura constante, los métodos analíticos

incluyen aquellos en los que se determina la composición de las fases coexistentes; y el que se trabaje a temperatura constante expresa que la celda de equilibrio es cargada con las sustancias de interés, y una vez se alcanza la temperatura deseada la mezcla se mantiene a temperatura constante y la presión se ajusta añadiendo o eliminando gas. Estos métodos fueron descritos anteriormente en este capítulo.

A partir de los datos experimentales se aplicará el modelo de solubilidad de Chrastill, comprobando si el parámetro de asociación (k) se mantiene constante con la temperatura. Este modelo como ya se indicó, sirve para correlacionar los datos experimentales, más que para predecir el equilibrio.

Por otro lado, se calculará la solubilidad utilizando ecuaciones de estado y reglas de mezclas, y a continuación se compararán los resultados con los obtenidos experimentalmente.

Conocida la composición del bitumen extraído con los diferentes disolventes y aplicando el método de contribución de grupos UNIFAC modificado (Gmehlin, 1995) se calcularán los valores de la energía libre de exceso de Gibbs a presión infinita (g_{∞}^E) que aplicados en la ecuación de Hurón-Vidal permitirán calcular el parámetro a de mezcla (indicativo de las fuerzas de atracción entre las moléculas). El parámetro b de mezcla (co-volumen ocupado por las moléculas) se calculará como media aritmética de los parámetros b del disolvente y de las distintas moléculas que componen el bitumen. Sustituyendo los parámetros a y b de mezcla en las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson se podrá determinar el coeficiente de fugacidad de la fase gaseosa necesario para resolver la ecuación de solubilidad (3.98).

$$y_2 = \frac{P_2^{\text{sub}}}{P} \frac{\exp(v_2^s P / RT)}{\phi_2} \quad (3.98)$$

Una vez resuelta esta ecuación se compararán los resultados obtenidos con los experimentales.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. PRODUCTOS QUÍMICOS

Los disolventes utilizados en el presente trabajo fueron tolueno y metanol, las características principales de ambos disolventes se detallan a continuación.

4.1.1. METANOL

El metanol (para síntesis) fue suministrado por la empresa Scharlab, con una riqueza mínima del 99,8%, residuos no volátiles máximos del 0,005% y un contenido en agua máximo del 0,1%.

4.1.1.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES

- Líquido incoloro de olor característico.
- Polar. Debido a sus características polares es capaz de disolver algunas sustancias inorgánicas, como sales.
- Soluble en agua, alcoholes, ésteres y la mayor parte de disolventes orgánicos.
- Altamente inflamable, arde con una llama invisible. Explosivo. Las mezclas vapor/aire son inflamables.
- Se descompone al calentarlo intensamente, produciendo monóxido de carbono y formaldehído.
- Reacciona violentamente con oxidantes, originando peligro de incendio y explosión.

- Ataca al plomo y al aluminio.

4.1.1.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

- Fórmula Molecular: CH₃OH
- Peso Molecular (g/mol): 32,0
- Presión Crítica (MPa): 8,09
- Temperatura Crítica (K): 412,6
- Punto de Ebullición (K): 383,8
- Punto de fusión (K): 178,1
- Temperatura de autoignición (K): 658,1
- Límites de explosividad (% volumen en el aire): 6-35,6
- Densidad relativa del líquido (agua = 1): 0,79
- Densidad relativa del vapor (aire = 1): 1,1
- Presión de vapor (20°C) (KPa): 12,5
- TLV-TWA (ppm; mg/m³): 200; 262 (piel)
- TLV-STEL (ppm; mg/m³): 250; 328 (piel)

TLV-TWA. Se define como la concentración media ponderada en el tiempo, para una jornada normal de 8 horas y 40 horas semanales, a la cual la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos repetidamente

día tras día sin sufrir efectos adversos. Este es el tipo más característico, al que se hace referencia habitualmente cuando se cita un valor TLV.

TLV-STEL. Es la concentración a la que pueden estar expuestos los trabajadores durante un corto espacio de tiempo sin sufrir irritación, daño crónico o irreversible en los tejidos o narcosis importante. No es un límite de exposición separado e independiente, sino un complemento de la media ponderada en el tiempo (TWA). Se define como la exposición media ponderada en el tiempo durante 15 minutos que no debe sobrepasarse en ningún momento de la jornada, aunque la media ponderada en el tiempo durante las ocho horas sea inferior al TLV-TWA. Las exposiciones por encima del TLV-TWA hasta el valor STEL no deben tener una duración superior a 15 minutos ni repetirse más de cuatro veces al día. Debe haber por lo menos un período de 60 minutos entre exposiciones sucesivas de este rango. Puede recomendarse un período de exposición distinto de los 15 minutos cuando ello está avalado por efectos biológicos observados.

En la figura 4.1 se muestra la ficha internacional de seguridad química del metanol dada por el ministerio de trabajo y asuntos sociales en la siguiente página web: <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspnsynm.htm>.

Fichas Internacionales de Seguridad Química			
METANOL			ICSC: 0057
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable. Arde con una llama invisible. Explosivo.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con oxidantes.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones (véanse Notas).	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICION		¡EVITAR LA EXPOSICION DE ADOLESCENTES Y NIÑOS!	
● INHALACION	Tos, vértigo, dolor de cabeza, náuseas.	Ventilación. Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.
● PIEL	¡PUEDE ABSORBERSE! Piel seca, enrojecimiento.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
● OJOS	Enrojecimiento, dolor.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
● INGESTION	Dolor abdominal, jadeo, pérdida del conocimiento, vómitos (para mayor información véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Provocar el vómito (¡UNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!) y proporcionar asistencia médica.

Figura 4.1. Ficha internacional de seguridad química del metanol.

4.1.2. TOLUENO

El tolueno (para síntesis) ha sido suministrado por la empresa Scharlab, con una riqueza mínima del 99,5%, residuos no volátiles máximos del 0,005% y un contenido en agua máximo del 0,1%.

4.1.2.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES

- Líquido incoloro.
- Altamente inflamable.
- Forma mezclas explosivas con el aire. El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.
- Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.
- Su reactividad se debe fundamentalmente al grupo metilo.
- Reacciona violentamente con oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión.
- Prácticamente inmiscible en agua.

4.1.2.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

- Fórmula Molecular: C_7H_8
- Peso Molecular (g/mol): 92,1
- Presión Crítica (MPa): 4,10

- Temperatura Crítica (K): 591,8
- Punto de Ebullición (K): 384,0
- Punto de fusión (K): 178,0
- Temperatura de autoignición (K): 753,0
- Límites de explosividad (% volumen en el aire): 1,1-7,1
- Densidad relativa del líquido (agua = 1): 0,87
- Densidad relativa del vapor (aire = 1): 3,2
- Presión de vapor (20°C) (KPa): 2,9
- TLV-TWA (ppm; mg/m³): 50; 188 (piel)
- TLV-STEL (ppm; mg/m³): 50; 190 (piel)

La ficha de seguridad química dada por el ministerio de trabajo y asuntos sociales para el tolueno se muestra en la figura 4.2.

Fichas Internacionales de Seguridad Química

TOLUENO

ICSC: 0078

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Polvo, AFFF, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (por ejemplo, mediante conexión a tierra). NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICION		¡HIGIENE ESTRICTA! ¡EVITAR LA EXPOSICION DE MUJERES (EMBARAZADAS)!	
● INHALACION	Vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, náuseas, pérdida del conocimiento.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
● PIEL	Piel seca, enrojecimiento.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón y proporcionar asistencia médica.
● OJOS	Enrojecimiento, dolor.	Gafas ajustadas de seguridad o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
● INGESTION	Dolor abdominal, sensación de quemazón (para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, dar a beber una papilla de carbón activado y agua, NO provocar el vómito y proporcionar asistencia médica.

Figura 4.2. Ficha internacional de seguridad química del tolueno.

4.2. EQUIPOS UTILIZADOS

El equipo utilizado para el cálculo de equilibrio de extracción con los distintos disolventes en condiciones supercríticas se describe a continuación.

4.2.1. REACTOR



Figura 4.3. Reactor Parr 4571 de 1L de capacidad.

Se utilizaron dos reactores capaces de soportar altas presiones y temperaturas, modelos Parr 4571 (figura 4.3) y Parr 4575 (figura 4.4) con una capacidad de un litro y de medio litro respectivamente; ambos reactores están contruidos en acero inoxidable T316.



Figura 4.4. Reactor Parr 4575 de 0,5L de capacidad.

En la figura 4.5 se presenta el esquema de la instalación. El reactor consiste esencialmente en una celda de equilibrio resistente a la presión, agitador magnético y válvulas que permiten conectar un medidor de presión y colectores de toma de muestras.

Entre las válvulas de las que consta el equipo, se localiza una para la toma de muestra de la parte inferior del reactor (C) y otra para la toma de muestra de la parte superior del reactor (D); se toman dos muestras con el fin de asegurar que se trabaja en condiciones supercríticas, de manera que sólo haya una fase en todo el reactor. En caso de tener varias fases, la toma de muestra del punto C sería para la fase líquida, mientras que en el punto D se analizaría la fase gaseosa.

En otra de las válvulas se dispuso un disco de ruptura (Inconel –ISO 4126-2, 500 atm a 298 K). El disco de ruptura actúa como sistema de

seguridad, de manera que éste ha de romperse antes de que se alcancen presiones elevadas que podrían dañar alguna parte del equipo.

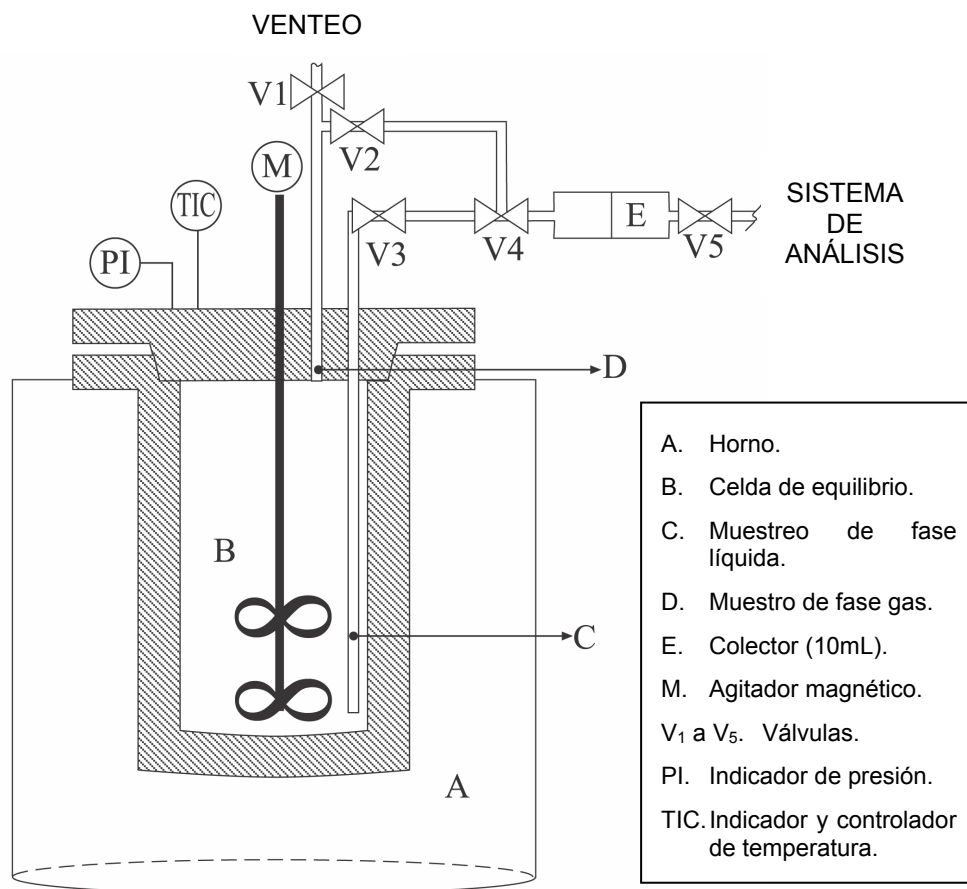


Figura 4.5. Esquema del Reactor.

Las muestras de gas y líquido se recogieron en sendos colectores de acero inoxidable (capacidad de 10 mL) con válvulas a la entrada y a la salida. Cuando se efectuó la extracción con metanol, y a partir de una serie de pruebas, se llegó a la conclusión de que a estos colectores se les debe añadir previamente entre 1 y 2 mL de tolueno para asegurar la disolución total del bitumen en condiciones normales, y así evitar la precipitación de

parte del mismo que se quedaría en las paredes de los colectores; ya que el bitumen no es soluble en metanol a temperatura y presión ambiente. Por este motivo y para homogeneizar y optimizar el contacto entre las fases, los colectores se llenaron con pequeñas esferas de vidrio (3 mm de diámetro).

Para la medida de la presión se utilizó un sensor tipo Pt100 con un intervalo de medida de 0 a 600 bar (precisión ± 1 bar), el cual estaba conectado a un microprocesador modelo HD 8804 de Delta Ohm.

El reactor lleva incorporado un agitador magnético (A1120HC), con un motor de 200 W y una única turbina de 6 palas; la agitación puede regularse, aproximadamente, entre 0 y 600 rpm. Además se dispone de un horno cerámico en el que se introduce la vasija del reactor y que tiene una potencia de 2250 W.

La temperatura se midió con un termopar tipo J (intervalo de temperaturas 0-873 K; sensibilidad ± 1 K) conectado a un controlador de temperatura que además de permitir ajustar las condiciones de temperatura, regula la velocidad de agitación.

El vaso del reactor consta de dos mordazas metálicas en forma de semicilindro con seis tornillos cada una que se cierran sobre el reactor, de manera que cada tornillo ejerza la misma presión sobre el mismo, a fin de evitar fugas no deseadas. Para el cierre de esta coraza se utiliza una llave dinamométrica que permite ajustar los tornillos con la misma presión (57,6 N/m²); se deben apretar siguiendo un orden específico, siguiendo a cada tornillo su diametralmente opuesto.

Las especificaciones del equipo son las siguientes:

- Temperatura Máxima: 773 K.

- Presión Máxima a 723 K: 350 atm.

4.2.2. BALANZA ANALÍTICA

Se utilizó una balanza analítica modelo 2442 Sartorius-Werke, Explorer Ohaus, con una precisión de $\pm 0,0001\text{g}$ e intervalo comprendido entre 0,0000-8,0000g.

4.2.3. ESPECTROFOTÓMETRO

Se trabajó con un Espectrofotómetro Hitachi U-2000.

4.2.4. CROMATÓGRAFO DE GASES

Se utilizó un cromatógrafo de gases modelo SHIMADZU 17^a. Este cromatógrafo se asocia a un detector de masas SHIMADZU CEP-5000.

La columna usada fue YW/DD5 de diámetro 0,25 mm y espesor 0,25 μm .

4.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

4.3.1. ANÁLISIS ESPECTROFOTOMÉTRICO

Se utilizó el análisis espectrofotométrico, a una longitud de onda de 440nm, para calcular la cantidad de bitumen extraído en cada una de las experiencias (Triday, 1988).

Se estudió la solubilidad del bitumen en tolueno, metanol y sus mezclas. En el caso de trabajar con tolueno, al ser el bitumen soluble en el mismo en condiciones normales, las muestras se analizaron directamente una vez enfriadas. Cuando se utilizó metanol como disolvente, se recogieron las muestras sobre tolueno antes de realizar el análisis espectrofotométrico, ya que el bitumen no es soluble en metanol a presión y temperatura ambiente.

El análisis de la muestra se hizo directamente teniendo en cuenta que se cumple la ley de Lambert-Beer para concentraciones de bitumen en disolvente comprendidas entre 0 y 1 g/L aproximadamente.

La ley de Lambert-Beer postula que en algunas sustancias, la absorbancia es proporcional a la longitud o espesor de la muestra que se analiza y a la concentración de la misma, lo cual se traduce en la siguiente expresión:

$$\text{Abs} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (4.1.)$$

ε_{λ} es la absortividad molar a una determinada longitud de onda.

l es el recorrido óptico de la muestra.

C es la concentración de la muestra.

4.3.2. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Los datos obtenidos se complementaron con el análisis cromatográfico del bitumen extraído.

4.3.2.1. ANÁLISIS CUALITATIVO

Con el fin de determinar cualitativamente qué tipos de compuestos y la cantidad relativa que de cada uno de ellos se extraía de las pizarras a través del proceso de ESC con los distintos disolventes utilizados, se mandaron muestras al Servicio de Cromatografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca. En este servicio se realizó una cromatografía de gases asociada a un detector de masas, con las siguientes características:

- Tipo de Columna: YW/DD5; L = 30m; D = 0,25 mm; e = 0,25 μ m

Relleno: 5% Difenilpolidimetilsiloxano.

- A tiempo cero, la temperatura se mantuvo a 323K durante 5 minutos.
- Rampa de calentamiento: 7 K/min.
- Temperatura final, 543 K. Se mantuvo durante 22 minutos.
- Flujo de helio: 1,6 mL/min.
- Cantidad de muestra pinchada: 1 mg/L.

4.3.2.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO

Los análisis cuantitativos del bitumen extraído con los distintos solventes se realizaron mediante cromatografía de gases aplicando el método normalizado ASTM D2887 (ASTM D2887, 2001), posteriormente, se procedió a la cromatografía de gases con detector de masas MSD.

Las muestras de bitumen se mandaron a SGS Española de Control S.A. (Barcelona), empresa que está dotada con un laboratorio certificado. El trabajo de análisis se desarrolló conforme a la norma anteriormente citada ASTM D-2887, disolviendo las muestras en cloruro de metileno. lo que permitió generar una tabla de los compuestos que formaban parte del bitumen. Estos estudios permitieron calcular la masa molecular del bitumen extraído con cada uno de los disolventes utilizados.

4.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El método utilizado para determinar el equilibrio de fases es el denominado por Brunner (Brunner, 1994) como método analítico estático (capítulo 3.1.2.).

Se introdujeron en el reactor aproximadamente 4g de pizarras de tamaño comprendido entre 1 y 1,14 mm; previamente secadas en un horno durante 24h y mantenidas en un desecador. Junto con el sólido se añadió un volumen conocido del disolvente (tolueno, metanol o sus mezclas) que no excediera de 750 mL, con el fin de evitar presiones excesivamente elevadas.

Se cerraba el reactor con las mordazas previamente descritas y de la manera que se ha expuesto anteriormente, con la llave dinamométrica primero a 28,8 y luego a 57,6 N/m².

El termopar se introducía en el reactor protegido por una carcasa de acero y la sonda de presión se conectaba lo suficientemente alejada del reactor para que no fuese dañada por las elevadas temperaturas que se alcanzaban; para ello se utilizó una tubería de acero inoxidable de 1 m aproximadamente curvada en forma de serpentín para disipar mejor el calor.

Conectado el horno al controlador, se fijaba la temperatura deseada (set point) en la pantalla y se encendía tanto el horno como el agitador, fijando a su vez con el mando una velocidad de agitación media, comprendida entre 100 y 150 rpm, a fin de no destruir la morfología de la muestra. La velocidad de calentamiento también se fijaba según dos opciones, "High" (calentamiento rápido) y "Low" (calentamiento lento).

Las experiencias se realizaron a una temperatura constante variando la presión y, por tanto, las composiciones a través de la cantidad de disolvente que se utilizaba. Dado que el número de grados de libertad es 3 ($F=m+2-\pi$), pues se tienen 3 componentes (pizarra, bitumen y disolvente) y 2 fases (sólido y fluido supercrítico) y dado que la relación pizarra bitumen es fija (17.2%), si se establece una temperatura, la cantidad de disolvente dentro de la celda es lo que va a determinar la presión del sistema. Al mantener la temperatura constante, se puede construir finalmente diagramas tipo Px.

Con el fin de eliminar todo el aire presente en el sistema, antes de alcanzar la temperatura de ebullición del disolvente utilizado se abría la llave de salida del gas con el fin de purgar el equipo. Se esperaba a que se alcanzasen las condiciones preestablecidas de temperatura y se dejaba que alcanzara el equilibrio de cinco a seis horas.

Una vez que se establecía el equilibrio, se apagaba el agitador y se tomaba una pequeña cantidad de muestra (tanto de la fase líquida como de la fase gas) a través de la conducción expandiéndose en el cilindro de toma de muestra, el cual tenía una capacidad de 10 mL. Dependiendo del disolvente estos contenedores estaban vacíos en el caso del tolueno o se les añadía entre 1 y 2 ml de tolueno para el caso del metanol. Los colectores se ajustaban a través de racores a las válvulas de salida del gas y del líquido y en el menor tiempo posible, con el objeto de no alterar el equilibrio, se tomaba muestra abriendo y cerrando las llaves de cada colector.

Hecho esto se dejaban enfriar las muestras y posteriormente se analizaban espectrofotométricamente a una longitud de onda de 440 nm. Con el fin de que se cumpla la ley de Lambert-Beer, algunas muestras fue necesario diluirlas con tolueno.

Cuando se trabajó con tolueno como disolvente, se analizaba también el tolueno que quedaba en el reactor una vez enfriado y abierto éste al final de la experiencia; dado que se ha comprobado que el bitumen es soluble en todas sus fracciones en este disolvente en condiciones normales.

Este método presenta una serie de inconvenientes, siendo la toma de muestra la fase crítica del proceso experimental. Idealmente se supone que al extraer muestra del reactor a través del sistema de contenedores, el equilibrio no se altera, especialmente si se utilizan volúmenes de reactor lo suficientemente grandes (iguales o superiores a 500 mL). Sin embargo, es imposible evitar una cierta alteración en la presión de equilibrio y por tanto de las condiciones del mismo; es deseable que la variación que se provoque en el sistema con la toma de muestras sea mínima (Brunner, 1994).

Por ello y para producir poca modificación en el equilibrio la cantidad de muestra extraída debe ser pequeña, las válvulas deben abrirse con cuidado evitando escapes. La caída de presión habitual y permitida dentro del margen de error al tomar muestra es de aproximadamente un 2% sobre la presión total del sistema.

Se recomienda tomar la muestra de la parte inferior del reactor en primer lugar dado que provoca un menor descenso de la presión, y luego la muestra de la parte superior. Para la fase líquida la cantidad de muestra recogida ha de ser inferior a 20 cm³ en condiciones normales, con el fin de estar dentro del margen de error con el que se está trabajando.

Es muy importante que los colectores estén perfectamente limpios y secos. Las tuberías y conductos deben estar también limpios y sin depósitos sólidos.

V. RESULTADOS **EXPERIMENTALES**

Antes de estudiar la extracción supercrítica del bitumen que se encuentra en las pizarras bituminosas de Puertollano (Ciudad Real) fue necesario realizar una serie de estudios previos. Estos estudios permitieron caracterizar las pizarras, así como establecer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio a diferentes condiciones de operación; y calibrar los métodos de análisis necesarios para determinar la cantidad y composición del bitumen extraído con los diferentes disolventes en diferentes condiciones.

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIZARRAS

Las pizarras bituminosas objeto de este trabajo proceden de Puertollano (Ciudad Real) y fueron suministradas por ENCASUR (Empresa Nacional del Carbón del Sur).

Las pizarras se recibieron como rocas de diversos tamaños, por lo que inicialmente fueron molidas en el Departamento de Mineralogía de la Facultad de Ciencias. Una vez reducido el tamaño, fueron pasadas a través de los distintos tamices, separando las diferentes fracciones.

Con el fin de describir las características de las pizarras que pudieran afectar a su comportamiento en las condiciones de extracción se realizaron una serie de ensayos:

Las experiencias se llevaron a cabo con partículas de pizarra con un tamaño medio de 0,925 mm, se escogió la fracción comprendida entre los tamices ASTM números 10 y 20 (abertura comprendida entre 1,000 y 0,850 mm, respectivamente), ya que mediante pruebas de termogravimetría isotérmica realizadas en anteriores trabajos (Torrente, 1999) se encontró que para este tamaño de partícula la resistencia al transporte de materia era despreciable.

Ensayos de termogravimetría fueron utilizados para caracterizar las pizarras procedentes de Puertollano. En este trabajo (Torrente, 1999) se realizaron experiencias de termogravimetría isoterma y no isoterma en atmósfera de nitrógeno, para las cuales se utilizó un Analizador Termogravimétrico convencional Perkin-Elmer, modelo TGS-2, con un controlador microprocesador System-4. El modelo TGS-2 es un sistema que registra la pérdida o ganancia de peso de una muestra sometida a un ambiente de temperatura controlada. El modo de operación se describe a continuación.

Inicialmente se introdujeron en el programador de temperatura las condiciones de operación; es decir, temperatura inicial y final, y velocidad de calentamiento; en las experiencias realizadas en condiciones isotermas además se introducía el tiempo durante el cual se mantuvo la temperatura final de la muestra. Posteriormente se fijaba el cero con ayuda de la unidad de control de peso. Una vez hecho esto, se colocaban aproximadamente 4 mg de muestra en la balanza y se mantenía la velocidad de flujo de nitrógeno por encima de $1,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, con el fin de eliminar los efectos de transporte (Galán, 1983).

Con estos análisis se pudo conocer los gases ocluidos y cantidad de kerogeno que contenían las pizarras.

5.1.1. DETERMINACIÓN DE LAS FRACCIONES DE HUMEDAD, KEROGENO Y GAS

5.1.1.1. HUMEDAD

Con el fin de determinar el grado de humedad de las pizarras se pesó una muestra de 1,5 gramos aproximadamente y se introdujo en una estufa

a 110°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) durante 24 horas. Posteriormente, la muestra se llevó a un desecador a temperatura ambiente, de manera que el tanto por ciento de humedad se expresa como:

$$\% \text{Humedad} = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \times 100 \quad (5.1)$$

El ensayo se realizó 4 veces obteniéndose la humedad como media de los valores obtenidos, que fue de 0,52%.

5.1.1.2. GAS OCLUIDO

La descomposición térmica del kerogeno tiene lugar a temperaturas superiores a 643 K; sin embargo, cuando se somete a la pizarra a temperaturas inferiores a ésta, puede observarse una ligera pérdida de peso, debida fundamentalmente a la pérdida del agua y gases ocluidos (O_2 , CO_2 , CH_3 , etc.) que contienen.

Trabajos realizados en la termobalanza Perkin-Elmer, TGS-2 permitieron conocer la cantidad de gas ocluido en las pizarras. Para ello, se calentó la muestra hasta 573 K con una velocidad de calentamiento de 0,167 K/s manteniéndose esta temperatura hasta que no se observó variación de peso.

Esta experiencia se realizó por duplicado obteniéndose las siguientes pérdidas de peso expresadas en porcentaje:

- Experiencia 1: 2,01 %
- Experiencia 2: 1,98 %

Teniendo en cuenta que esta pérdida de peso es debida tanto a la cantidad de gas como a la humedad que contienen las pizarras; para la

determinación de lo primero, es decir cantidad de gas, habrá que restar al valor total el valor porcentual de la humedad obtenido anteriormente, con lo que la cantidad de gas ocluido en la pizarra puede ser estimado como de 1,5% aproximadamente.

5.1.1.3. KEROGENO

Con objeto de conocer la riqueza en kerogeno que contienen las pizarras de Puertollano, se realizó un ensayo Fisher modificado (Triday, 1987). Es decir, la pizarra se calentó, en la termobalanza anteriormente citada, a una temperatura de 973 K con una velocidad de calentamiento de 0,333 K/s. La temperatura se mantuvo hasta no observar pérdida de peso en la muestra.

Los resultados de este ensayo, realizado por duplicado, se observan en la Fig. 5.1. De los resultados experimentales se deduce que la pérdida de peso observada para cada una de las experiencias fue:

- Experiencia 1: 19,28 %
- Experiencia 2: 19,20 %

A fin de determinar el tanto por ciento de kerogeno extraíble existente en las pizarras a los valores anteriores habrá que restarles los tantos por ciento correspondientes a la humedad y gases ocluidos; de manera que la cantidad total de kerogeno existente en las pizarras será del 17,2%.

Por tanto, los valores de humedad, cantidad de gas ocluido y cantidad de kerogeno de las pizarras bituminosas de Puertollano, fueron los siguientes:

- Humedad (%): 0,52.
- Gas ocluido (%): 1,5.

Kerogeno (% en peso): 17,2.

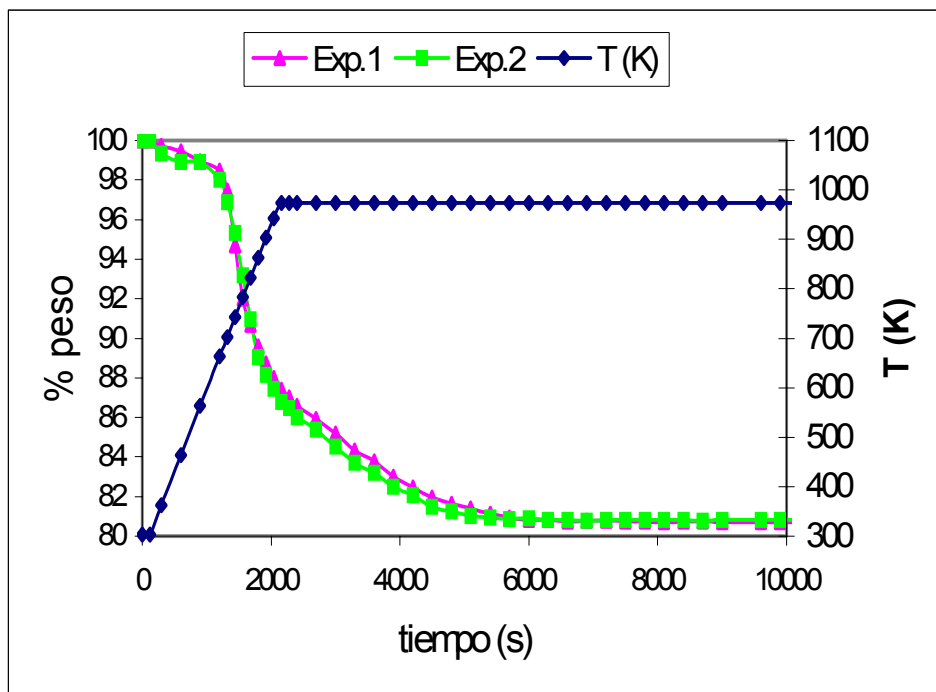


Figura 5.1. Termograma utilizado en la determinación del kerogeno extraíble.

5.1.2. ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental fue realizado para un trabajo anterior (Torrente, 1999) en el departamento de Química Inorgánica de la facultad de Farmacia de la Universidad de Salamanca en un analizador Perkin-Elmer 2400CHN a partir de muestras en estado sólido. Estos análisis indican el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las pizarras crudas (sin tratar), pirolizadas (sometidas a pirólisis en termobalanza y para condiciones no isoterma hasta extracción máxima) y agotadas (eliminado todo el bitumen, mediante un ensayo Fisher modificado descrito en el apartado anterior). Los resultados se encuentran recogidos en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Análisis elemental (Torrente, 1999).

	Pizarra cruda	Pizarra pirolizada	Pizarra agotada
Carbono (%)	10,64	4,18	0,38
Hidrógeno (%)	1,06	0,24	0,05
Nitrógeno (%)	0,18	0,07	0,07

El rendimiento de recuperación de carbono en la pirólisis sobre el máximo extraíble, de acuerdo con el análisis elemental efectuado, es:

$$\eta_{(\text{carbono})} = \frac{(10,64 - 4,18)}{(10,64 - 0,38)} * 100 = 62,96\%$$

El rendimiento en carbono se puede comparar con el obtenido en los procesos de pirólisis en condiciones no isotermas; en este caso basado en la recuperación de kerogeno (M.C. Torrente, 1999). En estos ensayos se trabajó con la termobalanza Perkin-Elmer TGS-2, con diferentes velocidades de calentamiento hasta una temperatura final de 1173K (figura 5.2). La pérdida de peso media a esa temperatura fue de 85,4%, lo que equivaldría a una recuperación de productos del 14,6% entre los que se debe incluir la humedad y los gases ocluidos; para conocer la recuperación de kerogeno se restará a este valor el valor porcentual de la humedad y los gases ocluidos, con lo que la cantidad de kerogeno extraído a 1173 K en condiciones no isotermas puede ser estimado como del 12,6%.

Estos resultados permitieron conocer el rendimiento en la extracción de kerogeno sobre el máximo extraíble:

$$\eta_{(\text{kerogeno})} = \frac{12,6}{17,2} * 100 = 73,3\%$$

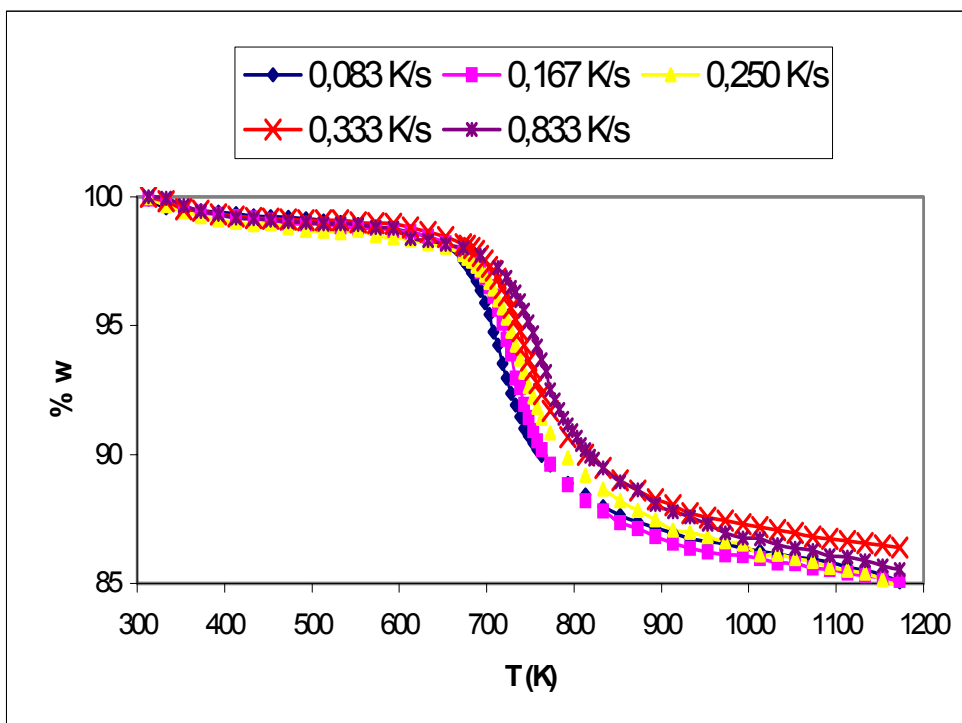


Fig. 5.2. Pérdida de peso en condiciones no isotermas a diferentes velocidades de calentamiento.

Este rendimiento del 73,3% del máximo extraíble supone un porcentaje de recuperación a mejorar por la extracción supercrítica, donde como se verá más adelante es aproximadamente del 100%.

De acuerdo con los datos de la tabla 5.1. el porcentaje recuperable del hidrógeno fue del 81,2%, lo que indica una relación $H/C \approx 1,3$.

$$\frac{H}{C} = \frac{81,2}{62,96} \approx 1,3$$

Esta relación entre hidrógeno y carbono es indicativa de un crudo de petróleo con una gran cantidad de aromáticos, pero de una cierta calidad.

5.1.3. CANTIDAD DEL BITUMEN INICIAL

El bitumen es el kerogeno extraído. Triday et al. (Triday, 1987) indicaron que una fracción de ese bitumen puede ser extraído sin tratamiento térmico, es decir, puede extraerse por mera disolución, en condiciones ambientales utilizando un disolvente adecuado.

Con el fin de comprobar este extremo, la cantidad de bitumen soluble en condiciones normales que contienen las pizarras de Puertollano se determinó mediante el siguiente procedimiento: se utilizaron aproximadamente 15 g de pizarras de tamaño comprendido entre 2,00-2,36 mm para evitar problemas de transporte de materia, de acuerdo con experiencias en blanco realizadas. Éstas fueron fluidizadas para eliminar el polvo y mantenidas a 110°C durante 24 h, siendo enfriadas posteriormente hasta temperatura ambiente en un desecador. Por último, se pusieron en contacto con 100 mL de tolueno en un erlenmeyer de 250 mL durante 21 días.

El disolvente se eliminó mediante secado en estufa, y las pizarras desecadas se pesaron para observar si había pérdida de peso. Además el tolueno se analizó en el espectrofotómetro para medir su absorbancia y determinar si había bitumen disuelto en el mismo.

Los datos obtenidos mostraron que la cantidad de bitumen inicial que el tolueno extraía en condiciones normales era prácticamente despreciable.

5.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las pizarras utilizadas fueron de un tamaño medio de 1,20 mm, se escogió la fracción comprendida entre los tamices ASTM números 18 y 14 a los que le corresponde una abertura de 1,00 y 1,41 mm, respectivamente. La cantidad de muestra a utilizar fue de 4 g, de acuerdo con una serie de experiencias realizadas con anterioridad a fin de conocer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

Para esta cantidad de muestra y este tamaño de partícula, el equilibrio se alcanzaba en un tiempo razonable (aproximadamente 4 horas).

Posteriormente, las pizarras se fluidizaron con aire para eliminar el polvo que pudieran contener y se mantuvieron en una estufa durante 24 h a unos 110°C para eliminar la humedad. Las pizarras así tratadas se mantuvieron en un desecador para enfriarlas hasta temperatura ambiente y conservarlas secas hasta su posterior utilización.

5.3. ESTUDIOS PREVIOS

Con el fin de determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, se hicieron una serie de experiencias en las que se modificó la velocidad de agitación, cantidad de muestra utilizada en cada experiencia y tiempo de toma de muestra.

En cuanto a la velocidad de agitación, el equipo utilizado permite trabajar con una velocidad de agitación comprendida entre 0 y 600 rpm; sin embargo, no es posible fijar cuantitativamente este parámetro. Finalmente, se optó por trabajar con una velocidad media, del orden de 100 a 150 rpm. Se observó que para estas condiciones de agitación no había una influencia significativa en el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio; mientras que para velocidades de agitación muy altas la pizarra quedaba mecánicamente destruida. Finalmente,

Respecto a la cantidad de muestra se utilizaron 1, 2, 4 y 10 g aproximadamente, llegándose a las siguientes conclusiones (Tabla 5.2.):

- El equilibrio se alcanzaba en un máximo de 22 horas cuando la cantidad de muestra fue de 10 g.
- Para muestras de 4 g se llegaba al equilibrio en un máximo de 4 horas.
- Cuando se utilizaron 1 y 2 g se llegó a alcanzar la concentración de equilibrio en 2 horas.

Tabla 5.2. Tiempo necesario para alcanzarse el equilibrio.

T (K)	P (bar)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Relación piz/tol (g/L)		
					t (h)	x bit/tol
598	43	350	2,2720	6,49	0,5	1,75E-04
					1	1,78E-04
					1,5	2,46E-04
					2	2,43E-04
					Abierto	2,47E-04
598	100	700	5,2981	7,57	2	4,06E-04
					4	4,45E-04
					Abierto	4,42E-04
603	56	500	11,4632	22,93	4	3,45E-04
					8	3,62E-04
					12	3,81E-04
					20	4,03E-04
					22	3,83E-04
					Abierto	3,80E-04
603	56	500	4,9490	9,90	2	3,30E-04
					4	3,86E-04
					6	3,93E-04
					Abierto	3,66E-04
623	56	350	10,6624	30,46	6	4,36E-04
					20	6,20E-04
					22,6	6,44E-04
					Abierto	6,08E-04
623	56	350	5,0723	14,49	2	4,45E-04
					4	6,79E-04
					20	6,59E-04
					Abierto	6,91E-04

Tabla 5.2. Tiempo necesario para alcanzarse el equilibrio (Continuación).

T (K)	P (bar)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Relación piz/tol		
				(g/L)	t (h)	x bit/tol
623	56	350	2,1995	6,28	2	3,26E-04
					4	3,83E-04
					20	3,75E-04
					Abierto	3,78E-04
623	56	350	2,1263	5,32	2	3,48E-04
					4	3,44E-04
					Abierto	3,54E-04
623	56	350	2,4954	7,13	2	6,70E-04
					4	7,31E-04
					Abierto	7,24E-04
623	56	350	1,0464	2,99	1	7,80E-04
					2	7,86E-04
					4	7,80E-04
					Abierto	7,82E-04
623	56	350	1,1992	3,43	1	6,23E-04
					2	6,74E-04
					4	6,50E-04
					20	6,80E-04
					Abierto	6,79E-04
623	68	500	9,8504	19,70	10	6,09E-04
					20	7,36E-04
					22	7,35E-04
					30	7,52E-04
					Abierto	7,67E-04

Tabla 5.2. Tiempo necesario para alcanzarse el equilibrio (Continuación).

T (K)	P (bar)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Relación piz/tol (g/L)	t (h)	x bit/tol
623	68	500	5,3629	10,73	4	8,07E-04
					5	7,92E-04
					Abierto	7,55E-04
623	68	500	4,8590	9,72	4	7,55E-04
					5	6,71E-04
					Abierto	7,41E-04
623	68	500	4,7701	9,54	4	7,62E-04
					5	6,92E-04
					Abierto	7,79E-04

A partir de estos resultados, se decidió utilizar muestras de aproximadamente 4 g. Ya que en los casos en los que se trabajó con 1 y 2 g aunque el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio se reducía a la mitad, se observaron problemas de reproducibilidad, debido probablemente a que el tolueno era capaz de extraer todo el kerogeno de la muestra, lo que significa que no se llegaba a la saturación del disolvente y, por tanto, al equilibrio de solubilidad.

En el caso de utilizarse como disolvente metanol o mezclas tolueno-metanol de distintas proporciones, se tomaron muestras tanto a las 4 h como a las 24 h, obteniéndose el mismo resultado en ambos análisis lo que probaba, en cada caso, que el equilibrio se alcanzaba en ese tiempo. Por tanto para los diferentes disolventes utilizados las conclusiones fueron las mismas.

Como conclusión final, y para todos los disolventes estudiados:

- Se utilizaron muestras de 4 g aproximadamente.
- Agitación moderada comprendida entre 100 y 150 rpm.
- Tiempo mínimo de 4 horas para cada experiencia, considerándose tiempo cero el momento en que se ha alcanzado la temperatura de operación.

5.4. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS: CROMATOGRAFÍA

Con el fin de caracterizar el bitumen extraído con los diferentes disolventes se realizó una cromatografía de gases asociada a un detector de masas.

Por un lado, se realizó un análisis cualitativo en el servicio de espectroscopia de masas de la Universidad de Salamanca. Con este estudio se pretendía conocer si la composición química del bitumen variaba al utilizar distintos disolventes y diferentes condiciones de operación.

Una vez realizado ésto se concluyó que la naturaleza del bitumen variaba con los diferentes disolventes utilizados, pero no con las condiciones de operación.

Asimismo se enviaron muestras del bitumen extraído en diferentes condiciones a SGS Española de Control S.A. (Barcelona), donde se realizó una cromatografía de gases MSD y se siguió el método normalizado ASTM-D 2887. Este examen permitió caracterizar el bitumen cuantitativamente.

A continuación se describen más detalladamente cada uno de los análisis mencionados.

5.4.1. ANÁLISIS CUALITATIVO

A partir del análisis cualitativo se obtuvo el cromatograma del bitumen extraído con tolueno. Figura 5.3.

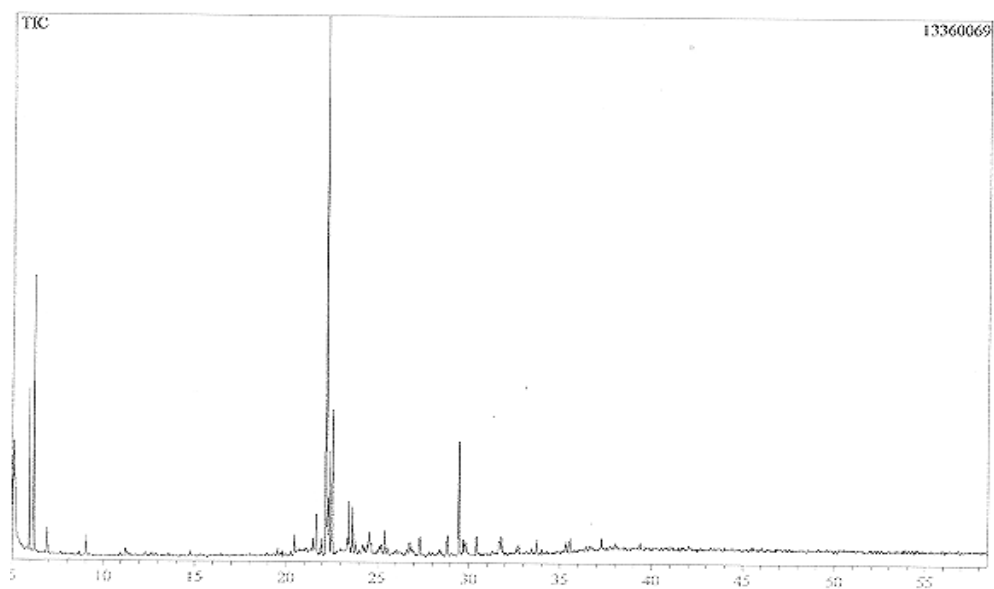


Figura 5.3. Cromatograma del bitumen extraído con tolueno.

En la tabla 5.3. se muestran los tiempos de elución de los picos más importantes y el tipo de compuestos con los que, con mayor probabilidad, se relacionan. Se eliminaron en esta relación aquellos picos que aparecen también en la prueba en blanco de tolueno puro.

Se puede observar que con el tolueno se obtuvieron, fundamentalmente, compuestos aromáticos, con ciclos tipo naftaleno, etc. En mucha menor proporción aparecían picos correspondientes a hidrocarburos saturados de cadenas largas. Estos hidrocarburos lineales aparecen a intervalos constantes, cada minuto o minuto y medio, aspecto característico de la elución de los mismos.

Cuando se trabajó con metanol como disolvente se recogieron muestras en los colectores de 10 mL del mismo modo que cuando se trabajó con tolueno. Estas muestras fueron analizadas obteniéndose el cromatograma mostrado en la figura 5.4; en esta figura se observan cuatro picos bien

diferenciados que corresponden el primero al benceno, etil-; y los otros tres a hidrocarburos lineales insaturados.

Tabla 5.3. Tiempos de elución y compuestos más probables del cromatograma del bitumen extraído con tolueno.

Tiempo de elución (min.)	Compuesto más probable
25,0	Hidrocarburo lineal
≈25,0	Derivado del tolueno
≈25,5	Derivado del tolueno
26,5	Hidrocarburo lineal
28,0 – 28,5	Grasas
29,5	Hidrocarburo lineal con doble enlace
≈29,5	Hidrocarburo lineal (C ₁₂ H ₂₆)
31,0	Hidrocarburo lineal (C ₁₃ H ₂₈)
≈32,0	Alquil aromático
32,5	Hidrocarburo lineal (C ₁₄ H ₃₀)
≈33,5	Hidrocarburo lineal (C ₁₅ H ₃₂)
35,0	Hidrocarburo lineal (C ₁₆ H ₃₄)
≈36,0	Hidrocarburo lineal (C ₁₇ H ₃₆)
37,5	Hidrocarburo lineal (C ₁₈ H ₃₈)

En las experiencias realizadas con metanol se observó como una vez enfriado y abierto el reactor aparecía bitumen sobre la superficie de las pizarras, ésto hizo suponer que no todas las fracciones del bitumen eran solubles en metanol en condiciones normales. Para comprobarlo, las muestras se recogieron sobre tolueno, tal como se ha indicado con anterioridad, de manera que a los colectores de toma de muestra se les incorporaron entre 1 y 2 mL de tolueno y pequeñas bolitas de vidrio (3 mm de diámetro) para conseguir una buena mezcla. Estas muestras se

analizaron obteniéndose el cromatograma mostrado en la figura 5.5. En este caso se diferencian más picos que en el caso anterior, los cuales corresponden tanto a hidrocarburos lineales saturados como insaturados.

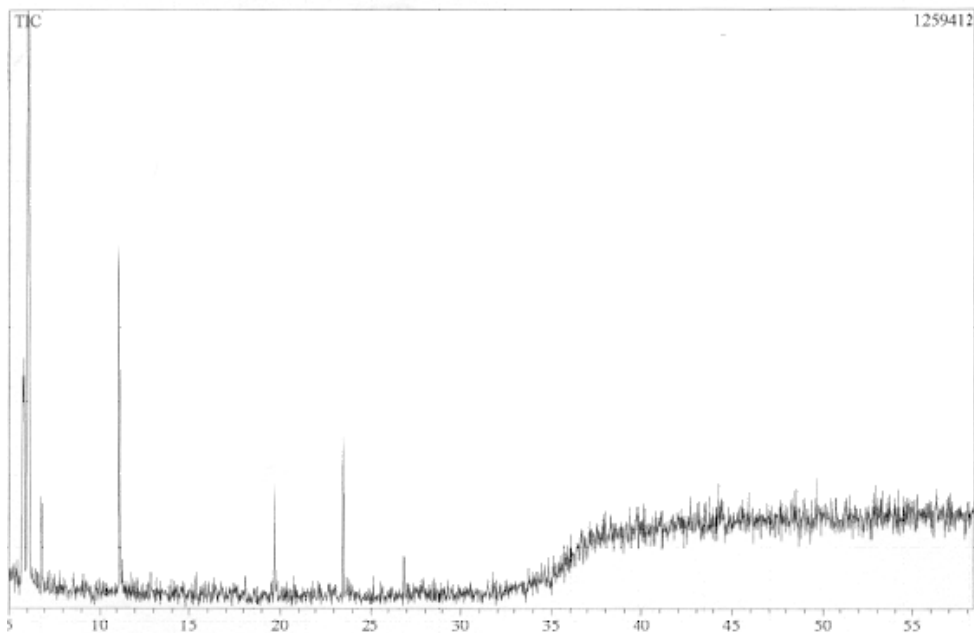


Figura 5.4. Cromatograma del bitumen extraído con metanol.

El hecho de que se obtengan más picos cuando se recogieron las muestras sobre tolueno demuestra que la suposición anterior era correcta; es decir, el bitumen no es soluble, en todas sus fracciones en metanol a temperatura y presión ambiente.

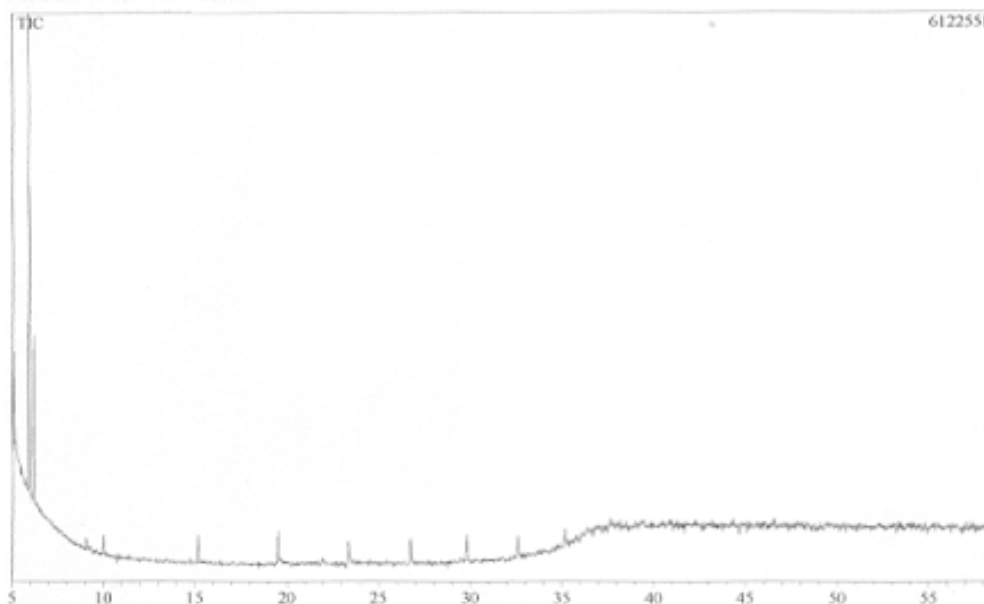


Figura 5.5. Cromatograma del bitumen extraído con metanol y recogido sobre tolueno.

En la tabla 5.4 se identifican los principales picos que aparecen en el cromatograma del bitumen extraído con metanol supercrítico, y recogido sobre tolueno, de acuerdo con el análisis realizado mediante un detector de masas.

Con el metanol se extraen, fundamentalmente, compuestos lineales saturados y no aromáticos, a diferencia del tolueno. Esta diferenciación en cuanto al tipo de compuestos extraídos era previsible, debido a que tolueno y metanol tienen estructuras y momentos dipolares muy diferentes.

Los análisis cromatográficos también se llevaron a cabo para diferentes muestras de bitumen extraído a diferentes temperaturas y presiones. Se observó que para mayor temperatura y presión la cantidad extraída de bitumen era mayor (mayor área bajo los picos), pero no variaba la composición química del mismo.

Tabla 5.4. Tiempos de elución y compuestos más probables del cromatograma del bitumen extraído con metanol y recogido sobre tolueno.

Tiempo de elución (min.)	Compuesto más probable
10,0	Benceno, etil-
15,0	Lineal insaturado
19,5	Lineal insaturado
23,5	Lineal insaturado
26,5	Lineal insaturado (C ₁₄)
29,5	Ftalato (residuo)
≈30,0	Lineal saturado (Pm = 208)
≈32,5	Lineal insaturado
≈35,0	Lineal saturado

Una vez comprobado que la naturaleza del bitumen dependía del disolvente utilizado en la extracción, se realizó un análisis cuantitativo con el fin de caracterizar dicho bitumen.

5.4.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO

La caracterización cuantitativa de la composición química del bitumen extraído con los distintos disolventes se realizó mediante cromatografía de gases, siguiendo un método normalizado (ASTM D2887) y una columna cromatográfica específica para hidrocarburos de alto peso molecular.

Estos estudios de caracterización del bitumen se llevaron a cabo en SGS Española de Control S.A. (Barcelona), empresa que está dotada con un laboratorio certificado. El trabajo de análisis se intentó desarrollar conforme a la norma ASTM D-2887, disolviendo las muestras en cloruro de metileno.

El método normalizado ASTM D2887 de cromatografía de gases se utiliza para la determinación de la distribución de puntos de ebullición de productos derivados del petróleo mediante destilación simulada. A partir de los puntos de ebullición se puede calcular la distribución de pesos moleculares mediante una correlación simple.

Los resultados obtenidos permitieron caracterizar los componentes del bitumen extraído con cada uno de los disolventes utilizados de manera que se pudiese conocer la composición del mismo y su masa molecular, necesaria para expresar la solubilidad en fracciones molares. Posteriormente, mediante métodos de contribución de grupos, se pudieron calcular las constantes críticas del dicho bitumen.

Una vez realizado el análisis se comprobó que casi un 70% del material cromatografiable tenía un intervalo de ebullición entre 560 y 563K, por lo que se consideró que el modelo que presenta la norma D-2887 para la determinación de pesos moleculares no era aplicable a este tipo de material, debido a que al dar una respuesta en un intervalo muy pequeño podía ser causa de error, falseando así la información.

Por ello, se procedió a la cromatografía de gases en las mismas condiciones que las utilizadas en la citada norma y pasando las muestras una vez cromatografiadas a través de un detector de masas MSD. Resultado de estos análisis fue la determinación cuantitativa de la naturaleza química del bitumen.

5.4.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL BITUMEN EXTRAÍDO CON TOLUENO

En la figura 5.6 se presenta el cromatograma del bitumen obtenido con tolueno supercrítico. La tabla 5.5. recoge los compuestos asociados a cada pico, con la probabilidad de que realmente sea ese compuesto, y tiempo

de elución (t_r) de la muestra de bitumen extraído con tolueno. Además, en ella se indica el área porcentual de cada uno de ellos, el área corregida (suponiendo que los compuestos mayoritarios corresponden al 100% de la extracción), la fórmula y el peso molecular de cada compuesto.

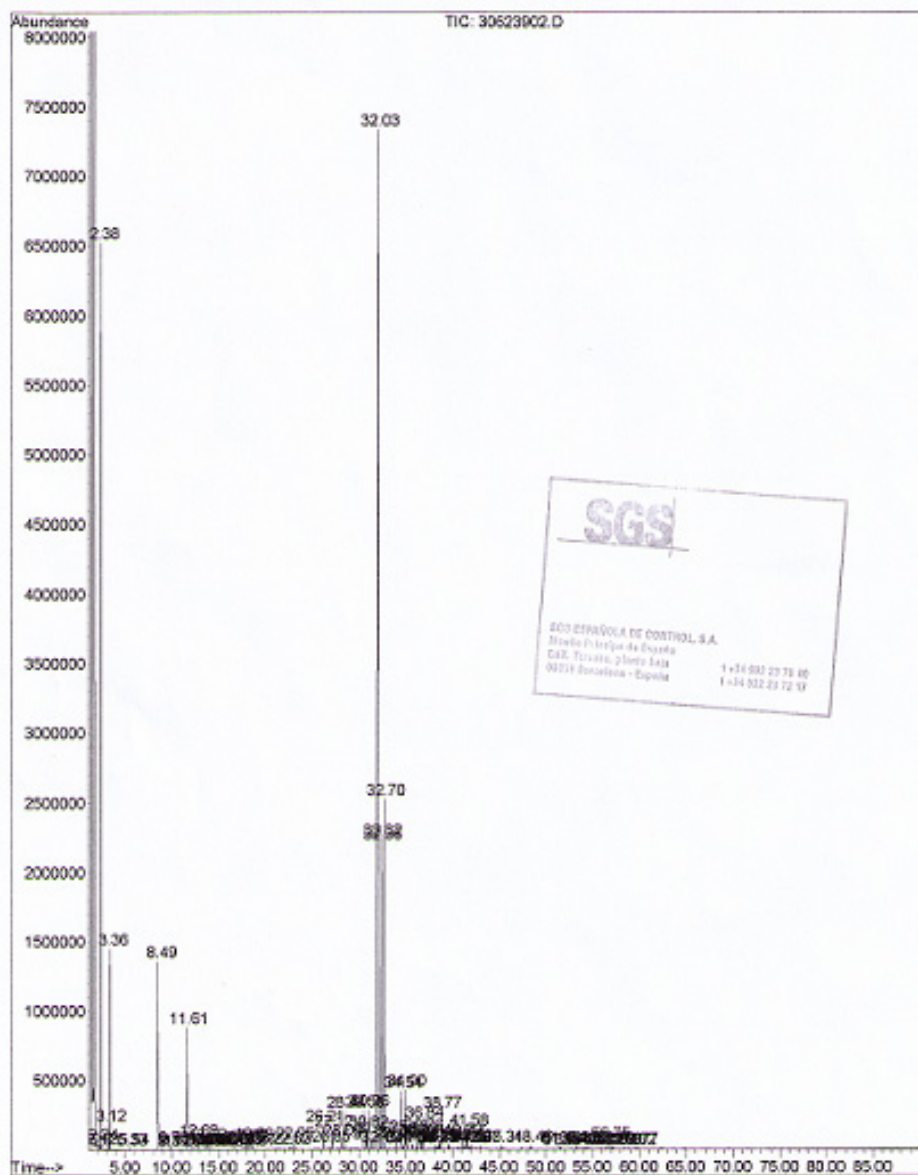


Figura 5.6. Cromatograma del bitumen obtenido con tolueno.

Sólo se muestran en la tabla 5.5 aquellos compuestos con un área superior al 1%, aunque un 20% del área total corresponden a compuestos minoritarios con un área inferior al 1% indicado. La consideración de todos estos compuestos no supone un error apreciable, menor del 1%, en la determinación del peso molecular medio del bitumen, de acuerdo con una serie de cálculos realizados.

El número total de compuestos identificados fue del orden de 90.

Por otra parte, una suposición, generalmente aceptada para compuestos similares, es la de asociar el tanto por ciento en área de un compuesto con el tanto por ciento en moles de ese compuesto en la mezcla. Esta suposición implicaría un error en torno al 10-15%.

Tabla 5.5. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con tolueno.

t_r (min)	Compuesto más probable	% Prob.	% Área	% Área correg	Form.	Pm (g/mol)
8,49	Benzaldehido	97	3,54	4,47	C ₇ H ₆ O	106,12
11,61	Bencenometanol	94	2,80	3,53	C ₇ H ₈ O	108,14
30,96	1,1'-Bifenil, 4-metil-	96	1,03	1,30	C ₁₃ H ₁₂	168,24
32,03	Benceno, 1,1'- (1,2etanodiilo)bis-	94	50,04	63,12	C ₁₄ H ₁₄	182,27
32,33	Benceno, 1-metil-4- (fenilmetil)	98	6,36	8,02	C ₁₄ H ₁₄	182,27
32,36	Benceno, 1-metil-2- (fenilmetil)	93	4,55	5,74	C ₁₄ H ₁₄	182,27
32,70	Benceno, 1-metil-3- (fenilmetil)	98	8,27	10,43	C ₁₄ H ₁₄	182,27
34,54	1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	98	1,27	1,60	C ₁₄ H ₁₄	182,27
34,9	1,1'-Bifenil, 4,4'-dimetil-	96	1,42	1,79	C ₁₄ H ₁₄	182,27
Suma			79,82	100,00		176,06

A partir de la hipótesis anteriormente expuesta se puede calcular el peso molecular de la mezcla mediante el sumatorio del múltiplo del peso molecular de cada compuesto por la fracción molar de ese compuesto (expresada en tanto por uno). Es decir:

$$Pm_{\text{bitumen}} = \sum_i y_i * Pm_i \quad (5.2)$$

Por tanto, la masa molecular estimada del bitumen extraído con tolueno supercrítico es de **176 g/mol**.

En cuanto al tipo de compuestos extraídos con tolueno, puede apreciarse que son compuestos aromáticos en su mayoría, constituidos por anillos bencénicos. La cantidad total de hidrocarburos lineales que se extrajeron con tolueno, fue del 1,58% en moles.

5.4.2.2. CARACTERIZACIÓN DEL BITUMEN EXTRAÍDO CON METANOL

Actuando de forma análoga, los resultados obtenidos cuando se utilizó metanol como disolvente están recogidos en la tabla 5.6. En la figura 5.7 se presenta el cromatograma del bitumen obtenido con metanol.

El peso molecular estimado del bitumen extraído con metanol supercrítico fue de **202 g/mol**.

En la extracción realizada con metanol se observa una gran cantidad de compuestos; cabe destacar, por un lado, la gran cantidad de ésteres que aparecen, probablemente derivados de reacciones con el disolvente (MeOH) y, por otro lado, la presencia de hidrocarburos de cadena larga saturados o insaturados (1-Hexadeceno, 1-Octadeceno, n-tricosano, Tetradecano 5-metil).

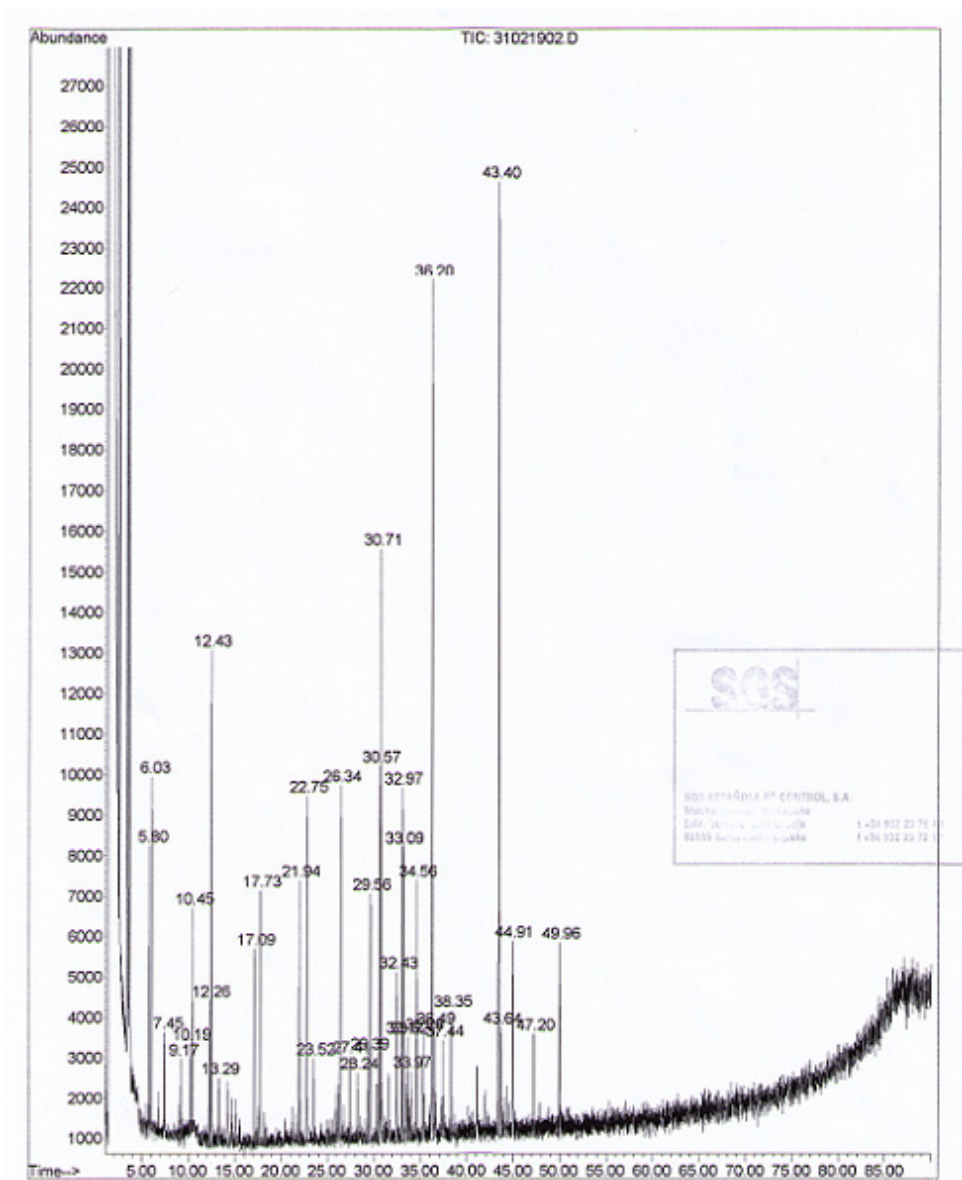


Figura 5.7. Cromatograma del bitumen obtenido con metanol.

El peso molecular del bitumen extraído con tolueno es algo inferior al del bitumen extraído con metanol (176 g/mol frente a 202 g/mol) lo cual puede ser debido a la mayor cantidad de oxígeno que se encuentra en el bitumen extraído con metanol dada la probable interacción química con el disolvente.

Tabla 5.6. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con metanol.

t_r (min)	Compuesto más probable	% Prob.	% Area	% Area corr.	Form.	Pm (g/mol)
5,80	Benceno, etil-	90	1,64	2,18	C ₈ H ₁₀	106,17
6,04	Benceno, 1-4-dimetil-	91	2,45	3,27	C ₈ H ₁₀	106,17
10,45	Ácido pentanoico, 4-oxo, metil éster	53	2,01	2,68	C ₆ H ₁₀ O ₃	130,14
12,26	Bencenometanol	86	1,29	1,72	C ₇ H ₈ O	108,14
12,43	Ácido butanodioico, dimetil éster	83	4,91	6,55	C ₆ H ₁₀ O ₄	146,14
17,10	Ácido pentanodioico, dimetil éster	83	1,91	2,55	C ₇ H ₁₂ O ₄	160,17
17,73	Ácido butanodioico, metoxi, dimetil éster	83	2,44	3,25	C ₇ H ₁₂ O ₅	174,15
21,93	Ácido hexanodioico, dimetil éster	86	2,50	3,33	C ₈ H ₁₄ O ₄	174,20
26,34	Ácido heptanodioico, dimetil éster	90	3,61	4,82	C ₉ H ₁₆ O ₄	188,22
29,56	Bencenoetanol, 3-metoxi-	39	3,62	4,83	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,19
30,58	Ácido octanodioico, dimetil éster	72	3,78	5,05	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202,25
32,43	1,4-Ácido bencenodicarbo- xílico, dimetil éster	90	4,24	5,66	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194,19
32,97	1,3-Ácido bencenodicarbo- xílico, dimetil éster	90	4,65	6,21	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194,19
34,56	Ácido nonanodioico dimetil éster	56	2,06	2,75	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216,28
35,28	1,3-Ácido bencenodicarboxí- lico, 4-metil, dimetil éster	90	1,30	1,74	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208,21

Tabla 5.6. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con metanol (Continuación).

t_r (min.)	Compuesto más probable	% Prob	% Area	% Area corr.	Form.	Pm (g/mol)
36,20	1-Hexadeceno	96	10,82	14,44	C ₁₆ H ₃₂	224,43
36,49	Tetradecano, 5-metil	90	1,80	2,40	C ₁₅ H ₃₂	212,42
38,35	Ácido decanodioico, dimetil Éster	87	1,20	1,60	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230,30
43,40	1-Octadeceno	99	13,66	18,23	C ₁₈ H ₃₆	252,48
44,90	1,2,4-Ácido bencenotricar- boxílico, trimetil éster	93	2,36	3,15	C ₁₂ H ₁₂ O ₆	252,22
49,96	Tricosano	72	2,69	3,59	C ₂₃ H ₄₈	324,63
Suma			74,94	100,0		202,32

5.4.2.3. CARACTERIZACIÓN DEL BITUMEN EXTRAÍDO CON MEZCLAS METANOL-TOLUENO AL 20% EN MOLES DE METANOL

Los resultados de los análisis realizados con muestras de bitumen extraído con mezclas metanol-tolueno al 20% en moles de metanol, se muestran en la figura 5.8 y en la tabla 5.7.

El peso molecular estimado del bitumen extraído con mezclas metanol-tolueno al 20% en moles de metanol es de **177 g/mol**; valor muy similar al obtenido para el bitumen extraído utilizando únicamente tolueno como disolvente (176 g/mol).

En cuanto a los compuestos extraídos puede observarse como los compuestos mayoritarios son los mismos que se extraían con tolueno o isómeros de éstos; mientras que también aparecen ésteres y compuestos que indican la posible interacción del bitumen con el metanol.

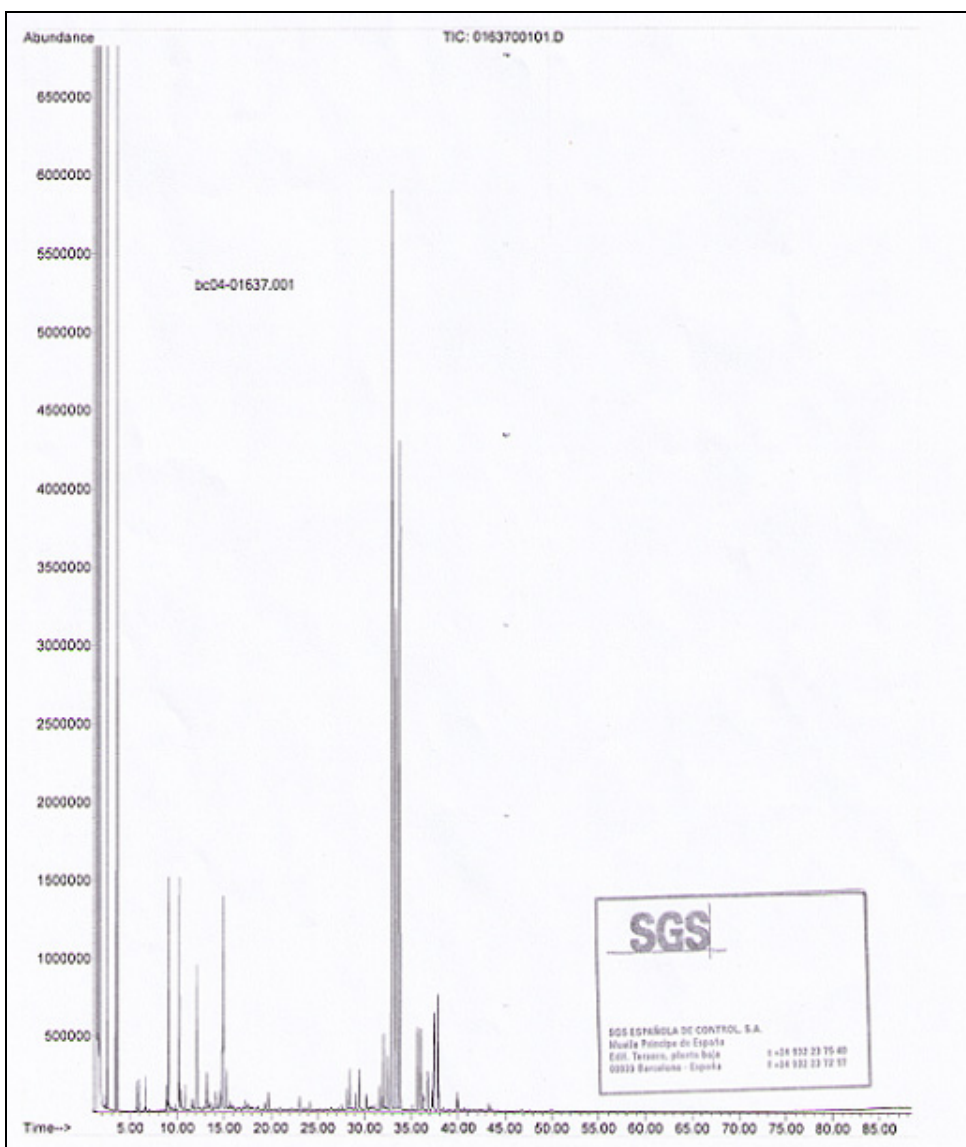


Figura 5.8. Cromatograma del bitumen obtenido con mezclas tolueno-metanol al 20% en moles de metanol.

Tabla 5.7. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con mezclas metanol-tolueno al 20% en mol de metanol.

t_r (min.)	Compuesto más probable	% Prob	% Area	% Area corr.	Form.	Pm (g/mol)
9,03	Benzaldehido	95	3,79	4,50	C ₇ H ₆ O	106,12
10,21	Benceno, (metoximetil)-	97	4,00	4,75	C ₈ H ₁₀ O	122,17
12,15	Bencenometanol	94	2,66	3,16	C ₇ H ₈ O	108,14
14,91	Ácido benzoico, metil éster	90	5,49	6,52	C ₈ H ₈ O ₂	136,15
32,02	[1,1'-Bifenil]-2,3' ácido dicarbo- xílico, dimetil éster	97	1,59	1,89	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	270,28
32,52	[1,1'-Bifenil]-2,4' ácido dicabor- xílico, dimetil éster	97	1,19	1,41	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	270,28
32,92	Benceno, 1,1'- (1,2etanodiilo)bis-	93	23,79	28,27	C ₁₄ H ₁₄	182,27
33,40	1,1'-Bifenil, 2,3'-dimetil-	97	16,49	19,60	C ₁₄ H ₁₄	182,27
33,78	1,1'-Bifenil, 2,2'-dimetil-	97	14,53	17,27	C ₁₄ H ₁₄	182,27
35,66	[1,1'-Bifenil]-3,4' ácido dicabor- xílico, dimetil éster	98	1,68	2,00	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	270,28
36,02	1,1'-Bifenil, 4,4'-dimetil-	97	1,87	2,22	C ₁₄ H ₁₄	182,27
36,81	Benceno, 1-metil-2- [(3-fenilmetil)metil]-	98	1,12	1,33	C ₁₅ H ₁₆	196,29
37,37	Benceno, 2,4-dimetil-1- (fenilmetil)-	95	1,43	1,70	C ₁₅ H ₁₆	196,29
37,42	Benceno, 1-metil-4- [(3-fenilmetil)metil]-	96	2,06	2,45	C ₁₅ H ₁₆	196,29
37,83	Benceno, 1,1'-metilenebis[4- metil]-	97	2,45	2,91	C ₁₆ H ₁₆	208,30
Suma			84,14	100,0		176,82

5.4.2.4. CARACTERIZACIÓN DEL BITUMEN EXTRAÍDO CON MEZCLAS METANOL-TOLUENO AL 40% EN MOLES DE METANOL

La caracterización del bitumen obtenido al utilizar como disolvente una mezcla metanol-tolueno al 40% en moles de metanol se da en la tabla 5.8. El cromatograma de éste análisis se muestra en la figura 5.9.

Tabla 5.8. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con mezclas metanol-tolueno al 40% en mol de metanol.

t_r (min.)	Compuesto más probable	% Prob	% Area	% Area corr.	Form.	Pm (g/mol)
5,74	Benceno, etil-	76	5,60	7,02	C ₈ H ₁₀	106,17
5,98	Benceno, 1,3-dimetil-	94	7,14	8,96	C ₈ H ₁₀	106,17
6,69	Benceno, 1,4-dimetil-	95	3,99	5,00	C ₈ H ₁₀	106,17
9,07	Benzaldehido	76	2,10	2,63	C ₇ H ₆ O	106,12
10,23	Benceno, (metoximetil)-	96	8,89	11,15	C ₈ H ₁₀ O	122,16
12,16	Bencenometanol	64	1,75	2,19	C ₇ H ₈ O	108,14
32,91	Benceno, 1,1'- (1,2etanodiilo)bis-	93	21,00	26,34	C ₁₄ H ₁₄	182,27
33,35	Benceno, 1-metil-4-(fenilmetil)-	98	12,11	15,19	C ₁₄ H ₁₄	182,27
33,72	Benceno, 1-metil-2-(fenilmetil)-	95	10,36	12,99	C ₁₄ H ₁₄	182,27
35,66	1,1'-Bifenil]-3,4' dimetil éster	83	1,12	1,40	C ₁₄ H ₁₄	182,27
37,41	Benceno, 1-metil-2- [(4-fenilmetil)metil]-	90	3,43	4,30	C ₁₅ H ₁₆	196,29
37,82	Benceno, 2,4-dimetil-1- (fenilmetil)-	78	2,24	2,81	C ₁₅ H ₁₆	196,29
Suma			79,73	100,0		156,96

En este caso el peso molecular medio del bitumen obtenido es de **157 g/mol** algo inferior al obtenido al utilizar tolueno o mezclas metanol-tolueno al 20%.

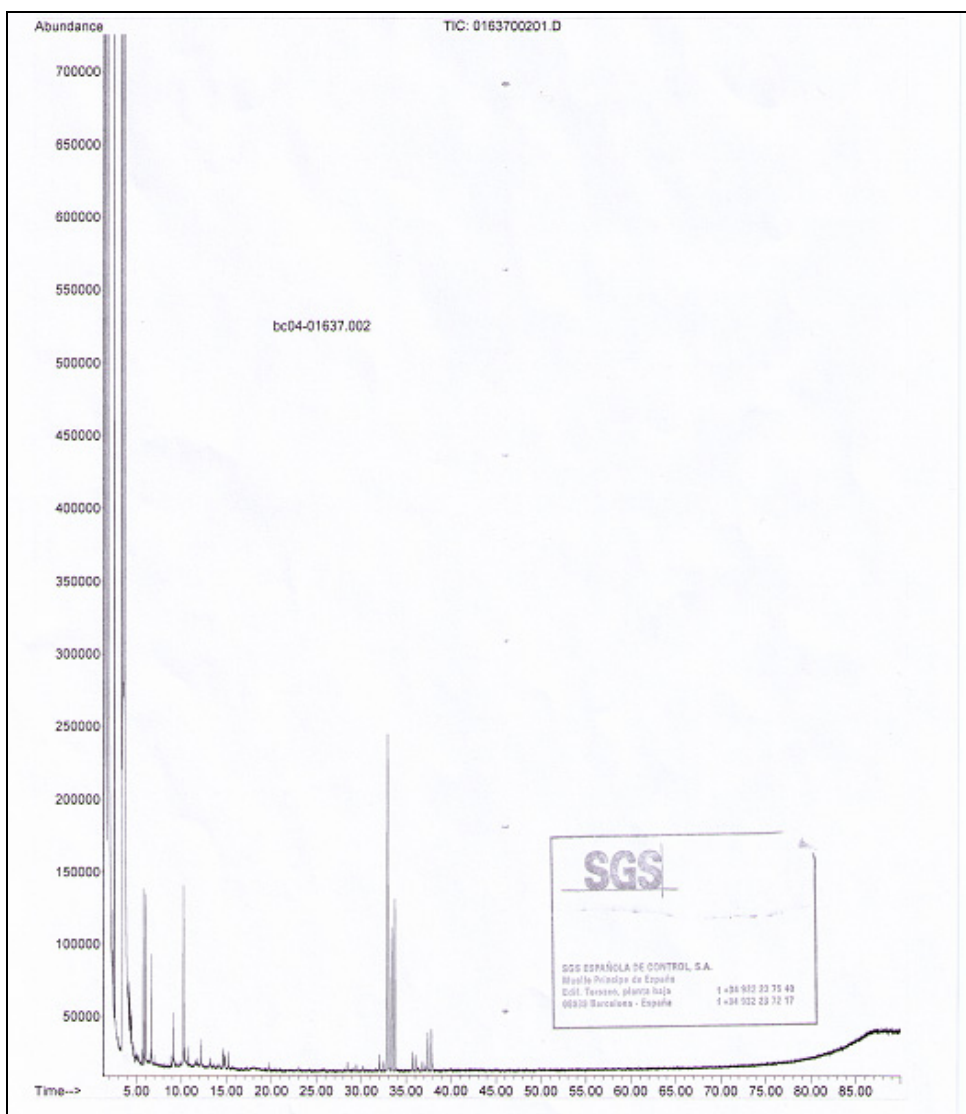


Figura 5.9. Cromatograma del bitumen obtenido con mezclas tolueno-metanol al 40% en moles de metanol.

5.4.2.5. CARACTERIZACIÓN DEL BITUMEN EXTRAÍDO CON MEZCLAS METANOL-TOLUENO AL 60% EN MOLES DE METANOL

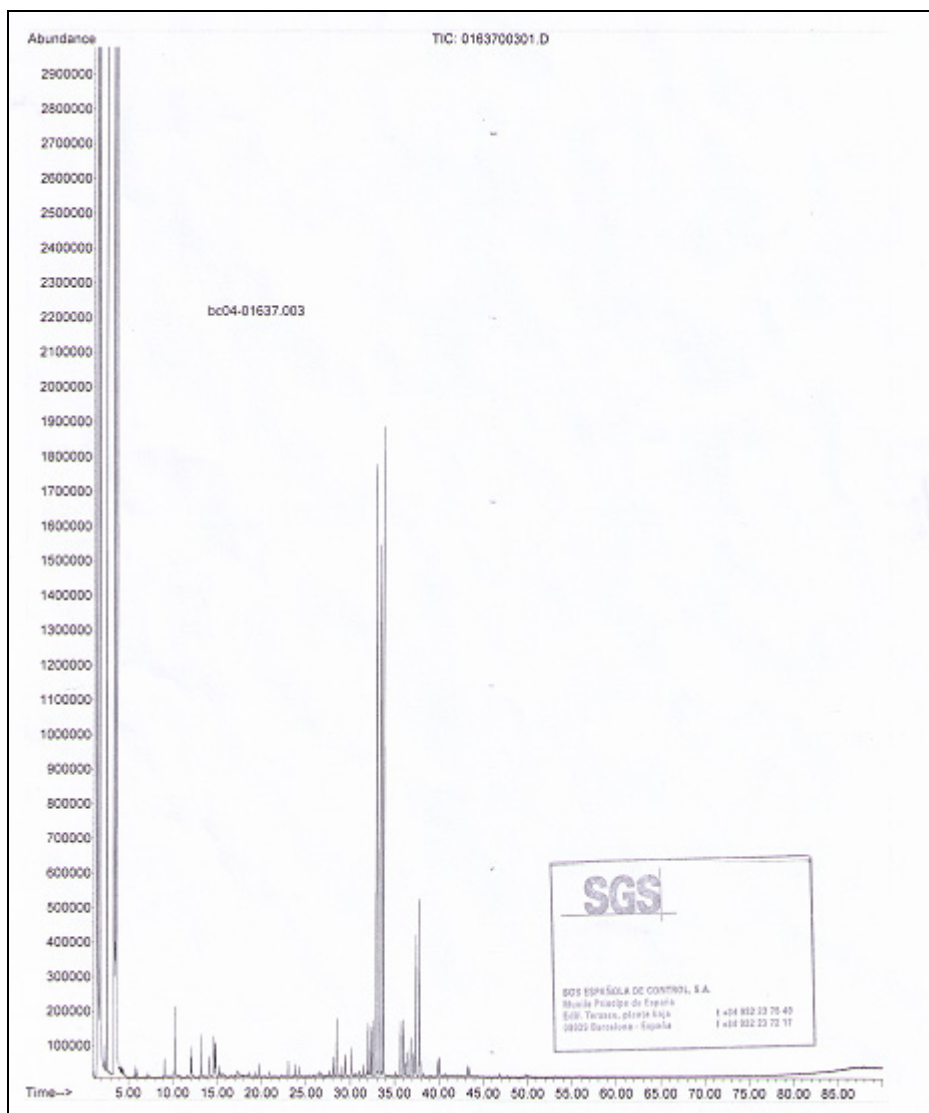


Figura 5.10. Cromatograma del bitumen obtenido con mezclas tolueno-metanol al 60% en moles de metanol.

Tabla 5.9. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con mezclas metanol-tolueno al 60% en mol de metanol.

t_r (min.)	Compuesto más probable	% Prob	% Area	% Area corr.	Form.	Pm (g/mol)
10,23	Benceno, (metoximetil)-	95	1,39	1,73	C ₈ H ₁₀ O	122,16
13,19	Fenol, 2-metil-	97	0,97	1,21	C ₇ H ₈ O	108,14
14,74	Fenol, 2,4,6-trimetil-	62	0,81	1,01	C ₉ H ₁₂ O	136,19
28,46	Tetradecano	95	1,49	1,85	C ₁₄ H ₃₀	198,39
30,19	Benceno, hexametil-	93	0,89	1,10	C ₁₂ H ₁₈	162,27
32,02	1,1'-Bifenil, 2,3'-dimetil-	97	1,47	1,82	C ₁₄ H ₁₄	182,27
32,29	1,2-Ácido bencenodicarboxí- lico, dimetil éster	96	1,39	1,72	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194,18
32,51	1,1'-Bifenil, 2,2'-dimetil-	95	1,48	1,84	C ₁₄ H ₁₄	182,27
32,93	Benceno, 1,1'(1,2- etanodiilo)bis-	93	17,61	21,83	C ₁₄ H ₁₄	182,27
33,37	Benceno, 1-metil-2-(fenilmetil)-	98	19,58	24,28	C ₁₄ H ₁₄	182,27
33,74	Benceno, 1-metil-4-(fenilmetil)-	96	17,30	21,46	C ₁₄ H ₁₄	182,27
35,66	1,1'-Bifenil, 3,3'-dimetil-	96	1,50	1,86	C ₁₄ H ₁₄	182,27
36,02	1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	98	2,05	2,54	C ₁₄ H ₁₄	182,27
36,81	Benceno, 1-metil-2-[(3- fenilmetil)metil]-	96	1,32	1,64	C ₁₅ H ₁₆	196,29
37,19	Benceno, 1-metil-2-[(4- fenilmetil)metil]-	97	1,32	1,64	C ₁₅ H ₁₆	196,29
37,42	Benceno, 1-metil-2-[(2- fenilmetil)metil]-	98	5,52	6,85	C ₁₅ H ₁₆	196,29
37,82	Benceno, 1,1'-metilenebis[4- metil]-	97	4,54	5,63	C ₁₆ H ₁₆	208,32
Suma			80,65	100,0		183,04

En la figura 5.10 se presenta el cromatograma del bitumen obtenido al utilizar una mezcla al 60% en moles de metanol en tolueno. La composición se da en la tabla 5.9. Este bitumen tiene un peso molecular medio de **183 g/mol**.

En este caso puede apreciarse como empiezan a aparecer en proporción apreciable hidrocarburos lineales. También, se observa mayor número de hidrocarburos con átomos de oxígeno en su molécula.

5.4.2.6. CARACTERIZACIÓN DEL BITUMEN EXTRAÍDO CON MEZCLAS METANOL-TOLUENO AL 80% EN MOLES DE METANOL

Para mezclas del 80% en moles de metanol el cromatograma del bitumen obtenido se presenta en la figura 5.11. La caracterización del mismo se muestra en la tabla 5.10. El peso molecular medio estimado para el bitumen es de **181 g/mol**.

Los compuestos que forman parte del bitumen obtenido con las mezclas al 80% son similares a los obtenidos cuando se trabajó con metanol como disolvente, apareciendo también compuestos fenólicos.

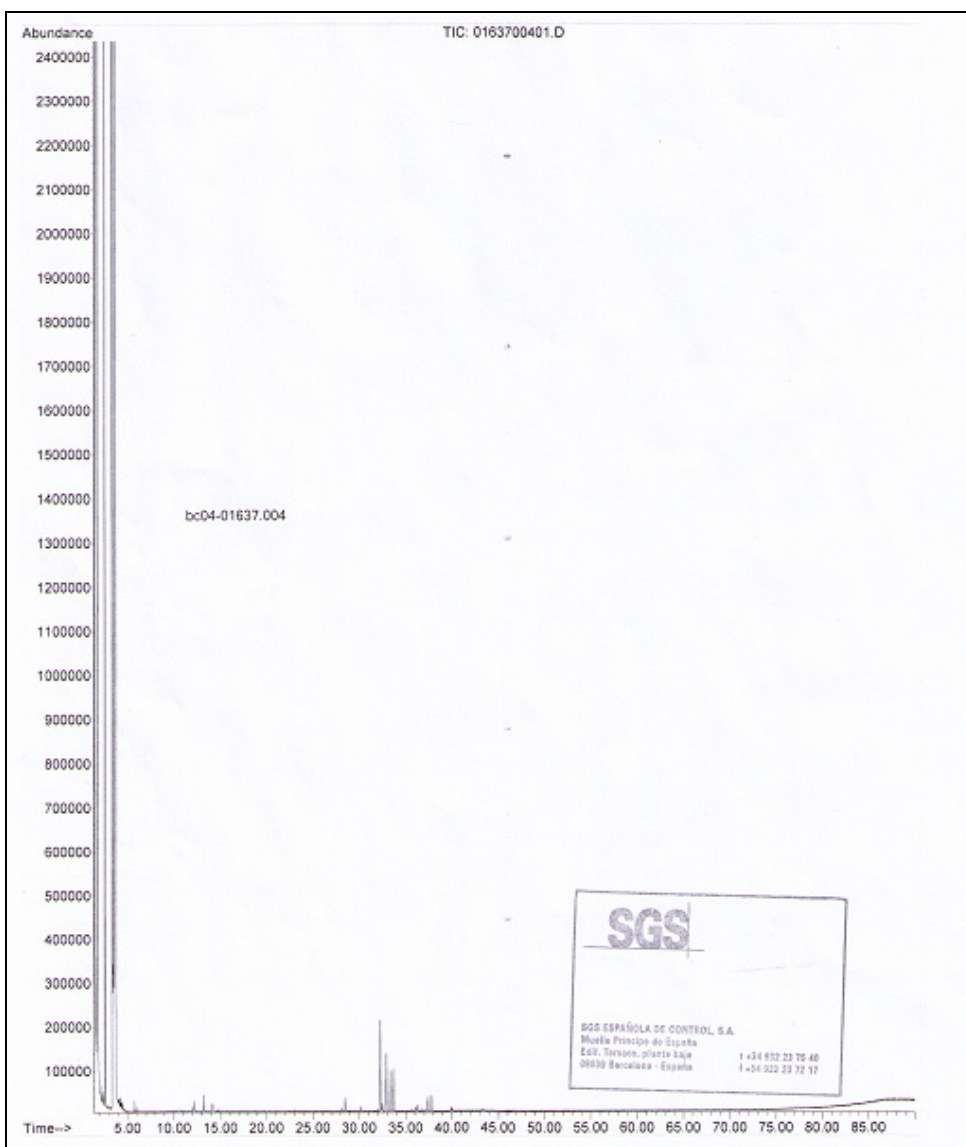


Figura 5.11. Cromatograma del bitumen obtenido con mezclas tolueno-metanol al 80% en moles de metanol.

Tabla 5.10. Tiempos de elución y compuestos más probables para la extracción de bitumen con mezclas metanol-tolueno al 80% en mol de metanol.

t_r (min.)	Compuesto más probable	% Prob	% Area	% Area corr.	Form.	Pm (g/mol)
5,75	Benceno, etil-	95	1,61	1,98	C ₈ H ₁₀	106,17
12,15	Bencenometanol	97	2,17	2,67	C ₇ H ₈ O	108,14
13,19	Fenol, 2-metil-	62	2,94	3,62	C ₇ H ₈ O	108,14
14,11	Fenol, 4-metil-	95	2,80	3,45	C ₇ H ₈ O	108,14
28,46	Tetradecano	93	2,87	3,53	C ₁₄ H ₃₀	198,39
32,29	1,4-Ácido bencenodicarboxí- lico, dimetil éster	97	20,23	24,91	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194,18
32,50	Pentadecano	96	2,03	2,50	C ₁₅ H ₃₂	212,42
32,91	Benceno, 1,1'- (1,2etanodiilo)bis-	95	14,98	18,45	C ₁₄ H ₁₄	182,27
33,36	Benceno, 1-metil-2-(fenilmetil)-	93	11,83	14,57	C ₁₄ H ₁₄	182,27
33,72	Benceno, 1-metil-4-(fenilmetil)-	98	9,80	12,07	C ₁₄ H ₁₄	182,27
36,36	Hexadecano	96	1,54	1,90	C ₁₆ H ₃₄	226,45
37,41	Benceno, 1-metil-2- [(3-fenilmetil)metil]-	96	4,69	5,78	C ₁₅ H ₁₆	196,29
37,82	Benceno, 1,1'-metilenobis [4-metil]-	98	3,71	4,57	C ₁₆ H ₁₆	208,30
Suma			81,20	100,0		180,67

En la tabla 5.11 se resumen los pesos moleculares del bitumen extraído con los distintos disolventes y sus mezclas. Se observa como el peso molecular del bitumen está en torno a 180 g/mol, las mayores desviaciones se dan cuando se trabaja con metanol o con mezclas al 40% en moles de metanol, esto podría indicar un mínimo o un máximo en la solubilidad del bitumen. El estudio de la solubilidad del bitumen nos dará una mayor información sobre las posibles causas de la variación de los pesos moleculares.

Tabla 5.11. Pesos moleculares del bitumen extraído con los diferentes solventes.

	Tolueno	Metanol	20% mol	40% mol	60% mol	80% mol
Peso molecular (g/mol)	176	202	177	157	183	181

Puede apreciarse, como a medida que aumenta la proporción de metanol en el disolvente aparecen mayor cantidad de hidrocarburos lineales, así como alcoholes y ésteres derivados de la probable interacción de las moléculas que componen el bitumen con el metanol.

Del análisis cromatográfico se deduce que en el proceso de extracción del bitumen con fluidos supercríticos hay que tener en cuenta dos efectos:

1. Una rotura de enlaces que da lugar a hidrocarburos de más bajo peso molecular (el kerogeno pasa a bitumen).
2. Una interacción química entre el soluto y el disolvente.

Estos efectos químicos hacen que el problema se complique, ya que los estudios del efecto de las fuerzas químicas sobre la solubilidad son escasos, porque es difícil caracterizar las fuerzas químicas de forma cuantitativa.

5.5 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS: ESPECTROFOTOMETRÍA

La cantidad de bitumen extraído con cada uno de los disolventes utilizados se midió mediante espectrofotometría.

Para utilizar un análisis espectrofotométrico hay que comprobar que se cumple la ley de Lambert-Beer; es decir, que la absorbancia de una muestra sea proporcional a la longitud o espesor de la muestra que se analiza y a la concentración de la misma. Por ello, habrá que estudiar en que rango de concentraciones se cumple esta ley y a que longitud de onda se debe trabajar para obtener una absorbancia máxima.

Las disoluciones patrón necesarias para realizar los barridos de absorbancia y construir las rectas de calibrado absorbancia frente a concentración, fueron obtenidas a partir del bitumen extraído, evaporando el disolvente hasta sequedad en un rotavapor.

Dado que, como se indicó anteriormente, la composición del bitumen variaba con el disolvente utilizado, pero no con las distintas condiciones de operación para un mismo disolvente. Es por ello que se utilizó una disolución patrón para cada uno de los disolventes con los que se trabajó.

5.5.1. EXTRACCIÓN CON TOLUENO

La cantidad de bitumen extraído utilizando tolueno era totalmente soluble en el mismo a temperatura ambiente. Debido a ello, las muestras, una vez enfriadas, fueron analizadas directamente en el espectrofotómetro determinando su absorbancia.

Previamente se realizó un barrido de absorbancias con el fin de fijar la longitud de onda (λ) óptima para medir las mismas. Para ello se preparó una disolución de 0,888 g de bitumen en 1 L de tolueno. El barrido de λ efectuado se representa en la figura 5.12., en él puede observarse como no presentaba puntos singulares (máximos, mínimos, etc.), por lo que se optó por utilizar una λ de 440 nm de acuerdo con la bibliografía (Triday, 1989).

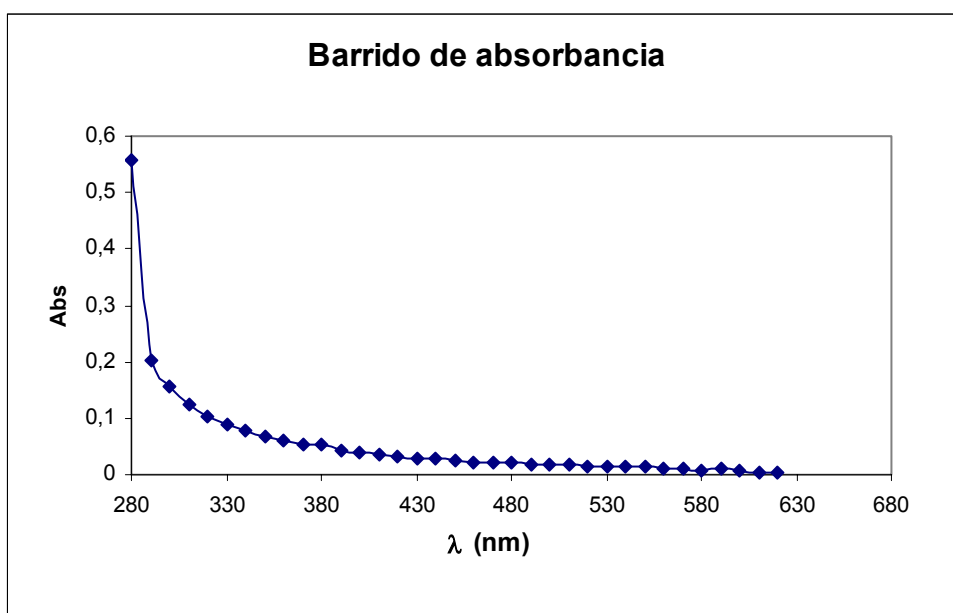


Figura 5.12. Barrido de absorbancias para una disolución bitumen-tolueno (0,888g/L).

Seguidamente se procedió a la determinación de la recta de calibrado, para ello y a partir de la disolución de 0,888 g/L de bitumen, se prepararon diez alícuotas de 5 mL de diferentes concentraciones. Es decir, se recogieron con una pipeta 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5 y 5 mL de la disolución patrón y se completaron con tolueno hasta los 5 mL; estas muestras se prepararon por duplicado.

La recta de calibrado obtenida a partir de estas disoluciones confirmó que se cumple la ley de Lambert-Beer hasta un valor de absorbancia de aproximadamente 1,000; punto a partir del cual aparecen ligeras desviaciones, como se muestra en la tabla 5.12.

Tabla 5.12. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con tolueno.

C (g/L)	Abs (Exp 1)	Abs (Exp 2)	Abs (media)
0,888	1,059	1,062	1,061
0,799	0,977	0,971	0,974
0,710	0,838	0,935	0,837
0,622	0,756	0,760	0,758
0,533	0,630	0,635	0,633
0,444	0,513	0,520	0,517
0,355	0,429	0,423	0,426
0,266	0,341	0,336	0,339
0,178	0,221	0,228	0,225
0,089	0,116	0,110	0,113
0,000	0,000	0,000	0,000

La representación gráfica de la absorbancia (media de las experiencias realizadas por duplicado) frente a la concentración se expone en la figura 5.13. Se ajustaron los datos a una recta mediante regresión lineal obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\text{Abs} = 1,200(\pm 0,007) \cdot [\text{C}(\text{g/L})] \quad (5.3)$$

$$R^2 = 0,9997$$

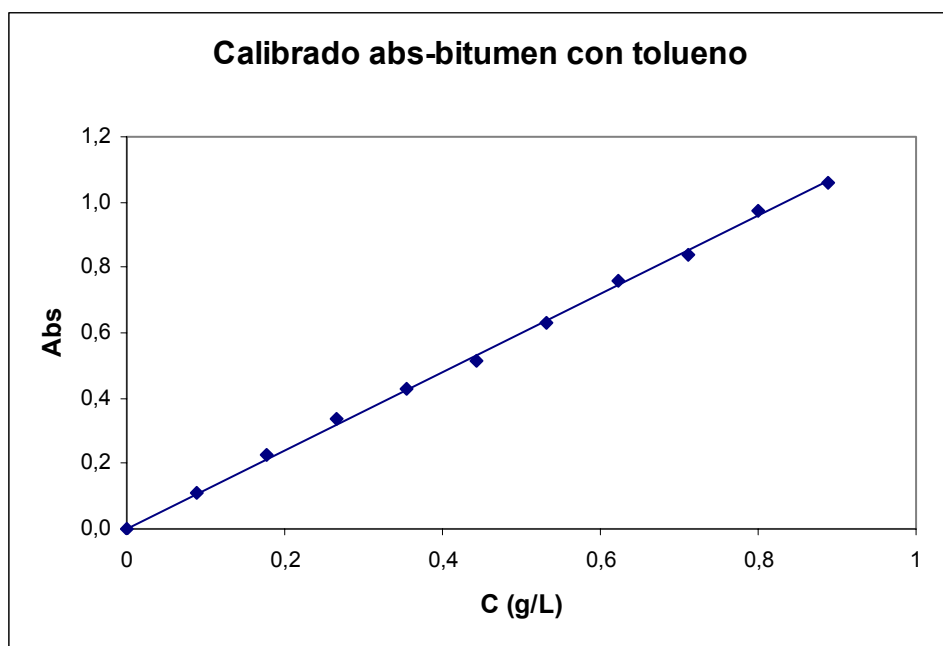


Figura 5.13. Recta de calibrado para la extracción con tolueno.

Una vez obtenida la recta de calibrado que permitía calcular la cantidad de bitumen extraído con tolueno en las diferentes experiencias, se procedió a realizar ensayos similares con el bitumen extraído con metanol.

5.5.2. EXTRACCIÓN CON METANOL

Como se indicó en el apartado anterior (capítulo 5.4.), se comprobó mediante análisis cromatográfico que el bitumen extraído con metanol y tolueno no tenía la misma naturaleza (es decir, no se extraían los mismos compuestos); se observó que en el bitumen extraído con metanol aparecían ésteres y alcoholes probablemente derivados de la interacción química entre el soluto y el disolvente. Dado que la presencia de oxígeno en las moléculas otorga a estos compuestos propiedades muy diferentes es lógico suponer que las absorbancias de las disoluciones del bitumen extraído con tolueno y con metanol podían no coincidir, por lo que se hizo

otro calibrado para las experiencias en las que se utilizaba metanol como disolvente.

Debido a que no todas las fracciones del bitumen eran solubles en metanol en **condiciones normales**, lo que motivó (como ya se ha indicado) que las muestras para su análisis espectrofotométrico fueran recogidas en tolueno; se realizó un barrido de absorbancias para el metanol utilizando tolueno como muestra de referencia; de manera que se pudiesen observar las diferencias de absorbancia, si es que las había, entre los dos disolventes empleados. A la longitud de onda empleada, 440 nm, la absorbancia del metanol respecto del tolueno fue de 0,004; valor que se consideró entraba dentro del error experimental (figura 5.14).

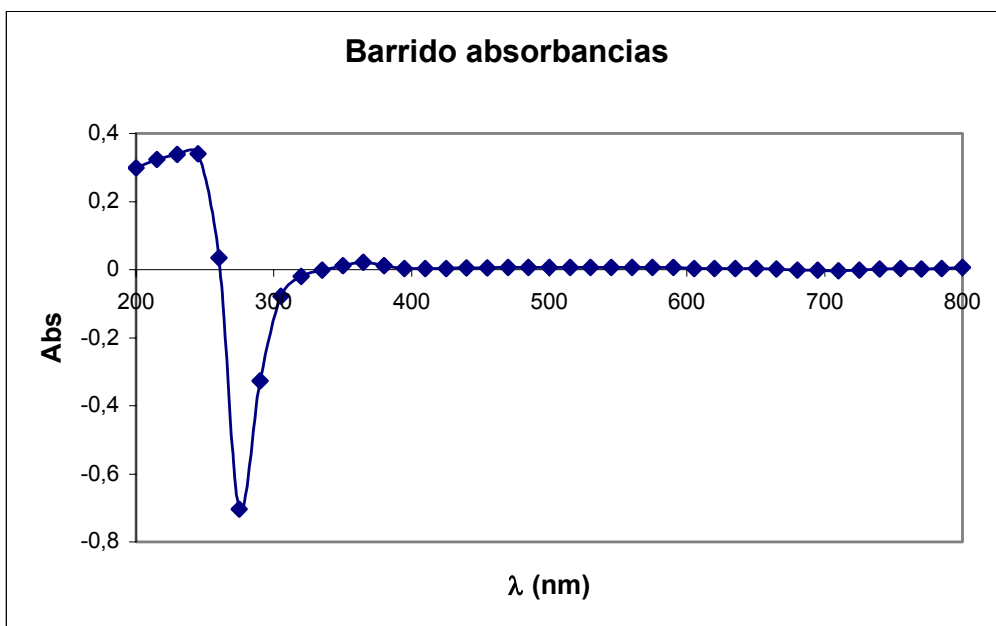


Figura 5.14. Barrido de absorbancias para el metanol.

Por tanto, se concluyó que el metanol no absorbía radiación a 440 nm, de manera que se podría utilizar como líquido de referencia tanto el metanol como el tolueno.

Con el objeto de comprobar que no había diferencias de absorbancia entre las disoluciones de bitumen en tolueno ó de bitumen disuelto en una mezcla tolueno-metanol; el bitumen extraído con metanol una vez secado en el rotavapor se utilizó para preparar dos disoluciones; una sólo en tolueno y otra en una mezcla tolueno-metanol al 50% en volumen. Las concentraciones de estas disoluciones fueron de 1,048 y de 1,720 g/L, respectivamente. De cada una de estas disoluciones se prepararon por duplicado diez alícuotas de 5 mL, operándose de la misma manera que en el calibrado anterior.

En la tabla 5.13 se muestran los valores de absorbancia frente a concentración para las disoluciones preparadas con tolueno y en la tabla 5.14 para las disoluciones de bitumen en la mezcla tolueno-metanol al 50% en volumen.

En la figura 5.15. se representan los datos de las tablas 5.13 y 5.14; se aprecia que no hay diferencia entre los resultados de ambas experiencias. La ecuación de la recta de calibrado obtenida mediante la regresión lineal de todos los datos anteriormente expuestos, viene dada por la siguiente expresión:

$$\text{Abs} = 1,503(\pm 0,008) \cdot [C(\text{g/L})] \quad (5.4)$$

$$R^2 = 0,9996$$

Tabla 5.13. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con metanol (disolución en tolueno).

C (g/L)	Abs (Exp 1)	Abs (Exp 2)	Abs (media)
1,048	1,530	1,527	1,529
0,943	1,396	1,401	1,399
0,838	1,277	1,277	1,277
0,734	1,105	1,122	1,114
0,629	0,955	0,969	0,962
0,524	0,802	0,810	0,806
0,419	0,638	0,651	0,645
0,314	0,479	0,482	0,481
0,210	0,317	0,325	0,321
0,105	0,157	0,159	0,158
0,000	0,000	0,000	0,000

Tabla 5.14 Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con metanol (disolución en mezcla de tolueno-metanol).

C (g/L)	Abs (Exp 1)	Abs (Exp 2)	Abs (media)
1,720	2,259	2,258	2,259
1,529	2,120	2,102	2,111
1,338	1,869	1,897	1,883
1,147	1,726	1,680	1,703
0,956	1,437	1,448	1,443
0,764	1,163	1,132	1,148
0,573	0,910	0,912	0,911
0,382	0,591	0,582	0,587
0,191	0,311	0,300	0,306
0,000	0,000	0,000	0,000

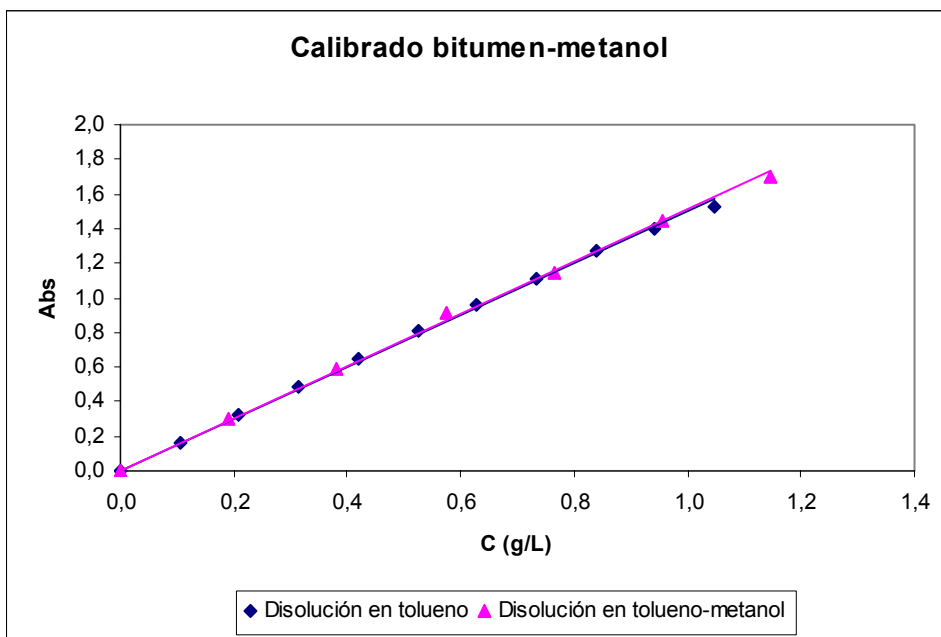


Figura 5.15. Recta de calibrado para la extracción con metanol.

Comparando las rectas de calibrado para el bitumen extraído con tolueno y con metanol se observan diferencias significativas entre las pendientes, lo cual está de acuerdo con lo anteriormente expuesto, que los compuestos extraídos con diferentes disolventes son distintos.

5.5.3. EXTRACCIÓN CON MEZCLAS METANOL-TOLUENO AL 20, 40, 60 Y 80 % EN MOL DE METANOL

En las tablas 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18 se presentan los resultados de las experiencias realizadas para calcular las rectas de calibrado para el bitumen extraído con mezclas del 20, 40, 60 y 80% en moles de metanol en tolueno, respectivamente. Estos experimentos se realizaron también a una longitud de onda de 440 nm, ya que es lógico pensar que al utilizar mezclas tolueno-metanol para realizar la extracción, a esta longitud de

onda también se va a cumplir la ley de Lambert-Beer al igual que se cumplía cuando se utilizaban los disolventes puros.

Tabla 5.15. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con mezclas metanol-tolueno al 20% en mol.

C (g/L)	Abs (Exp 1)	Abs (Exp 2)	Abs (media)
1,298	1,668	1,645	1,657
1,168	1,526	1,477	1,501
1,038	1,349	1,355	1,352
0,909	1,193	1,127	1,160
0,779	1,005	0,998	1,002
0,649	0,836	0,839	0,837
0,519	0,656	0,668	0,662
0,389	0,548	0,488	0,518
0,260	0,339	0,331	0,335
0,130	0,169	0,177	0,173
0,000	0,000	0,000	0,000

Tabla 5.16. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con mezclas metanol-tolueno al 40% en mol.

C (g/L)	Abs (Exp 1)	Abs (Exp 2)	Abs (media)
1,350	1,773	1,792	1,783
1,215	1,604	1,627	1,615
1,080	1,460	1,477	1,469
0,945	1,260	1,285	1,273
0,810	1,084	0,964	1,084
0,675	0,913	0,922	0,918
0,540	0,741	0,737	0,739
0,405	0,557	0,568	0,562
0,270	0,382	0,314	0,348
0,135	0,219	0,216	0,218
0,000	0,000	0,000	0,000

Tabla 5.17. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con mezclas metanol-tolueno al 60% en mol.

C (g/L)	Abs (Exp 1)	Abs (Exp 2)	Abs (media)
1,000	1,268	1,277	1,273
0,838	1,076	1,100	1,088
0,721	0,965	0,936	0,950
0,585	0,772	0,761	0,767
0,456	0,312	0,893	0,603
0,373	0,479	0,497	0,488
0,316	0,423	0,412	0,418
0,263	0,338	0,348	0,343
0,210	0,276	0,275	0,275
0,165	0,220	0,204	0,212
0,136	0,168	0,182	0,175
0,000	0,000	0,000	0,000

Tabla 5.18. Calibrado absorbancia-concentración para la extracción con mezclas metanol-tolueno al 80% en mol.

C (g/L)	Abs (Exp 1)	Abs (Exp 2)	Abs (media)
1,397	2,093	2,068	2,081
1,257	1,877	1,891	1,884
1,117	1,648	1,627	1,638
0,978	1,457	1,432	1,444
0,838	1,246	1,230	1,238
0,698	1,031	1,014	1,023
0,559	0,821	0,818	0,820
0,419	0,616	0,625	0,621
0,279	0,412	0,409	0,411
0,140	0,211	0,212	0,211
0,000	0,000	0,000	0,000

Las diferentes disoluciones se prepararon a partir de una disolución patrón, obtenida del bitumen extraído con los diferentes disolventes, llevado a sequedad y posteriormente disuelto en tolueno. Se prepararon disoluciones de 5 mL de la misma forma que la descrita en los apartados anteriores.

Las rectas de calibrado de bitumen en las mezclas metanol-tolueno al 20, 40, 60 y 80% en moles de metanol se muestran en la figura 5.16.

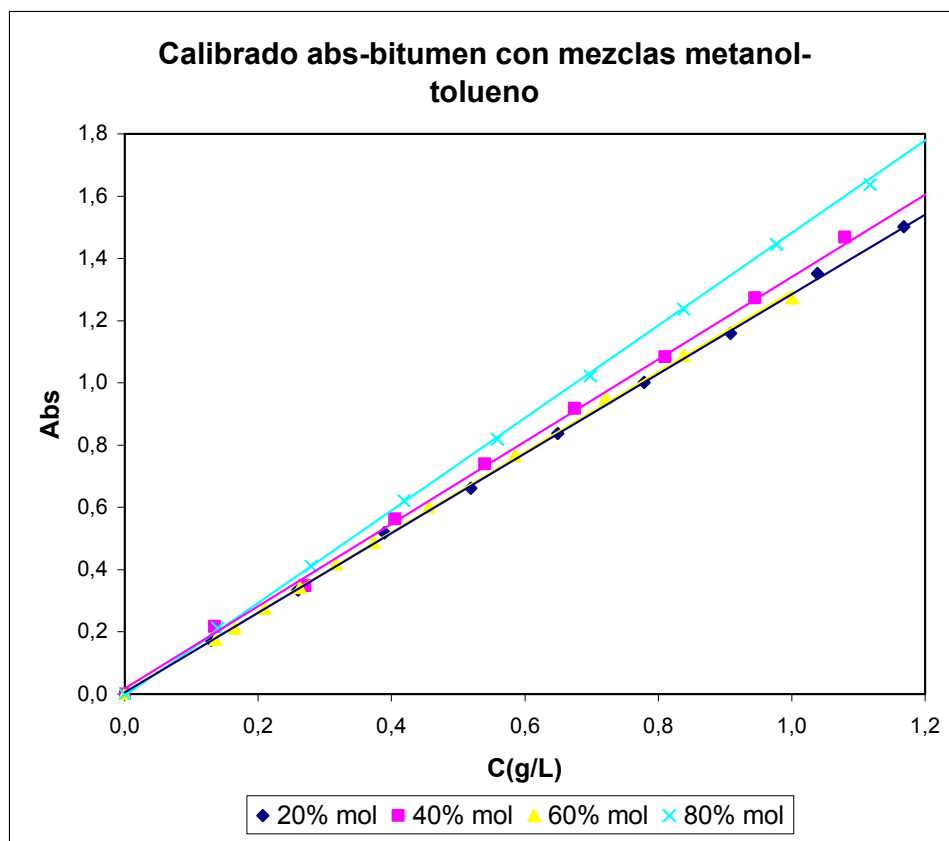


Figura 5.16. Rectas de calibrado para la extracción con mezclas metanol-tolueno.

En la tabla 5.19 se presentan las ecuaciones de las rectas de calibrado para cada una de las experiencias realizadas, suponiendo en todos los casos que el origen de coordenadas es cero. Puede observarse como las rectas de calibrado obtenidas para cada uno de los distintos disolventes o sus mezclas son diferentes, lo que confirma el hecho de que el bitumen extraído con diferentes disolventes tiene distinta composición.

Tabla 5.19. Ecuaciones para las diferentes rectas de calibrado.

Disolvente de extracción	Pdte (L/g)	Error de la pendiente	Coefficiente de regresión (R^2)
Tolueno	1,200	$\pm 0,007$	0,9997
Metanol	1,503	$\pm 0,008$	0,9996
20% mol metanol	1,286	$\pm 0,004$	0,9997
40% mol metanol	1,341	$\pm 0,007$	0,9989
60% mol metanol	1,298	$\pm 0,006$	0,9994
80% mol metanol	1,482	$\pm 0,004$	0,9998

Las pendientes de las rectas de calibrado expuestas en la tabla 5.19 se expresan en unidades de g/L; sin embargo, cuando se trabaja en volúmenes hay que tener en cuenta la densidad de las disoluciones, de manera que al analizar las muestras en condiciones distintas de las de extracción habría que hacer la correspondiente corrección de densidades; esto se evitará trabajando en unidades de masa. Por ello, las rectas de calibrado también se realizaron representando absorbancia frente a la concentración en fracciones molares (mol de bitumen / mol de disolvente), ya que esto simplificaría los cálculos posteriores.

La fracción molar se expresa en mol de bitumen / mol de disolvente; en el denominador se contempla sólo la cantidad de disolvente en lugar de

moles totales ya que las moles de bitumen en la disolución son del orden de 10^{-4} por lo que se consideran despreciables.

Para realizar la transformación de unidades de $g_{\text{bitumen}}/L_{\text{disolvente}}$ a fracción molar es necesario conocer el peso molecular del bitumen extraído con cada disolvente utilizado, valor que se obtuvo mediante análisis cromatográfico asociado a un detector de masas como se expuso anteriormente (capítulo 5.4). Además se necesita el dato de la densidad del disolvente a temperatura y presión ambiente; las densidades del metanol y del tolueno puro son conocidas, mientras que en el caso de mezclas las densidades se obtuvieron mediante picnometría a 22°C , los resultados se observan en la tabla 5.20.

Tabla 5.20. Densidades de las mezclas metanol-tolueno a 295K y 1 atm.

	20% mol	40% mol	60% mol	80% mol
Densidad (kg/m^3)	849,0	835,1	818,1	805,2

La densidad del tolueno es $865 \text{ kg}/\text{m}^3$, mientras que la del metanol tiene un valor de $792 \text{ kg}/\text{m}^3$, las densidades de las mezclas constituidas por tolueno y metanol tienen un valor intermedio entre ambas. En la figura 5.17 se representan las densidades de las mezclas tolueno-metanol y las densidades de los disolventes puros medidas a 295K y 1atm; se puede observar que hay una relación lineal entre la composición de las mezclas y la densidad.

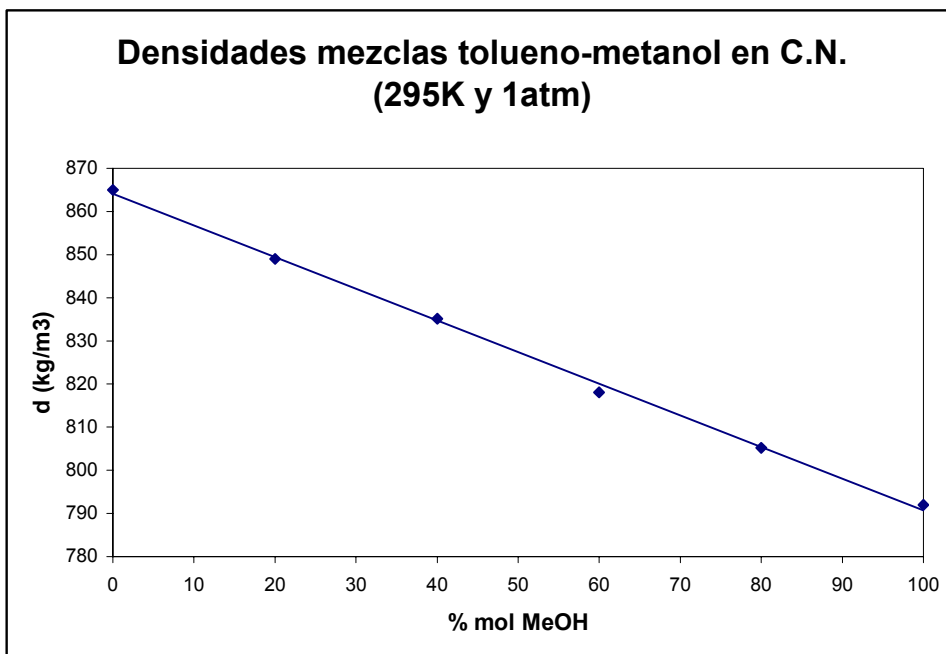


Fig 5.17. Densidades de mezclas tolueno-metanol en condiciones normales (295K y 1atm).

La representación gráfica de las fracciones molares frente a la absorbancia obtenida para las diferentes rectas de calibrado se indica en la figura 5.18. En la tabla 5.21 se exponen los valores de las pendientes de estas rectas para los disolventes utilizados.

A la vista de estos resultados, puede concluirse que se cumple la ley de Lambert-Beer, cuando se trabaja a una longitud de onda de 440 nm, para todos los análisis espectrofotométricos realizados con el bitumen procedente de la extracción supercrítica de las pizarras bituminosas con los diferentes disolventes; hasta una concentración de 1,2 g/L. Para concentraciones muy elevadas que presentaban una absorbancia superior a 1,8, para el bitumen obtenido con metanol, o por encima de 1,2 para el bitumen obtenido con tolueno, se procedió a una dilución de la muestra.

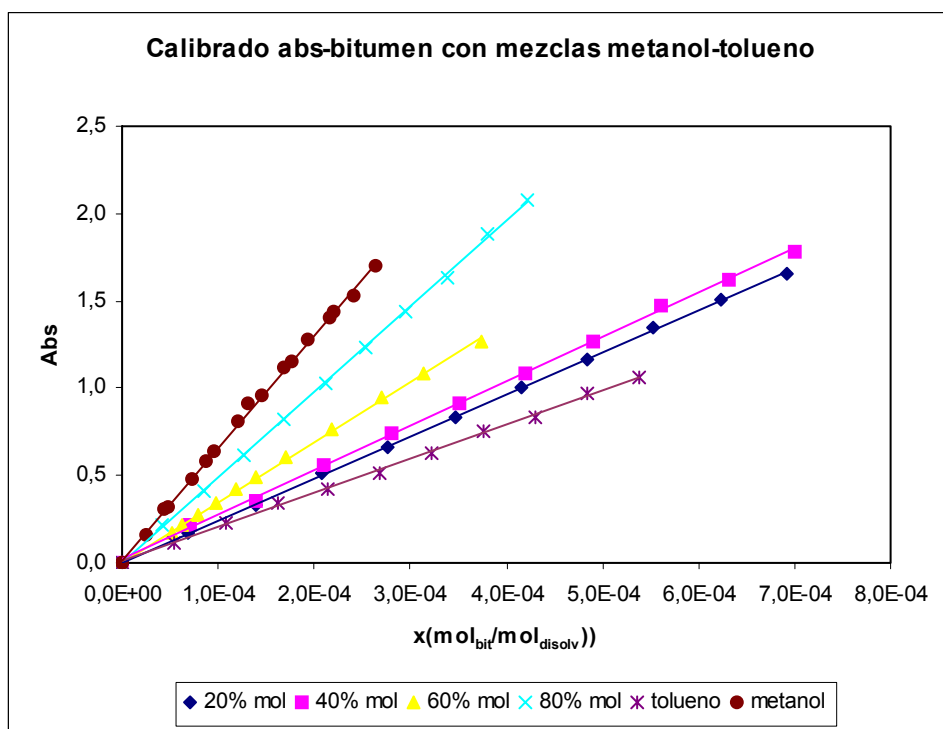


Figura 5.18. Rectas de calibrado de las disoluciones de bitumen con tolueno, metanol y sus mezclas.

Tabla 5.21. Ecuaciones para las diferentes rectas de calibrado expresadas en fracciones molares.

Disolvente de extracción	Pdte (mol _{disolv} /mol _{bit})	Error de la pendiente
Tolueno	1,98E+03	±0,01E+03
Metanol	6,54E+03	±0,03E+03
20% mol metanol	2,41E+03	±0,01E+03
40% mol metanol	2,58E+03	±0,02E+03
60% mol metanol	3,46E+03	±0,02E+03
80% mol metanol	4,90E+03	±0,01E+03

Establecidos los métodos de análisis necesarios tanto para la caracterización del bitumen como para cuantificar la cantidad del mismo que se extrae en las diferentes condiciones de operación, se procedió al estudio del equilibrio del kerogeno procedente de las pizarras bituminosas de Puertollano (Ciudad Real) con tolueno y metanol, o mezclas de ambos en estado supercrítico.

5.6. DATOS DE EXTRACCIÓN

5.6.1. EXTRACCIÓN DE BITUMEN CON TOLUENO SUPERCRÍTICO

Las extracciones con tolueno supercrítico ($T_c = 591,8$ K; $P_c = 41,0$ atm) se llevaron a cabo a cuatro temperaturas diferentes 603, 613, 623 y 633 K ($T_r = 1,02$; 1,04; 1,05 y 1,07). Estos intervalos de temperatura se escogieron de forma que la temperatura inferior fuese superior a la crítica del disolvente, y la temperatura superior de 633K fuese inferior a la temperatura de pirólisis de 643K (capítulo 5.1.1.2.), con el fin de evitar que se produjera la descomposición térmica del kerogeno.

Para cada temperatura se trabajó en un intervalo de presiones comprendido entre 42 y 158 atm. El límite inferior de presión viene fijado por la presión crítica del disolvente y el superior por el volumen de disolvente dentro del reactor que no debe exceder las $\frac{3}{4}$ partes del volumen del mismo.

Dado que en el sistema el número de grados de libertad es 3 ($F=m+2-\pi$), y si se tienen 3 componentes (pizarra, bitumen y disolvente) y 2 fases (sólido y fluido supercrítico), teniendo en cuenta además que la relación pizarra bitumen es fija (17,2%), la cantidad de disolvente dentro de la celda va a establecer la presión del sistema para cada temperatura determinada. Por tanto, para cada una de las temperaturas de trabajo, se fue variando la presión mediante la cantidad de disolvente que es cargada en el reactor. Se añadieron volúmenes de disolvente de 200 a 720 mL, de forma que se garantizase que la presión alcanzada sería superior a la crítica del disolvente.

Como se expuso con anterioridad (capítulo de materiales y métodos), una vez que el sistema alcanzó la temperatura de operación, se mantuvo ésta durante al menos 4 horas, tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio. Una vez establecido el equilibrio, se eliminó la agitación y pasados 10 minutos, se tomó muestra en dos colectores de 10 mL cada uno, los cuales se ajustaron con racores a las válvulas de salida del gas y del líquido respectivamente.

Dado que los procesos de fluidos supercríticos están basados precisamente en trabajar por encima del punto crítico, éste se conoce para los disolventes, pero no para la solución que se va formando en el extractor.

Para confirmar este extremo se tomaron muestras de la parte superior del reactor (“fase gas”) y de la parte inferior (“fase líquida”) ya que si las composiciones de ambas eran coincidentes, como así sucedió, indicaba la ausencia de fases dentro del reactor, pudiéndose suponer que se trabajó siempre en condiciones supercríticas.

Las muestras de líquido y de gas se dejaron que alcanzasen la temperatura ambiente y posteriormente fueron analizadas con un espectrofotómetro a una longitud de onda de 440 nm. Asimismo una vez enfriado y abierto el reactor se tomó muestra y se analizó la disolución que quedaba en éste.

Una vez obtenida la muestra y medida su absorbancia se calculó la concentración de bitumen en condiciones normales según la ecuación (5.5):

$$\left[C \left(\frac{g}{L} \right) \right] = \frac{(Abs)}{a_{\text{tolueno}}} \quad (5.5)$$

donde $C(g/L)$ es la concentración de bitumen en la disolución en gramos partido litro, (Abs) es la absorbancia de la disolución medida a 440 nm, y $a_{tolueno}$ es la pendiente de la recta de calibrado del tolueno en litros partido gramo.

Dado que se mide la absorbancia en condiciones normales, hay que hacer la corrección correspondiente a la densidad del disolvente (o al volumen del mismo), y calcular así la concentración en condiciones de operación. Si se tiene en cuenta que el reactor tiene un volumen de un litro (exactamente $0,998 \pm 0,005$ L), en las condiciones de trabajo el volumen máximo que puede ocupar el disolvente será de un litro y en las condiciones normales será la cantidad de disolvente que se ha añadido al reactor, de manera que la concentración corregida vendrá dada por la siguiente expresión:

$$\left[C \left(\frac{g}{L} \right) \right]_{\text{Corregida}} = \left[C \left(\frac{g}{L} \right) \right] * \frac{V_{\text{disolv}}}{1 \text{ L}} \quad (5.6)$$

siendo V_{disolv} el volumen de disolvente cargado en el reactor en litros.

Como se mencionó anteriormente, las rectas de calibrado también se realizaron representando absorbancia frente a la concentración en fracciones molares (mol de bitumen / mol de disolvente), ya que al trabajar en unidades de masa se evitaba hacer la corrección de volúmenes.

$$[x] = \frac{(Abs)}{b_{\text{tolueno}}} \quad (5.7)$$

donde $[x]$ es la fracción molar de bitumen en la disolución en unidades de $\text{mol}_{\text{bitumen}}/\text{mol}_{\text{disolución}}$ y b_{tolueno} es la pendiente de la recta de calibrado del tolueno en $\text{mol}_{\text{disolución}}/\text{mol}_{\text{bitumen}}$.

En las tablas de datos (tablas 5.22 a 5.25) que se muestran a continuación se expresa la cantidad extraída en fracciones molares, y sólo se utiliza la concentración en g/L cuando se correlacionan los datos según el modelo de Chrastil.

En el anexo A se exponen los datos de todos los análisis realizados de las diferentes muestras (gas, líquido y reactor) en cada una de las experiencias realizadas, mientras que en el presente capítulo sólo se expondrán los valores medios de la composición a las diferentes presiones y temperaturas de operación. Todas las experiencias se realizaron al menos por duplicado, aunque en los casos en los que el error, calculado según la ecuación (5.8), era superior al 5% se realizaron una vez más, y en algunos casos incluso dos veces más, tomándose la media de todas. Las experiencias iniciales, realizadas para calcular el tiempo necesario para que se alcanzase el equilibrio se realizaron hasta 4 y 5 veces utilizando las mismas condiciones de operación.

$$\text{Error}(\%) = \frac{\sigma \cdot 100}{[x]} \quad (5.8)$$

siendo σ la desviación estándar

En la tabla 5.22 se muestran para cada temperatura de operación, las diferentes presiones y los valores de volumen de tolueno utilizado en cada experiencia, así como la presión expresada como presión reducida, y, para cada una de las condiciones de trabajo se indica la fracción molar de bitumen extraído y la desviación estándar de este último dato.

Tabla 5.22. Datos de extracción con tolueno.

T (K)	P (atm)	V (mL)	P_r	$x_{bit} (\times 10^{-4})$	$\sigma (\times 10^{-6})$	Error (%)
603	46	350	1,12	3,09	7	2,1
	56	500	1,37	3,85	5	1,3
	60	600	1,46	4,10	1	0,3
	76	650	1,85	4,52	11	2,4
	90	680	2,20	4,60	2	0,5
	120	720	2,93	4,70	10	2,1
613	48	400	1,17	4,70	14	2,9
	52	450	1,27	5,14	2	0,4
	68	600	1,66	5,88	19	3,2
	85	650	2,07	5,97	3	0,6
	105	700	2,56	6,03	16	2,7
	128	720	3,12	6,15	11	1,8
623	56	350	1,37	6,64	27	4,1
	68	500	1,66	7,51	26	3,4
	84	600	2,05	8,45	40	4,7
	100	650	2,44	8,73	21	2,4
	145	700	3,54	8,77	34	3,9
	158	720	3,85	8,83	30	3,4
633	42	200	1,02	5,56	29	5,3
	55	300	1,34	8,15	21	2,5
	58	400	1,41	8,67	16	1,8
	70	500	1,71	9,36	1	0,2
	89	600	2,17	10,1	21	2,1
	108	650	2,63	10,2	4	0,4
	124	670	3,02	10,3	20	1,9

En la figura 5.19 se representa la fracción molar de bitumen extraído frente a la presión a cada una de las temperaturas estudiadas, según los datos expuestos en la tabla 5.22. Se observa como para una misma presión al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de bitumen extraído. Además, para una misma temperatura el incremento de la presión también favorece la extracción de bitumen hasta un valor máximo, a partir del cual la cantidad extraída se mantiene prácticamente constante aunque se aumente la presión.

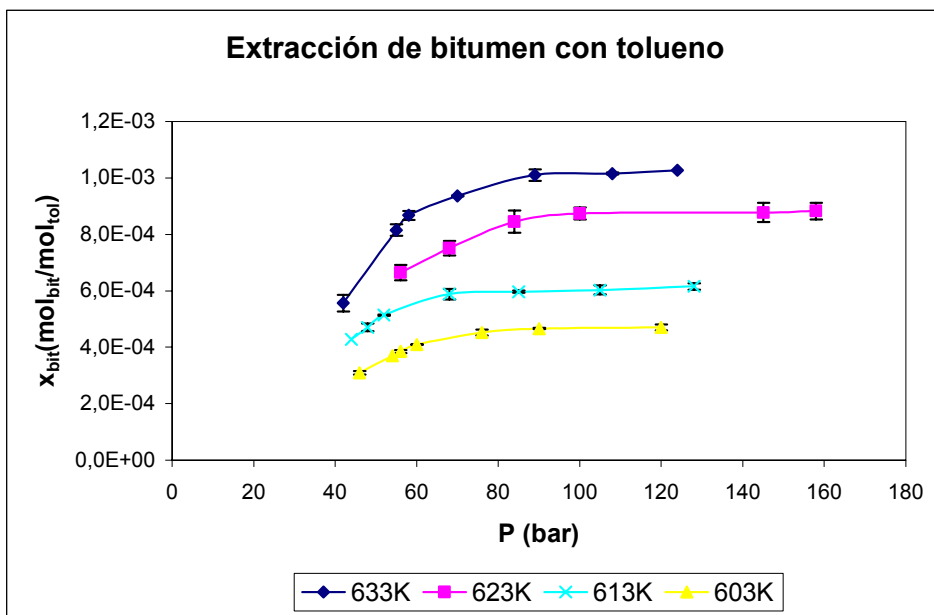


Figura 5.19. Extracción de bitumen con tolueno a diferentes temperaturas.

Una posible explicación a estos resultados, y como ya se comentó anteriormente (capítulo 1.3), es debido a que el poder disolvente de un fluido aumenta al hacerlo su densidad; y para un fluido en condiciones supercríticas la densidad aumenta si lo hace la presión a temperatura constante y si disminuye la temperatura a presión constante, pero en cualquier caso está más cercana a la de los líquidos que a la de los gases.

En cuanto a la viscosidad de un fluido supercrítico (FSC), ésta es mucho más baja que la de los líquidos, lo que le confiere propiedades hidrodinámicas muy favorables; y al igual que la densidad aumenta con la presión y disminuye con la temperatura, aunque en este caso el efecto en cuanto a solubilidad es desfavorable al aumentar la viscosidad.

La baja tensión superficial del FSC permite una alta penetrabilidad a través de sólidos porosos y lechos empaquetados. Mientras que los coeficientes de difusión (difusividad) mayores que en líquidos hace que la transferencia de materia sea más elevada; el coeficiente de difusión disminuye con la presión a temperatura constante y aumenta con la temperatura a presión constante.

Debido a lo anterior, el efecto que sobre la solubilidad tiene un aumento de temperatura viene condicionado por la interacción de varios factores. Por un lado habrá una disminución de densidad del fluido supercrítico, lo que supondría un descenso en el poder disolvente del fluido; mientras que por otro lado existe un aumento del coeficiente de difusión y una reducción de la viscosidad del fluido, lo cual favorecería la extracción. Estos dos últimos efectos no explicarían el aumento de solubilidad del bitumen en el tolueno supercrítico, ya que la disminución de la densidad sería el efecto predominante en la solubilidad.

Sin embargo, la razón de ese aumento de solubilidad está motivado porque la presión de vapor del soluto aumenta exponencialmente con la temperatura. Si se tiene en cuenta, que el kerogeno presente en las pizarras es insoluble y que ha de pasar a bitumen, el cual se define como materia orgánica soluble constituida por sustancias de bajo peso molecular que son vaporizables, es lógico suponer que el efecto de la presión de vapor del soluto es el factor predominante en la extracción, lo cual explica el hecho de que en la extracción supercrítica del bitumen con tolueno para

una presión constante se observe un aumento en la extracción al aumentar la temperatura.

En cuanto al hecho de que para una misma temperatura la solubilidad aumente con la presión, ésto quedaría explicado con el aumento de densidad. Sin embargo, a medida que aumenta la presión también se produce un aumento de viscosidad y una disminución de la difusividad, luego habrá un punto en que el fluido no sea capaz de extraer el solvente de la matriz de roca, lo que explicaría el hecho de que a partir de una determinada presión el aumento de la misma no se traduzca en un aumento de la solubilidad.

5.6.2. EXTRACCIÓN DE BITUMEN CON METANOL SUPERCRÍTICO

Las extracciones de bitumen con metanol supercrítico ($T_c = 512,6\text{K}$, $P_c = 80,9\text{ atm}$), se realizaron a cuatro temperaturas, 553, 583, 603 y 623 K ($T_r = 1,08; 1,14; 1,18$ y $1,21$), en este caso inferiores a las utilizadas con tolueno, debido a la diferencia entre sus temperaturas críticas (T_c tolueno = $591,8\text{ K}$). Se utilizaron temperaturas reducidas superiores a las empleadas en el caso del tolueno, debido a que en experiencias previas se observó que la capacidad extractiva del metanol era inferior a la del tolueno. De todas formas, la $T_r = 1,08$ se determinó a fin de tener una temperatura similar a la del tolueno ($T_r = 1,07$) con fines comparativos.

En cuanto a la presión, se trabajó en un intervalo comprendido entre 100 y 225 atm, aproximadamente; de manera que se trabajara siempre por encima de la presión crítica del disolvente. La presión máxima de trabajo se condiciona al volumen del disolvente que nunca debe exceder de 0,750 L, según se indicó cuando se trabajó con tolueno (capítulo 5.6.1.)

Se operó de manera similar a cuando el disolvente utilizado fue el tolueno; es decir, para una misma temperatura se fue variando la presión mediante la cantidad de disolvente cargada en el reactor.

Dado que algunas fracciones del bitumen extraído no eran solubles en metanol en condiciones normales, los colectores de toma de muestra se cargaron con 1 a 2 mL de tolueno. Se comprobó que el contacto entre el tolueno y la muestra recogida se mejoraba al rellenar estos colectores con bolas de vidrio de 3 mm de diámetro.

Una vez alcanzado el equilibrio se analizaron las muestras de la parte superior e inferior del reactor. En este caso no se analizó la disolución que quedaba una vez abierto el reactor ya que como se acaba de citar, el bitumen no es soluble en metanol en condiciones normales, y por tanto parte de las fracciones extraídas precipitaban a temperatura ambiente.

Los datos de los análisis realizados se encuentran en el anexo A (tablas A.V hasta la A.VIII); en estas tablas se recogen tanto el volumen de muestra recogido como el incorporado al colector. En algunos casos hubo que diluir la muestra para poder medir su absorbancia en el espectrofotómetro por lo que en las citadas tablas, en algunos datos aparecen los volúmenes corregidos según la dilución realizada.

Al igual que cuando se trabajó con tolueno como disolvente, todas las experiencias se realizaron al menos por duplicado, de manera que el error fuera inferior al 5%.

En la tabla 5.23 se muestran los valores de las fracciones molares de bitumen extraído en función de la temperatura y de la presión, así como los volúmenes cargados al reactor en cada experiencia, la desviación estándar y el error asociado.

Tabla 5.23. Datos de extracción con metanol.

T (K)	P (atm)	V (mL)	P_r	x_{bit} (×10⁻⁴)	σ (×10⁻⁶)	Error (%)
553	101	200	1,25	0,382	1,2	3,2
	123	300	1,52	0,546	1,0	1,8
	140	400	1,73	0,701	0,9	1,2
	159	500	1,97	0,781	1,4	1,8
	191	600	2,36	1,000	0,4	0,4
583	103	200	1,27	0,712	2	3,4
	150	300	1,85	1,14	3	2,8
	182	400	2,25	1,40	6	4,3
	205	500	2,53	1,47	3	2,3
	222	600	2,74	1,49	6	4,3
603	101	150	1,25	1,32	5	3,5
	131	200	1,62	1,62	5	3,2
	155	250	1,92	1,96	8	3,9
	178	300	2,20	2,20	7	3,3
	190	350	2,35	2,25	2	0,9
	223	400	2,76	2,41	4	1,5
623	112	150	1,38	2,82	4	1,2
	142	200	1,76	3,14	1	0,2
	160	250	1,98	3,50	6	1,8
	195	300	2,41	4,06	3	0,7
	210	350	2,60	4,11	16	3,9

En la figura 5.20 se muestran los datos anteriores (tabla 5.23), donde se observa como tanto a medida que aumenta la temperatura en condiciones isobáricas, como la presión en condiciones isotermas, aumenta la cantidad de bitumen extraído hasta valores en que el incremento de presión no

produce un incremento de solubilidad, al igual que ocurría cuando se utilizaba tolueno como fluido supercrítico.

El aumento de la solubilidad con la temperatura se justifica por el aumento en la presión de vapor del soluto, mientras que el aumento de la cantidad extraída al aumentar la presión de operación se explica por el aumento de densidad que experimenta el solvente, al igual que sucedía en el caso del tolueno.

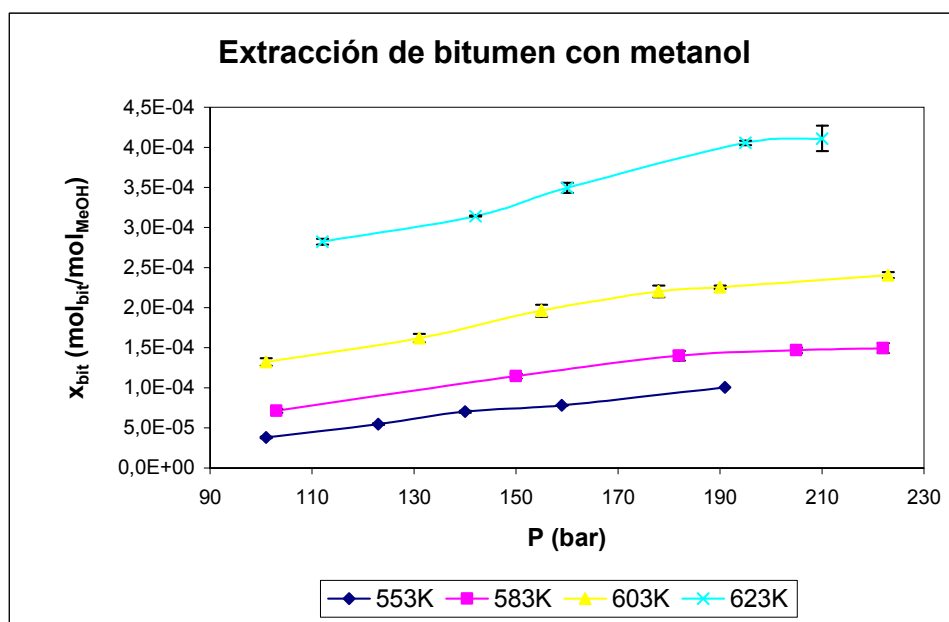


Figura 5.20. Extracción del bitumen con metanol a diferentes temperaturas.

Como se ha indicado anteriormente (capítulo 5.4.2), mediante cromatografía de gases asociada a un detector de masas se analizaron los productos de extracción cuando se utilizaron tolueno y metanol como fluidos supercríticos, viéndose que había una gran diferencia en la naturaleza de los productos que constituían el bitumen extraído con uno y otro solvente. Por otro lado, los datos de extracción a diferentes

temperaturas y presiones permitirán comparar la cantidad extraída con cada uno de éstos fluidos.

5.6.3. COMPARACIÓN DE LA EXTRACCIÓN DE BITUMEN CON TOLUENO Y CON METANOL

Según el principio de estados correspondientes dos fluidos que tengan las mismas propiedades reducidas (Tr , Pr y Vr) se comportan de la misma manera, por lo cual se compararán los datos de extracción del bitumen con tolueno y metanol utilizando las temperaturas y presiones reducidas.

En la figura 5.21, se representa la fracción en peso del bitumen extraído respecto al peso inicial de pizarra, tanto con tolueno como con metanol frente a la presión reducida para las diferentes temperaturas a las que se ha trabajado.

La fracción en peso se calcula mediante la expresión:

$$\frac{w_0 - w}{w_0} = \frac{\left[C \left(\frac{g}{L} \right) \right]}{m_{pizarra} (g)} \cdot V_{disolvente} (L) \quad (5.9)$$

siendo w_0 y w el peso inicial y final de pizarras respectivamente. $C(g/L)$ es la concentración de bitumen en la muestra con las unidades correspondientes; $m_{pizarra}$ es la masa de pizarra cargada en el reactor y $V_{disolvente}$ el volumen de disolvente utilizado en cada experiencia.

Puede observarse como en casi todos los casos se obtiene mayor cantidad de bitumen cuando se utiliza tolueno como disolvente que cuando se utilizaba metanol. Esto era de esperar si se tiene en cuenta que, en general, y como primera aproximación, sin tener en cuenta otros factores, la solubilidad de una sustancia aumenta cuando aumenta la temperatura

crítica del disolvente, o cuando decrece la diferencia entre las temperaturas críticas del soluto y disolvente.

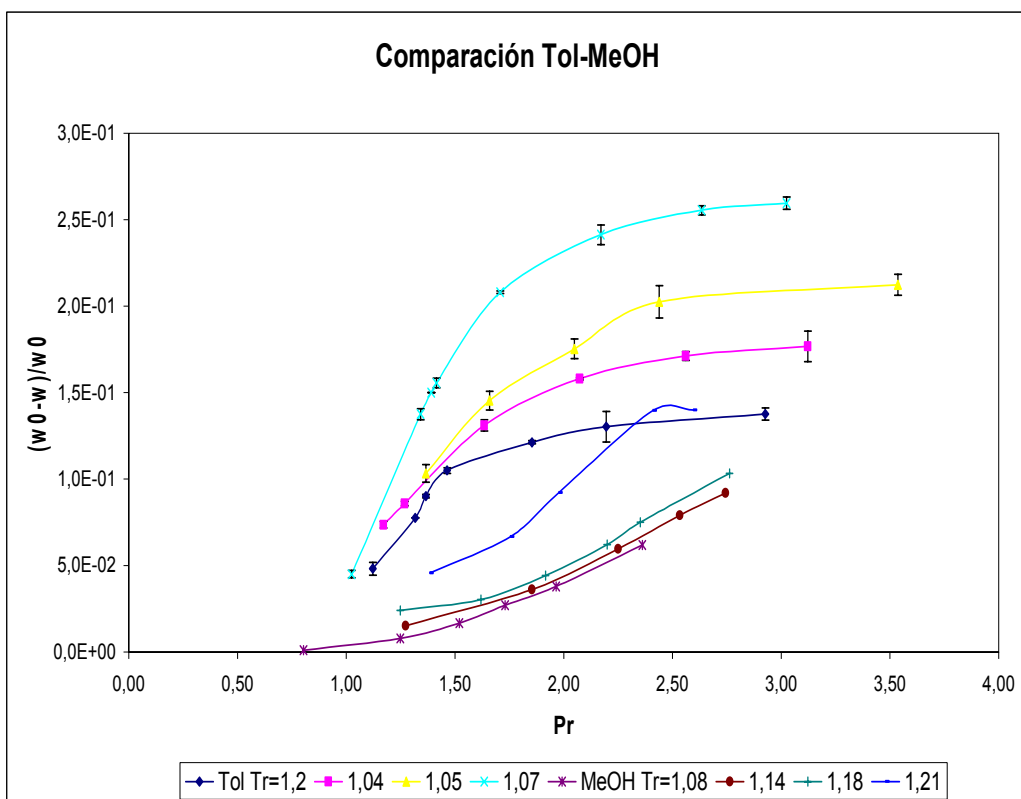


Figura 5.21. Comparación de la extracción con tolueno y metanol a las diferentes temperaturas.

La cantidad máxima extraída con tolueno a 633K fue del orden al 25% del peso inicial de pizarra, mientras que cuando se estudió la pirólisis la máxima pérdida de peso debida a la cantidad de kerogeno, humedad y gases ocluidos que contenían las pizarras era de algo más del 19% (capítulo 5.1.1); esto representaba más del 100% del kerogeno frente al 70% que se obtendría por pirólisis.

Triday y Smith (Triday, 1988) obtuvieron rendimientos de hasta el 121% cuando trabajaron con tolueno supercrítico a 667K, estos autores justifican este resultado suponiendo que para esas temperaturas existen fenómenos de pirólisis dentro de las pizarras. Sin embargo, otra posible explicación es que el tolueno quedara embutido dentro de la estructura del bitumen extraído, a pesar de someterlo a un proceso de secado en un rotavapor, con lo que falsearía, aumentando, los datos del bitumen extraído. Además esta interacción probablemente sea de naturaleza química, como se pone de manifiesto en los análisis cromatográficos realizados (capítulo 5.4), donde aparecen diferentes compuestos al variar la naturaleza del disolvente.

Dado que el bitumen extraído tiene diferente naturaleza según se utilice uno u otro fluido supercrítico, se decidió estudiar la extracción con mezclas de tolueno y metanol, de manera que se potencie por un lado el mayor poder disolvente del tolueno, y por otro la extracción de mayor cantidad de hidrocarburos lineales al mezclarlo con metanol.

5.6.4. EXTRACCIÓN DE BITUMEN CON MEZCLAS TOLUENO-METANOL

El equilibrio con las mezclas de tolueno-metanol al 20, 40, 60 y 80% en moles de metanol se estudió a 603 y 623 K; temperaturas superiores a las correspondientes al punto crítico del tolueno y metanol puros, y que fueron utilizadas como se ha observado en anteriores experimentos.

El intervalo de presiones de operación estuvo comprendido entre 76 y 200 atm aproximadamente. La presión de 76 atm, inferior a la crítica del metanol, se utilizó únicamente en las mezclas que contenían un 20% en moles de metanol.

En el cálculo de los datos de equilibrio de las mezclas al 60 y 80% en moles de metanol se empleó un reactor de medio litro con las mismas características que el de 1L anteriormente utilizado. La experimentación se llevó a cabo de forma idéntica a como se trabajó con el reactor de 1 L, excepto que en este caso, y como es lógico, se utilizó la mitad del disolvente para alcanzar prácticamente la misma presión.

Los datos obtenidos en los análisis espectrofotométricos realizados para calcular la cantidad de bitumen extraído en cada una de las experiencias se muestran en las tablas A.IX. hasta la A.XVI. del anexo A. En la tabla 5.24 se muestra los valores medios de la cantidad de bitumen extraído a 603 K, para diferentes presiones con las mezclas metanol-tolueno al 20, 40, 60 y 80% en moles de metanol, así como la desviación estándar y el error asociado al valor de la fracción molar extraída en las distintas condiciones. En la tabla 5.25 se presentan los mismos datos, pero en este caso para una temperatura de 623K.

En la figura 5.22 y 5.23 se representan las fracciones molares de bitumen extraído a 603 K y 623K respectivamente, con los distintos disolventes utilizados (tolueno, metanol y sus mezclas) frente a la presión. Se puede observar como en todos los casos la cantidad extraída aumenta con la presión hasta un determinado valor a partir del cual se mantiene aproximadamente constante.

En cuanto al disolvente utilizado, se observa que el solvente más adecuado para llevar a cabo la extracción es el tolueno, y el peor el metanol, y como a medida que van enriqueciéndose las mezclas en tolueno la cantidad de bitumen extraída es mayor.

Tabla 5.24. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno a 603 K.

% mol MeOH	P (atm)	V_{total} (mL)	V_{MeOH} (mL)	x_{bit} ($\times 10^{-4}$)	σ ($\times 10^{-6}$)	Error (%)
20	72	400	36,0	3,89	17	4,5
	79	500	45,0	4,10	12	3,0
	85	550	49,5	4,16	16	4,0
	112	600	54,0	4,20	19	4,6
	124	650	58,5	4,23	14	3,3
40	87	350	70,0	3,83	8	2,0
	95	400	80,0	4,01	12	3,3
	116	500	100,0	4,07	5	1,3
	147	600	120,0	4,10	13	3,3
	178	650	130,0	4,14	13	3,1
60	112	175	63,0	3,28	9	2,9
	122	200	72,0	3,59	12	3,2
	140	225	81,0	3,76	7	2,0
	152	250	90,0	3,83	17	4,4
	178	275	99,0	3,87	11	2,8
80	105	125	75,0	2,27	7	2,9
	134	150	90,0	2,59	10	4,0
	162	200	120,0	2,68	1	0,3
	170	400	240,0	2,69	3	1,2
	185	225	135,0	2,69	2	0,5

Tabla 5.25. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno a 623 K.

% mol MeOH	V_{total} (mL)	V_{MeOH} (mL)	P (atm)	x_{bit} (×10⁻⁴)	σ (×10⁻⁶)	Error (%)
20	400	36,0	76	6,67	20	3,0
	450	40,5	86	7,42	20	2,6
	500	45,0	94	7,82	31	4,0
	600	54,0	121	8,14	21	2,6
	650	58,5	140	8,15	29	3,6
40	350	70,0	90	6,80	11	1,6
	400	80,0	107	7,39	17	2,3
	450	90,0	120	7,48	21	2,9
	500	100,0	134	7,48	1	0,2
	550	110,0	150	7,56	2	0,3
60	150	54,0	110	5,84	22	3,8
	175	63,0	131	6,29	29	4,6
	200	72,0	140	6,57	4	0,5
	225	81,0	158	6,70	33	4,9
	250	90,0	174	6,68	31	4,7
80	125	75,0	115	4,09	14	3,3
	150	90,0	138	4,56	12	2,6
	175	105,0	170	4,76	20	4,2
	200	120,0	182	4,83	22	4,5
	225	135,0	198	4,87	3	0,5

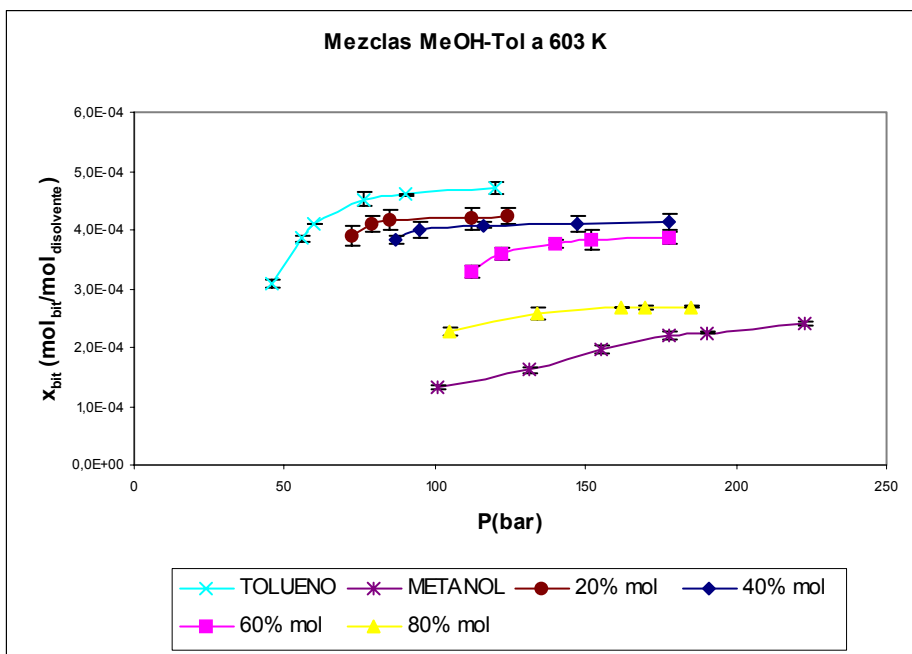


Figura 5.22. Extracción con los diferentes disolventes a 603 K.

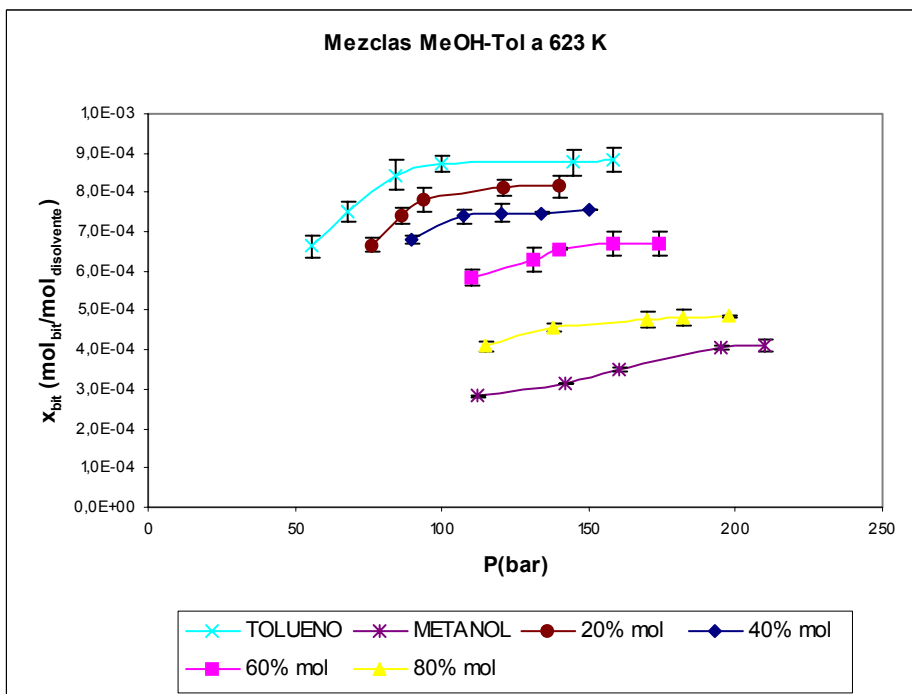


Figura 5.23. Extracción con los diferentes disolventes a 623 K.

Por otro lado, la cantidad extraída con las mezclas metanol-tolueno también aumenta al aumentar la temperatura a presión constante. Dado que se supone, y como se indicó anteriormente, que el efecto de la presión de vapor del soluto es el factor predominante en la extracción, más que la disminución de la densidad del disolvente con el aumento de temperatura; es lógico pensar que la solubilidad aumentará con la temperatura sea cual sea el disolvente utilizado en la extracción.

En la mayoría de los estudios de extracción con fluidos supercríticos en los que se trabaja con co-solventes (Foster, 1993; Cháfer, 2002; Wu, 2004) se destaca la necesidad de caracterizar las propiedades del soluto a la hora de elegir un determinado co-solvente; por ejemplo, la solubilidad de sustancias polares aumenta al utilizar un co-solvente polar. Teniendo en cuenta que el bitumen procedente de las pizarras bituminosas de Puertollano contiene una gran cantidad de hidrocarburos aromáticos y en menor proporción hidrocarburos de cadena lineal, es lógico que el tolueno sea el disolvente que extraiga mayor cantidad de producto.

Sin embargo y dado que el bitumen extraído con tolueno, metanol o sus mezclas tiene diferente composición, puede ser interesante utilizar el solvente que nos permita obtener mayor cantidad de uno u otro producto teniendo en cuenta las demandas de refinería, aún cuando la cantidad total extraída no sea la máxima posible para las condiciones de operación seleccionadas.

Una vez conocidos los datos de extracción para unas condiciones de operación determinadas, se procedió a ajustarlos mediante dos modelos a partir de las cuales se puedan obtener datos de solubilidad.

Estos modelos son:

- 1) Modelo de Chrastil, que sirve para correlacionar los datos experimentales más que para predecir el equilibrio.
- 2) Modelo de ecuaciones de estado utilizando métodos de contribución de grupos.

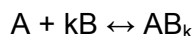
Estos modelos nos servirán para predecir los datos de extracción para condiciones diferentes a las utilizadas en el presente trabajo.

5.7. ESTUDIO DE SOLUBILIDAD: MODELO DE CHRASTIL

Según se ha indicado en el fundamento teórico (capítulo 3.5.2.), el modelo de Chrastil (Chrastil 1982) relaciona la solubilidad con la densidad del fluido supercrítico que se emplea como disolvente. Se trata de un modelo semiempírico que se caracteriza por su sencillez y manejabilidad.

Según Chrastil las moléculas del soluto se asocian con las del disolvente provocando una extracción para a continuación en la fase supercrítica formar una especie comparable a un complejo de solvatación, con lo que el equilibrio se desplaza hacia la fase disolvente, aumentando como es lógico la eficacia de la extracción hasta alcanzar el equilibrio.

En el caso general cuando una molécula del soluto A se asocie con k moléculas del disolvente B, se puede representar:



Y por tanto establecer la constante de equilibrio, como:

$$K = \frac{[AB_k]}{([A][B]^k)} \quad (3.99)$$

Que en forma logarítmica queda:

$$\ln K + \ln[A] + k \cdot \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (3.100)$$

donde $[A]$ es la concentración molar del soluto en la fase supercrítica, $[B]$ es la concentración molar del fluido supercrítico y $[AB_k]$ es la concentración del complejo solvatado.

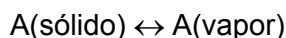
Si se supone que el proceso consta de dos etapas, una interacción del disolvente con el soluto (solvatación) y de un proceso de evaporación (transporte) del soluto desde la fase sólida a la fase supercrítica, el sistema puede ser expresado como sigue:

La constante de equilibrio de solvatación vendrá relacionada con las variables termodinámicas de acuerdo con la ecuación de van't Hoff:

$$\ln K = \frac{-\Delta H_{\text{solv}}}{R \cdot T} + q_s \quad (3.101)$$

ΔH_{solv} es el calor de solvatación y q_s es una constante.

La energía necesaria para pasar $A(\text{sólido})$ a la fase supercrítica formando bitumen, se puede expresar por la ecuación de Clausius-Clapeyron estableciendo una especie de equilibrio de la forma



Por tanto, la constante del equilibrio de vaporización K_v , será:

$$K_v = \frac{[A]_{\text{vapor}}}{[A]_{\text{sólido}}} \quad (3.102)$$

Dado que $[A]_{\text{sólido}} = 1$, y aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron, se tiene:

$$\ln[A] = \ln K_v = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{R \cdot T} + q_v \quad (3.103)$$

ΔH_{vap} es el calor de vaporización del soluto y q_v es una constante.

Sustituyendo las ecuaciones (3.101) y (3.103) en la ecuación (3.100) se obtiene:

$$\frac{-\Delta H}{R \cdot T} + q + k \cdot \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (3.104)$$

q es una constante resultado de la suma de q_v más q_s .

ΔH es el calor global de "reacción" e igual a $\Delta H_{vap} + \Delta H_{solv}$. ΔH_{vap} va a ser, en valor absoluto, mucho mayor que ΔH_{solv} , además de tener signos opuestos; ΔH_{solv} será exotérmico, mientras ΔH_{vap} es endotérmico y predominará éste. Ello puede ser la razón de que aumente la extracción conforme aumenta la temperatura y para pirólisis el rendimiento es menor, porque con el efecto de la solvatación a temperatura más baja está desplazando el equilibrio de vaporización.

Es conveniente expresar la concentración y la densidad del gas en gramos partido litro (g/L), de este modo, siendo M_A y M_B los pesos moleculares de las respectivas especies, se tiene:

$$[AB_k] = \frac{c}{M_A + k \cdot M_B} \quad (3.105)$$

donde c es la concentración del soluto en el gas (g/L).

$$[B] = \frac{d}{M_B} \quad (3.106)$$

siendo d la densidad del fluido supercrítico.

Sustituyendo las expresiones (3.105) y (3.106) en (3.104) y reordenando se obtiene:

$$\frac{-\Delta H}{RT} + q + k \cdot \ln(d) - k \cdot \ln(M_B) = \ln(c) - \ln(M_A + k \cdot M_B) \quad (3.107)$$

Agrupando variables de la forma:

$$a' = \frac{-\Delta H}{RT} \quad (3.108)$$

y

$$b' = \ln(M_A + k \cdot M_B) + q - k \cdot \ln(M_B) \quad (3.109)$$

Se obtiene la **ecuación de Chrastil**:

$$c = d^k \exp\left(\frac{a'}{T} + b'\right) \quad (3.110)$$

donde c es la concentración del soluto en la fase gas en g/L, d es la densidad del disolvente en g/L, T es la temperatura y k es un parámetro denominado factor de asociación que indica el número de moléculas de disolvente que rodean al soluto, a' y b' vienen definidas por las ecuaciones (3.108) y (3.109).

Los parámetros k , a' y b' son ajustables y dependen del sistema con el que se trabaje. Conocidos los datos de solubilidad y densidad en función de la temperatura para los diferentes disolventes utilizados se pueden determinar tales parámetros.

La ecuación (3.110) en forma logarítmica queda:

$$\ln(c) = k \cdot \ln(d) + \left(\frac{a'}{T} + b'\right) \quad (3.111)$$

Si se representa $\ln(c)$ vs. $\ln(d)$, a temperatura constante se obtendrá una línea recta, donde mediante regresión lineal se obtendrán los valores de la pendiente (k) y de la ordenada en el origen ($a'/T + b'$).

El modelo de Chrastil supone que k es independiente con la temperatura, pero éste modelo únicamente tiene en cuenta las interacciones físicas

entre las moléculas de soluto y disolvente; mientras que en la extracción del bitumen con fluidos supercríticos se produce, probablemente, además de un aumento de la energía interna de las moléculas de soluto y disolvente (la extracción aumenta con la temperatura), una posible interacción química que parece deducirse de los datos obtenidos por cromatografía, al presentar diferentes tipos de productos dependiendo del disolvente utilizado. Por ello, la suposición de que el factor de asociación k sea independiente de la temperatura, puede no ser cierta, sobre todo cuando se aplica en amplios intervalos de temperatura.

Con los datos de solubilidad obtenidos, tablas 5.22 a 5.25, se puede conocer $C(g/L)$ y por tanto su logaritmo.

Por otra parte, para la aplicación de la ecuación de Chrastil es necesario conocer las densidades del disolvente en condiciones supercríticas, y en muchos casos tales datos no se encuentran en la bibliografía.

En el presente trabajo se han encontrado las densidades supercríticas de los compuestos puros tolueno (Bazaev, 2001) y metanol (Goodwin, 1987) a diferentes temperaturas; sin embargo no siempre es posible encontrar datos de densidades para otros fluidos en las condiciones de interés y menos aún cuando se trabaja con mezclas. En estos casos, la densidad, conocida la presión y temperatura se determina mediante una ecuación de estado, donde los parámetros característicos dependientes del sistema, se han determinado mediante la regla de mezclas de Huron-Vidal y métodos de contribución de grupos, dado que son los más utilizados y por tanto existe mayor número de datos en bibliografía.

Hay que tener en cuenta que las ecuaciones de estado no siempre reproducen con exactitud las propiedades del sistema, sobre todo cuando se trabaja en condiciones supercríticas o con compuestos polares. Por ello,

en el presente trabajo se estudió qué ecuaciones de estado de las utilizadas (Soave, Peng-Robinson, Lee-Kesler) ajustaba mejor a las densidades encontradas en bibliografía para el tolueno y el metanol puros.

Por otro lado, se utilizaron las densidades calculadas mediante las diferentes ecuaciones de estado para el cálculo de los parámetros de la ecuación de Chrastil, y así compararlos con los obtenidos cuando se utilizaron las densidades experimentales. Esto permitirá calcular el error asociado a cada una de las EoS y determinar cual o cuales se utilizarán para calcular las densidades de las mezclas de disolventes utilizados en el presente trabajo.

5.7.1. CÁLCULO DE DENSIDADES DE LOS DISOLVENTES PUROS

A continuación se exponen las ecuaciones de estado que se han utilizado, así como el significado de sus parámetros y los valores de éstos en función de la temperatura para el tolueno y el metanol.

5.7.1.1. ECUACIÓN DE PENG ROBINSON (PR)

La ecuación de estado de Peng-Robinson (Peng, 1976) corresponde a una ecuación cúbica tipo van der Waals que modifica el término atractivo de las fuerzas moleculares introduciendo una dependencia tanto de la temperatura como del volumen:

$$P = \frac{R \cdot T}{(V - b)} - \frac{a(T)}{[V \cdot (V + b) + b \cdot (V - b)]} \quad (3.38)$$

donde P es la presión (atm), T es la temperatura (K), R es la constante de los gases ((atmL)/(molK)), V es el volumen molar (L/mol), b es el

covolumen (L/mol), y a es un parámetro medida de las fuerzas atractivas entre las moléculas ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$).

Los parámetros a y b de la ecuación de Peng-Robinson se calculan según las siguientes expresiones:

$$b = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (3.39)$$

T_c y P_c son la temperatura y presión crítica respectivamente.

$$a(T) = a'(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (3.40)$$

$$a'(T_c) = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (3.41)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left(1 + \beta \cdot \left(1 - T_r^{0,5} \right) \right)^2 \quad (3.42)$$

$$\beta = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (3.43)$$

siendo T_r la temperatura reducida y ω el factor acéntrico.

Los valores de los parámetros de la ecuación de Peng-Robinson, tanto para el tolueno puro como para el metanol puro calculados a las diferentes temperaturas de operación se muestran en la tabla 5.26.

En las tablas 5.27 y 5.28 se exponen los datos de las densidades calculadas mediante la ecuación de Peng-Robinson a las diferentes presiones y temperaturas utilizadas en el presente estudio para el tolueno y el metanol respectivamente. En las figuras 5.24 y 5.25 se presentan los datos mostrados anteriormente.

Tabla 5.26. Parámetros de la EoS Peng-Robinson en función de la Temperatura.

Disolvente	T (K)	b	β	α	$a'(T_c)$	$a(T)$
Tolueno	603	0,0921	0,7630	0,9857	26,26	25,89
	613	0,0921	0,7630	0,9731	26,26	25,56
	623	0,0921	0,7630	0,9607	26,26	25,23
	633	0,0921	0,7630	0,9484	26,26	24,91
Metanol	553	0,0404	1,149	0,9132	9,986	9,118
	583	0,0404	1,149	0,8531	9,986	8,519
	603	0,0404	1,149	0,8150	9,986	8,139
	623	0,0404	1,149	0,7785	9,986	7,774

Tabla 5.27. Densidades del tolueno calculadas con la EoS de Peng-Robinson.

		V				V	
T (K)	P (atm)	(L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	(L/mol)	ρ (g/L)
603	40	0,656	140,4	613	40	0,731	126,0
	50	0,282	327,1		50	0,395	233,4
	60	0,231	398,9		60	0,263	350,2
	70	0,211	435,6		70	0,230	400,2
	80	0,200	461,5		80	0,213	432,2
	90	0,191	481,8		90	0,202	456,3
	100	0,185	498,7		100	0,194	475,8
	110	0,180	513,2		110	0,187	492,2
	120	0,175	525,9		120	0,182	506,4
	130	0,171	537,3		130	0,177	519,1
	140	0,168	547,6		140	0,174	530,4
	150	0,165	557,1		150	0,170	540,7
	160	0,163	565,7		160	0,167	550,1
	170	0,161	573,8		170	0,165	558,8
	180	0,158	581,3		180	0,162	567,0
	190	0,157	588,4		190	0,160	574,5
200	0,155	595,0	200	0,158	581,6		
623	40	0,793	116,3	633	40	0,846	108,9
	50	0,491	187,6		50	0,559	164,9
	60	0,312	295,7		60	0,371	248,0
	70	0,255	361,6		70	0,286	321,8
	80	0,230	401,2		80	0,250	369,0
	90	0,214	429,7		90	0,229	402,2
	100	0,203	452,0		100	0,215	427,7
	110	0,196	470,6		110	0,205	448,5
	120	0,189	486,5		120	0,198	466,1
	130	0,184	500,4		130	0,191	481,4
	140	0,180	512,8		140	0,186	495,0
	150	0,176	524,0		150	0,182	507,2
	160	0,172	534,3		160	0,178	518,2
	170	0,169	543,7		170	0,174	528,3
	180	0,167	552,4		180	0,171	537,7
	190	0,164	560,5		190	0,169	546,4
200	0,162	568,1	200	0,166	554,5		

Tabla 5.28. Densidades del metanol calculadas con la EoS de Peng-Robinson.

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	80	0,387	82,8		80	0,456	70,3
	90	0,321	99,8		90	0,390	82,2
	100	0,268	119,6		100	0,337	95,1
	110	0,225	142,5		110	0,294	108,9
	120	0,190	168,2		120	0,259	123,6
	130	0,164	194,8		130	0,231	139,0
	140	0,146	219,7		140	0,207	154,8
	150	0,133	241,6		150	0,188	170,8
553	160	0,123	260,3	583	160	0,172	186,6
	170	0,116	276,4		170	0,159	201,9
	180	0,110	290,4		180	0,148	216,3
	190	0,106	302,6		190	0,139	229,9
	200	0,102	313,6		200	0,132	242,6
	210	0,099	323,4		210	0,126	254,4
	220	0,096	332,4		220	0,121	265,4
	230	0,094	340,6		230	0,116	275,5
	240	0,092	348,2		240	0,112	285,0
	250	0,090	355,3		250	0,109	293,8
	80	0,495	64,7		80	0,532	60,3
	90	0,428	74,9		90	0,462	69,4
	100	0,374	85,8		100	0,406	78,8
	110	0,330	97,1		110	0,361	88,6
	120	0,294	108,9		120	0,324	98,8
	130	0,264	121,2		130	0,294	109,1
	140	0,239	133,8		140	0,268	119,7
	150	0,219	146,6		150	0,246	130,5
603	160	0,201	159,4	623	160	0,227	141,3
	170	0,186	172,2		170	0,211	152,1
	180	0,174	184,6		180	0,197	162,8
	190	0,163	196,8		190	0,185	173,3
	200	0,154	208,5		200	0,174	183,7
	210	0,146	219,6		210	0,165	193,8
	220	0,139	230,3		220	0,157	203,6
	230	0,133	240,4		230	0,150	213,1
	240	0,128	250,0		240	0,144	222,2
	250	0,124	259,1		250	0,139	231,0

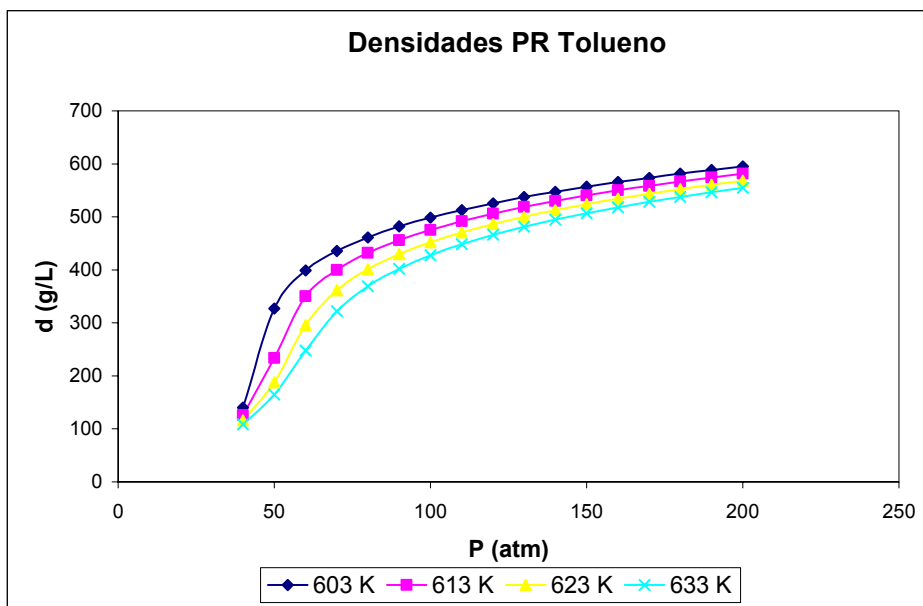


Figura 5.24. Densidades del tolueno calculadas mediante la EoS de Peng-Robinson.

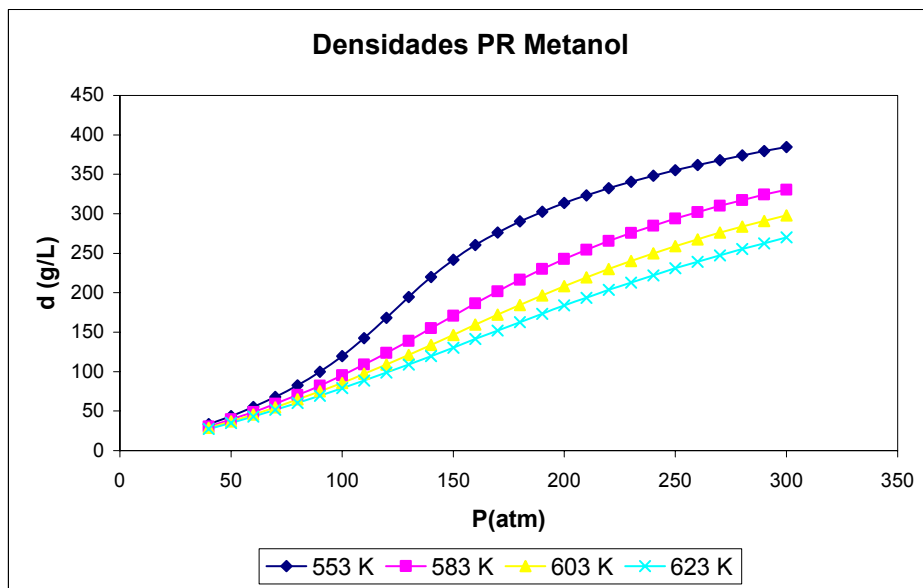


Figura 5.25. Densidades del metanol calculadas mediante la EoS de Peng-Robinson.

5.7.1.2. ECUACIÓN DE SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK)

La ecuación de estado de Redlich-Kwong (Redlich, 1949), al igual que la de Peng-Robinson, corresponde a una ecuación cúbica tipo van der Waals que modifica el término de atracción molecular. Dado que la ecuación de Redlich-Kwong no tiene en cuenta la dependencia de la temperatura del término de atracción, Soave (Soave, 1972) sugirió un término general $a(T)$ que tenga en cuenta esta dependencia, ya que moléculas distintas (por ejemplo, polares o no-polares) tendrán un comportamiento diferente en función de la temperatura:

$$P = \frac{R \cdot T}{(V - b)} - \frac{a(T)}{V \cdot (V + b)} \quad (3.33)$$

donde P es la presión (atm), T es la temperatura (K), V es el volumen molar (L/mol) y b es el covolumen (L/mol).

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (3.34)$$

El término de atracción $a(T)$. Se calcula según las siguientes expresiones:

$$a(T) = a'(T_c) \alpha(T) \quad (3.35)$$

$$a'(T_c) = 0,42478 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (3.36)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + (0,480 + 1,574 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,4} \right)^2 \right] \quad (3.37)$$

T_c es la temperatura crítica, P_c es la presión crítica y ω es el factor acéntrico.

Los parámetros de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK), para los disolventes puros a las diferentes temperaturas se muestran en la tabla 5.29.

Si se compara el valor de los parámetros b y a de la ecuación de PR y la de SRK, puede apreciarse como el covolumen (b) no varía significativamente entre ambas ecuaciones, siendo ligeramente superior cuando se utiliza la ecuación de SRK. Mientras que el parámetro relativo a las fuerzas de atracción entre las moléculas (a), es menor para la ecuación de SRK que el obtenido por PR, lo cual implica que las variaciones de la densidad con la presión y la temperatura calculadas mediante la ecuación de Soave serán más moderadas que las calculadas con la ecuación de PR.

Tabla 5.29. Parámetros de la EoS SRK en función de la Temperatura.

Disolvente	T (K)	b	$a'(T_c)$	$a'(T_c)$	$a(T)$
TOLUENO	603	0,1030	24,55	0,983	24,14
	613	0,1030	24,55	0,969	23,78
	623	0,1030	24,55	0,954	23,43
	633	0,1030	24,55	0,940	23,09
METANOL	553	0,0450	9,336	0,902	8,417
	583	0,0450	9,336	0,834	7,788
	603	0,0450	9,336	0,792	7,391
	623	0,0450	9,336	0,751	7,011

Tabla 5.30. Densidades del tolueno calculadas con la EoS de SRK.

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
603	50	0,306	301,2	613	50	0,420	219,2
	60	0,254	362,8		60	0,286	322,0
	70	0,233	394,6		70	0,252	364,9
	80	0,221	417,1		80	0,235	392,7
	90	0,212	434,9		90	0,223	413,6
	100	0,205	449,7		100	0,214	430,5
	110	0,199	462,5		110	0,207	444,9
	120	0,194	473,7		120	0,201	457,4
	130	0,190	483,8		130	0,197	468,5
	140	0,187	492,9		140	0,193	478,5
	150	0,184	501,3		150	0,189	487,6
	160	0,181	509,0		160	0,186	495,9
	170	0,178	516,2		170	0,183	503,7
	180	0,176	522,9		180	0,180	510,9
190	0,174	529,2	190	0,178	517,6		
200	0,172	535,2	200	0,176	523,9		
623	50	0,521	177,0	633	50	0,590	156,1
	60	0,335	275,4		60	0,396	232,8
	70	0,277	332,5		70	0,309	298,5
	80	0,251	366,7		80	0,271	339,5
	90	0,235	391,3		90	0,250	368,2
	100	0,224	410,7		100	0,236	390,3
	110	0,216	426,8		110	0,226	408,3
	120	0,209	440,7		120	0,217	423,6
	130	0,203	452,9		130	0,211	437,0
	140	0,199	463,8		140	0,205	448,8
	150	0,194	473,6		150	0,200	459,5
	160	0,191	482,6		160	0,196	469,2
	170	0,188	490,9		170	0,193	478,1
	180	0,185	498,6		180	0,189	486,3
190	0,182	505,8	190	0,186	493,9		
200	0,180	512,6	200	0,184	501,1		

Tabla 5.31. Densidades del metanol calculadas con la EoS de SRK.

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	80	0,403	79,5		80	0,472	67,8
	90	0,336	95,3		90	0,405	79,1
	100	0,282	113,5		100	0,352	91,1
	110	0,238	134,7		110	0,308	103,9
	120	0,202	158,4		120	0,273	117,4
	130	0,175	182,7		130	0,243	131,7
	140	0,156	205,3		140	0,219	146,3
	150	0,143	224,8		150	0,199	161,0
553	160	0,133	241,3	583	160	0,183	175,5
	170	0,125	255,4		170	0,169	189,4
	180	0,120	267,6		180	0,158	202,5
	190	0,115	278,3		190	0,149	214,8
	200	0,111	287,8		200	0,142	226,1
	210	0,108	296,3		210	0,135	236,7
	220	0,105	304,1		220	0,130	246,4
	230	0,103	311,3		230	0,125	255,4
	240	0,101	317,9		240	0,121	263,8
	250	0,099	324,0		250	0,118	271,6
	80	0,512	62,6		80	0,548	58,5
	90	0,443	72,3		90	0,478	67,1
	100	0,389	82,4		100	0,422	76,0
	110	0,345	93,0		110	0,376	85,2
	120	0,308	104,0		120	0,339	94,6
	130	0,278	115,4		130	0,307	104,3
	140	0,252	127,0		140	0,281	114,1
	150	0,231	138,8		150	0,258	124,0
603	160	0,213	150,7	623	160	0,239	134,0
	170	0,197	162,4		170	0,223	144,0
	180	0,184	173,8		180	0,208	153,9
	190	0,173	184,9		190	0,196	163,6
	200	0,164	195,5		200	0,185	173,1
	210	0,156	205,7		210	0,176	182,3
	220	0,149	215,3		220	0,168	191,2
	230	0,143	224,4		230	0,160	199,9
	240	0,138	233,0		240	0,154	208,1
	250	0,133	241,2		250	0,148	216,1

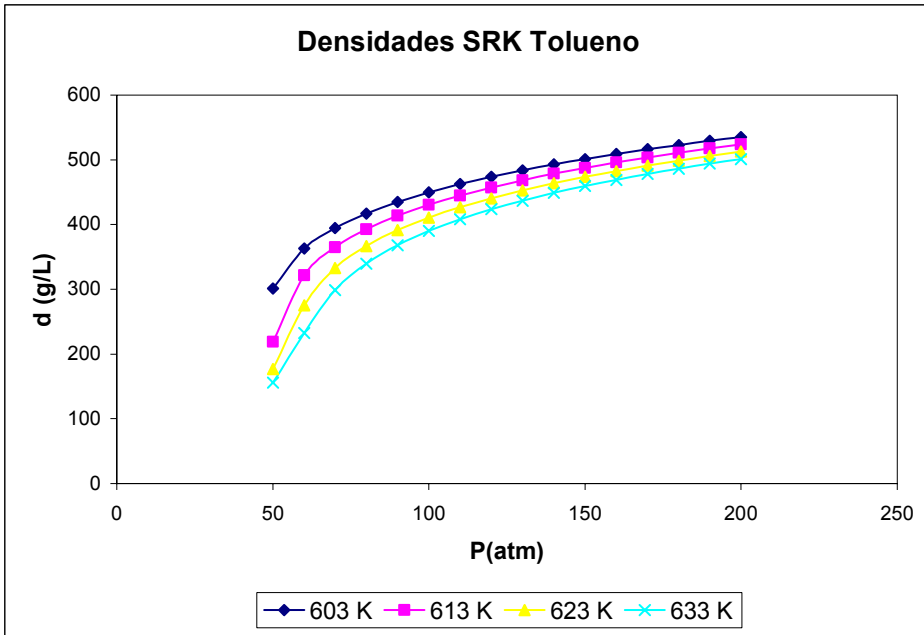


Figura 5.26. Densidades del tolueno calculadas mediante la EoS de Soave-Redlich-Kwong.

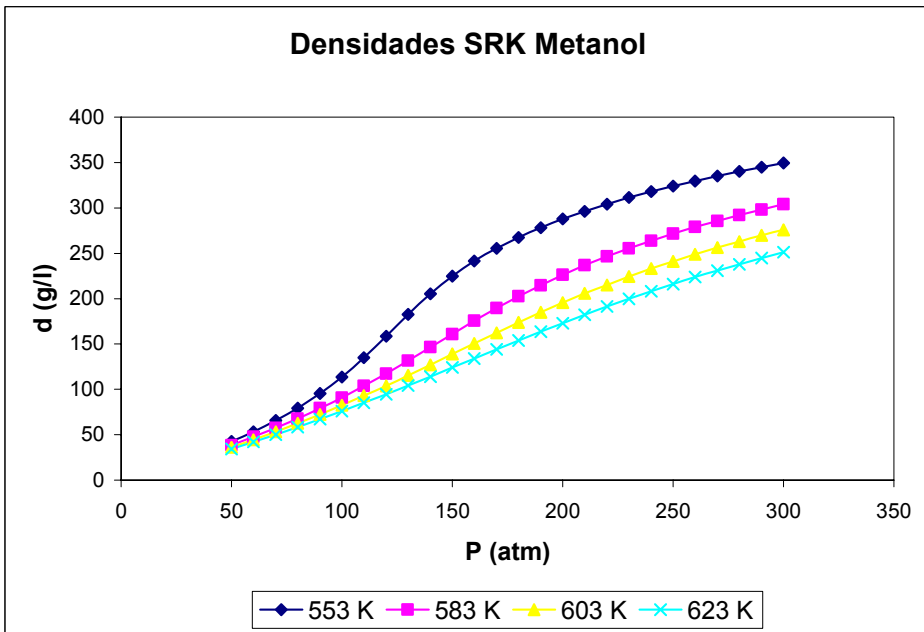


Figura 5.27. Densidades del metanol calculadas mediante la EoS de Soave-Redlich-Kwong.

En las tablas 5.30 y 5.31 se presentan los datos de densidades calculadas mediante la ecuación de Soave-Redlich-Kwong para el tolueno y el metanol, respectivamente, a las diferentes temperaturas y presiones utilizadas en la extracción supercrítica del bitumen procedente de las pizarras bituminosas. En las figuras 5.26 y 5.27 se representan dichos datos.

5.7.1.3. ECUACIÓN DE LEE-KESLER (LK)

La ecuación de Lee-Kesler puede ser incluida dentro de las ecuaciones de estado basadas en modelos semiempíricos, y dentro de éstas en las que utilizan modelos de perturbación, los cuales manejan valores de referencia para sistemas similares al de interés, de manera que con pequeñas correcciones a los valores de referencia se pueden encontrar los valores buscados.

Esta ecuación parte de la ecuación de Pitzer (Pitzer, 1955) y expresa el factor de compresibilidad de un fluido, Z , como una función del factor de compresibilidad para un fluido sencillo, $Z(0)$, y el factor de compresibilidad para un fluido de referencia, $Z(r)$:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (3.50)$$

El factor de compresibilidad tanto del fluido simple $Z^{(0)}$ como del fluido de referencia $Z^{(r)}$ se representan por la siguiente forma reducida de la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR):

$$Z = \left(\frac{P_r V_r}{T_r} \right) = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right) \quad (3.51)$$

donde V_r y T_r corresponden a los valores de volumen reducido y temperatura reducida, respectivamente. Los parámetros B , C y D vienen definidos por las siguientes ecuaciones:

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (3.52)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (3.53)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (3.54)$$

siendo b_i , c_i , d_i , γ y β constantes conocidas para un fluido de referencia y para fluidos sencillos. Esta ecuación da buenos resultados cuando se trabaja con hidrocarburos, por lo que se utilizó para calcular la densidad del tolueno en condiciones supercríticas. El fluido de referencia utilizado fue el n-octano ya que es el hidrocarburo más pesado para el cual hay datos exactos PVT y de entalpía para un amplio intervalo de condiciones.

Las constantes de la ecuación (3.51) tanto del fluido sencillo como del de referencia se muestran en la tabla 5.32. Estas constantes han sido utilizadas en el cálculo de las densidades de tolueno a las diferentes temperaturas de operación.

Para calcular Z del fluido de interés se sigue el siguiente procedimiento:

Para una T y P dadas, en primer lugar se calculan las propiedades reducidas; con las constantes de la tabla 5.32 y la ecuación (3.51) se calcula el volumen reducido V_r . Éste V_r es empleado en la primera igualdad de la ecuación (3.51) para el fluido sencillo obteniéndose $Z^{(0)}$. El siguiente paso es idéntico pero calculando las constantes para el fluido de

referencia, el resultado de este paso será $Z^{(r)}$. Finalmente con estos valores y los de los factores acéntricos del fluido de referencia y el del fluido deseado calcularemos Z según la ecuación (3.50). El diagrama de flujo del programa realizado para calcular Z se muestra en la figura 5.28.

La ecuación de Lee-Kesler se utilizó únicamente para calcular las densidades del tolueno; esta ecuación no se utilizó para calcular densidades del metanol ya que normalmente se aplica a hidrocarburos más o menos pesados y no da buenos resultados para compuestos altamente polares como es el caso del metanol.

Tabla 5.32. Constantes de la ecuación (3.51)

Constante	Fluido sencillo	Fluido de referencia
b_1	0,11811	0.20265
b_2	0,26572	0.33151
b_3	0,15479	0.02765
b_4	0,03032	0.20349
c_1	0,02367	0.03134
c_2	0,01869	0.05036
c_3	0,00000	0.01690
c_4	0,04272	0.04158
$d_1 * 10^4$	0,15548	0.48736
$d_2 * 10^4$	0,62368	0.07403
β	0,65392	1.22600
γ	0,06016	0.03754

En la tabla 5.33 se muestran las densidades del tolueno para las diferentes temperaturas y presiones calculadas mediante la ecuación de Lee-Kesler. Estos datos se representan en la figura 5.29.

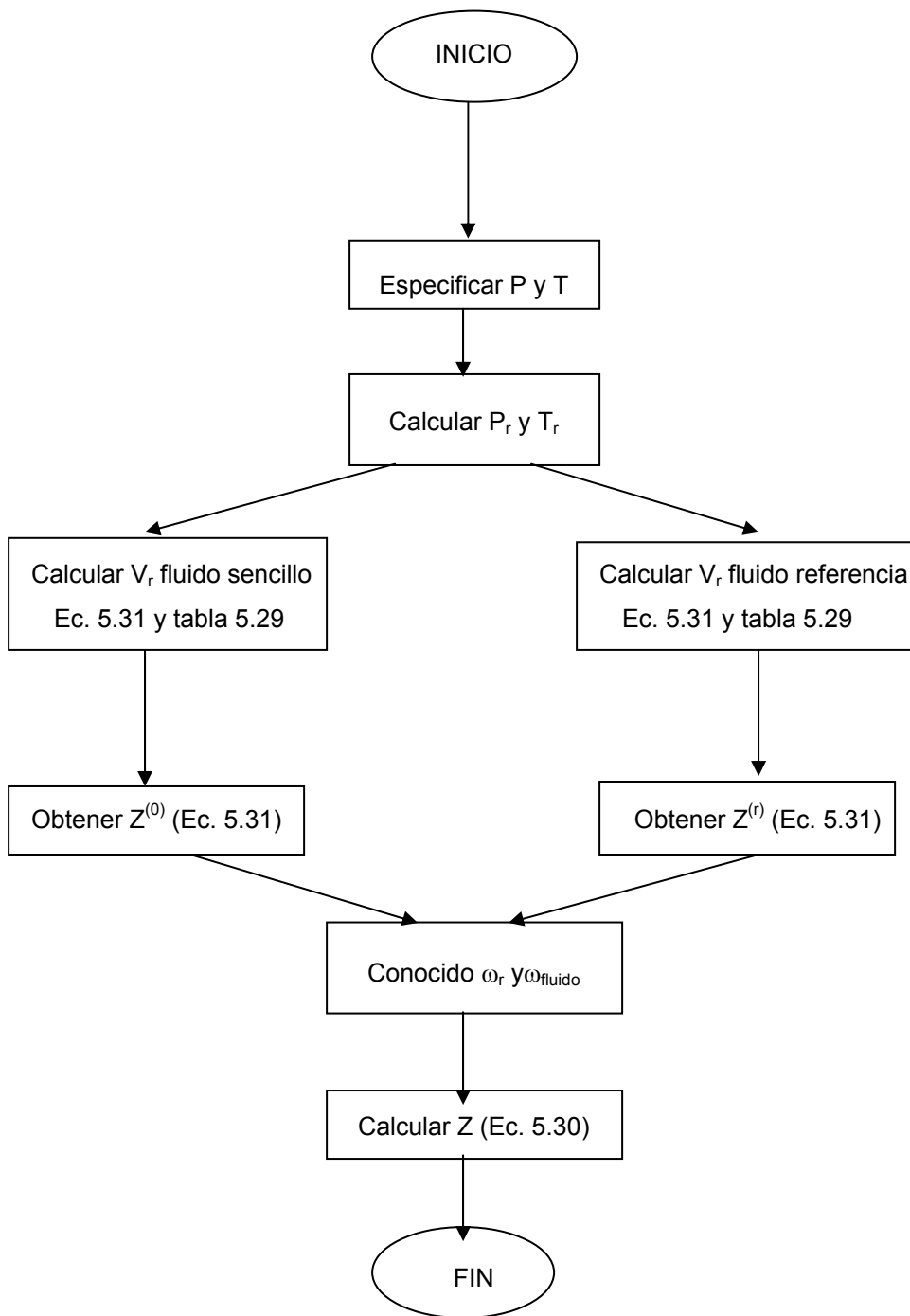


Figura 5.28. Diagrama de flujo del programa para calcular Z de la ecuación de Lee-Kesler.

Tabla 5.33. Densidades del tolueno calculadas con la EoS de Lee-Kesler.

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
603	50	0,257	357,9	613	50	0,384	240,1
	60	0,212	434,9		60	0,243	379,4
	70	0,199	464,1		70	0,214	430,4
	80	0,191	482,9		80	0,202	457,2
	90	0,185	497,1		90	0,194	475,6
	100	0,181	508,6		100	0,188	489,8
	110	0,178	518,3		110	0,184	501,3
	120	0,175	526,7		120	0,180	511,1
	130	0,173	534,1		130	0,177	519,7
	140	0,170	540,9		140	0,175	527,2
	150	0,168	547,0		150	0,173	534,1
	160	0,167	552,7		160	0,171	540,4
	170	0,165	557,9		170	0,169	546,1
	180	0,164	562,8		180	0,167	551,5
190	0,162	567,4	190	0,166	556,4		
200	0,161	571,7	200	0,164	561,1		
623	50	0,489	188,6	633	50	0,565	163,2
	60	0,296	311,0		60	0,360	255,7
	70	0,237	388,1		70	0,271	340,1
	80	0,216	427,4		80	0,235	392,4
	90	0,204	451,9		90	0,217	424,7
	100	0,196	469,5		100	0,206	447,0
	110	0,191	483,4		110	0,199	463,9
	120	0,186	494,9		120	0,193	477,4
	130	0,183	504,7		130	0,189	488,8
	140	0,179	513,4		140	0,185	498,6
	150	0,177	521,0		150	0,182	507,2
	160	0,175	528,0		160	0,179	514,9
	170	0,172	534,3		170	0,177	521,9
	180	0,171	540,1		180	0,174	528,3
190	0,169	545,6	190	0,172	534,2		
200	0,167	550,6	200	0,171	539,6		

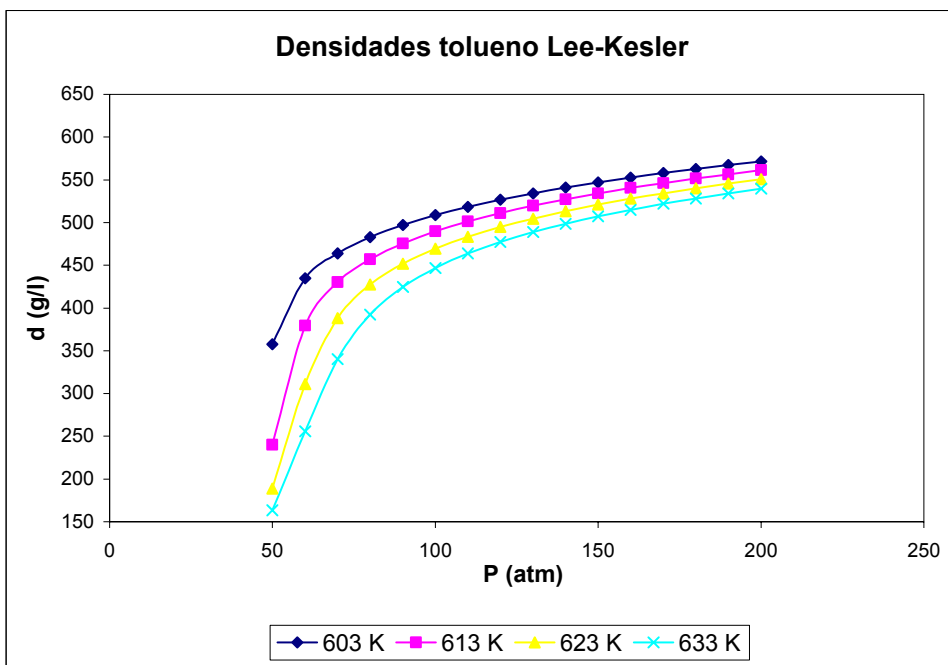


Figura 5.29. Densidades del tolueno calculadas mediante la EoS de Lee-Kesler.

Se pretende comparar los datos experimentales encontrados en bibliografía de las densidades tanto del tolueno como del metanol con los datos calculados mediante las diferentes ecuaciones de estado. Los datos de densidades experimentales para el tolueno (Bazaev, 2001) y el metanol (Goodwin, 1987) a diferentes temperaturas se muestran en las tablas 5.34 y 5.35 respectivamente. Dichos datos se representan en las figuras 5.30 y 5.31.

Tabla 5.34. Densidades del tolueno experimentales (Bazaev, 2001).

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	49,07	0,302	305,0		54,71	0,302	305,0
	55,00	0,228	403,6		64,07	0,228	403,6
	68,88	0,199	463,4		81,24	0,199	463,4
603	81,13	0,187	491,5	613	95,77	0,187	491,5
	106,27	0,176	524,0		123,53	0,176	524,0
	131,06	0,168	546,9		150,81	0,168	546,9
	158,75	0,163	565,7		180,37	0,163	565,7
	48,47	0,567	162,5				
	60,35	0,302	305,0				
	68,55	0,246	374,7				
	73,14	0,228	403,6		66,02	0,302	305,0
	93,66	0,199	463,4		82,24	0,228	403,6
	95,85	0,198	465,4		106,05	0,199	463,4
623	110,23	0,187	491,5	633	124,88	0,187	491,5
	114,9	0,185	497,3		158,25	0,176	524,0
	149,78	0,176	524,0		190,29	0,168	546,9
	156,5	0,172	537,1		223,59	0,163	565,7
	170,46	0,168	546,9				
	202,05	0,163	565,7				
	238,65	0,158	582,8				

Tabla 5.35. Densidades del metanol experimentales (Goodwin, 1987).

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	13,78	3,201	10,0				
	26,45	1,601	20,0				
	37,97	1,067	30,0				
	48,51	0,800	40,0				
	58,26	0,640	50,0				
	71,01	0,487	65,8				
	72,16	0,475	67,4				
	78,97	0,412	77,6				
	84,14	0,373	85,9				
	93,70	0,310	103,3				
	103,37	0,258	124,2				
	106,40	0,243	131,9				
	111,42	0,218	146,5				
	118,87	0,187	171,0		80,95	0,470	68,2
	123,24	0,170	188,3		85,00	0,439	72,9
	129,24	0,149	214,6		90,00	0,406	79,0
553	129,48	0,148	215,9	583	100,00	0,348	92,1
	135,54	0,130	245,3		120,00	0,261	122,6
	137,90	0,127	252,9		150,00	0,176	181,7
	140,02	0,120	267,5		200,00	0,107	299,5
	147,83	0,106	302,7		250,00	0,084	379,4
	150,33	0,102	312,6				
	151,69	0,101	317,6				
	162,88	0,090	354,0				
	165,01	0,089	360,5				
	179,26	0,081	394,6				
	181,04	0,081	395,8				
	193,05	0,077	416,9				
	202,88	0,075	428,7				
	206,84	0,074	432,7				
	220,63	0,072	446,7				
	234,42	0,070	459,0				
	248,21	0,068	470,0				

Tabla 5.36. Densidades del metanol experimentales (Goodwin, 1987)
(Continuación).

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
603	80,95	0,510	62,9	623	80,95	0,545	58,8
	85,00	0,479	66,9		85,00	0,513	62,4
	90,00	0,444	72,1		90,00	0,478	67,0
	100,00	0,385	83,1		100,00	0,418	76,6
	120,00	0,298	107,4		120,00	0,329	97,4
	150,00	0,216	148,1		150,00	0,242	132,2
	200,00	0,135	238,0		200,00	0,160	199,7
	250,00	0,101	318,2	250,00	0,119	269,0	

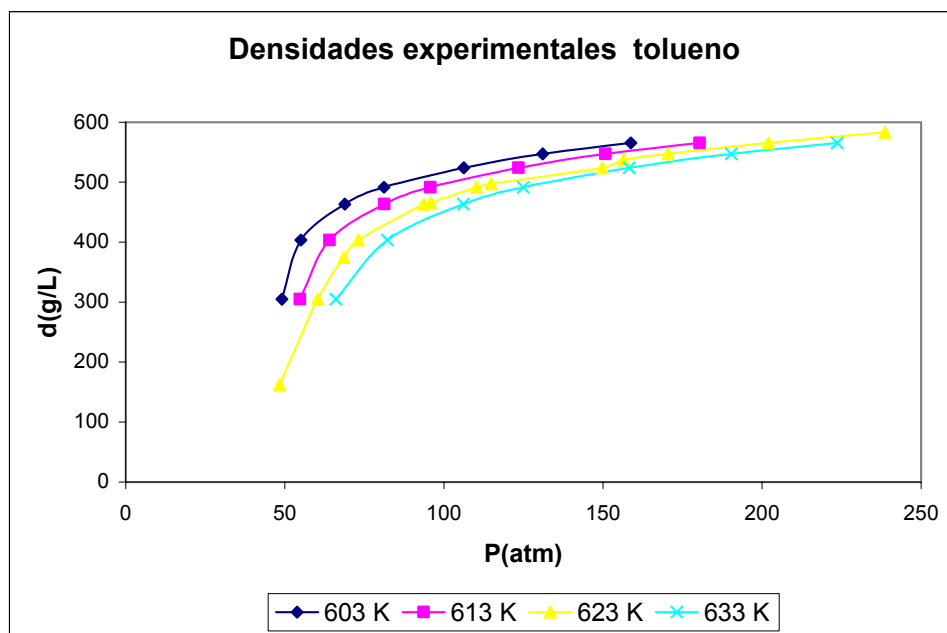


Figura 5.30. Densidades del tolueno experimentales (Bazaev, 2001).

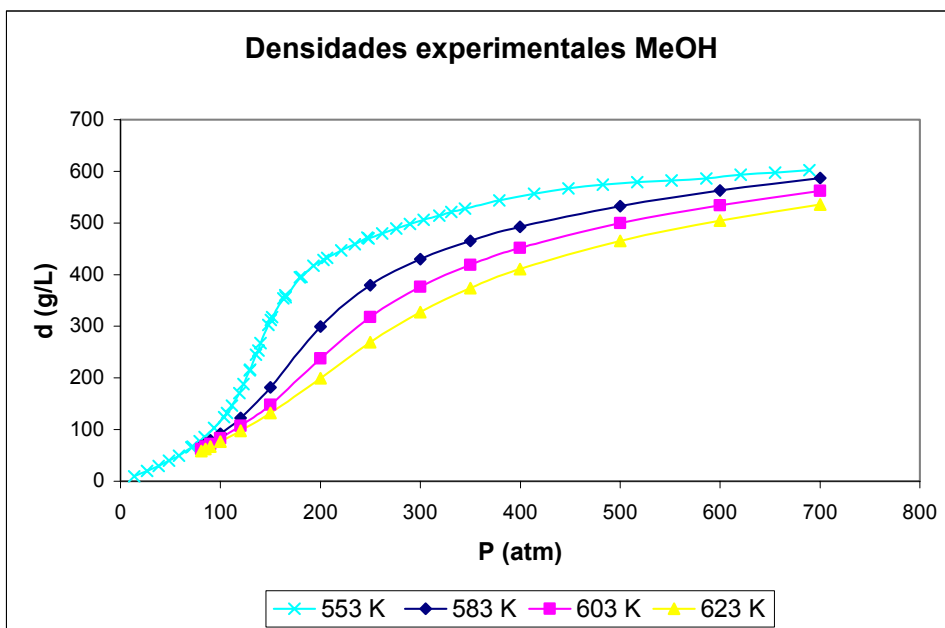


Figura 5.31. Densidades del metanol experimentales (Goodwin, 1987).

En las figuras 5.32 a 5.35 se comparan las densidades del tolueno calculadas mediante las diferentes ecuaciones de estado con las experimentales a 603, 613, 623 y 633 K respectivamente.

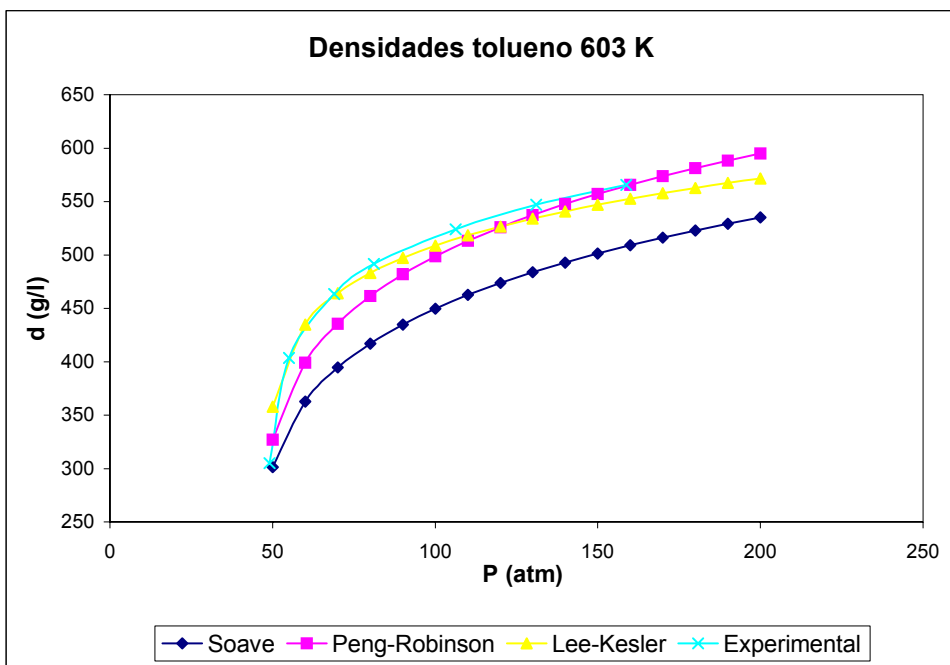


Figura 5.32. Comparación de densidades para el tolueno a 603K.

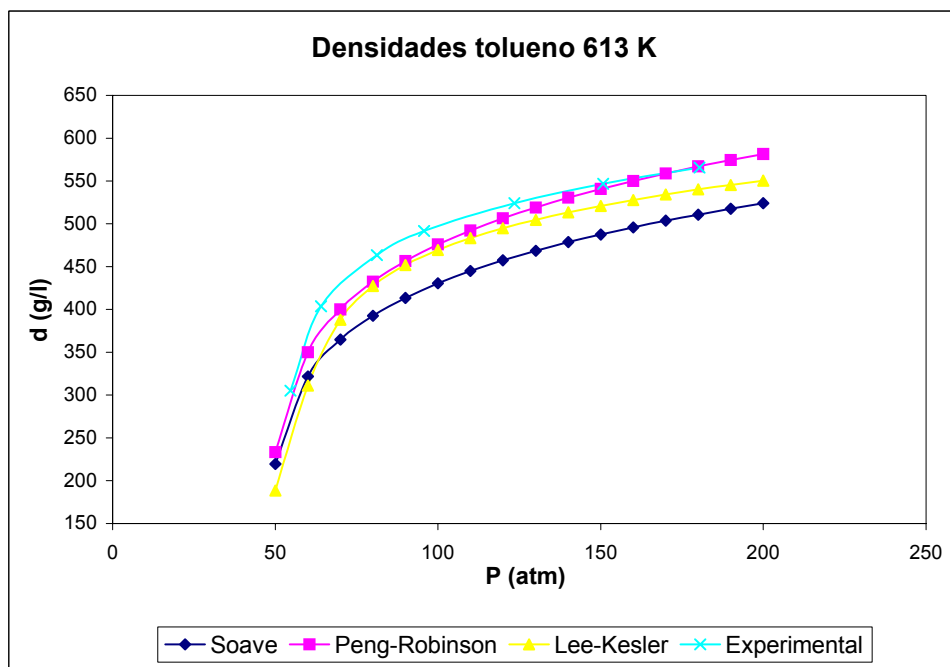


Figura 5.33. Comparación de densidades para el tolueno a 613K.

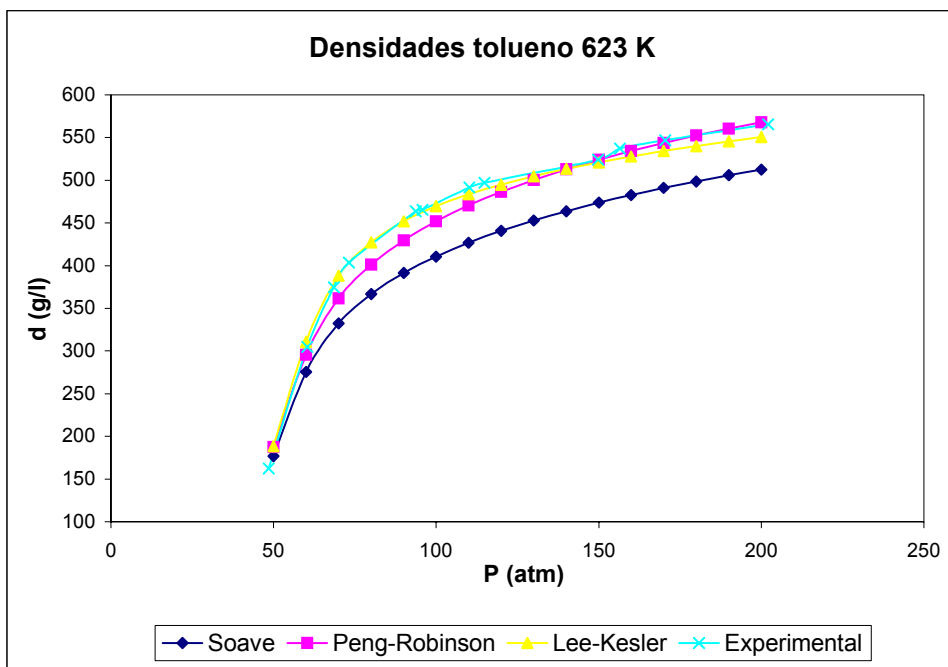


Figura 5.34. Comparación de densidades para el tolueno a 623K.

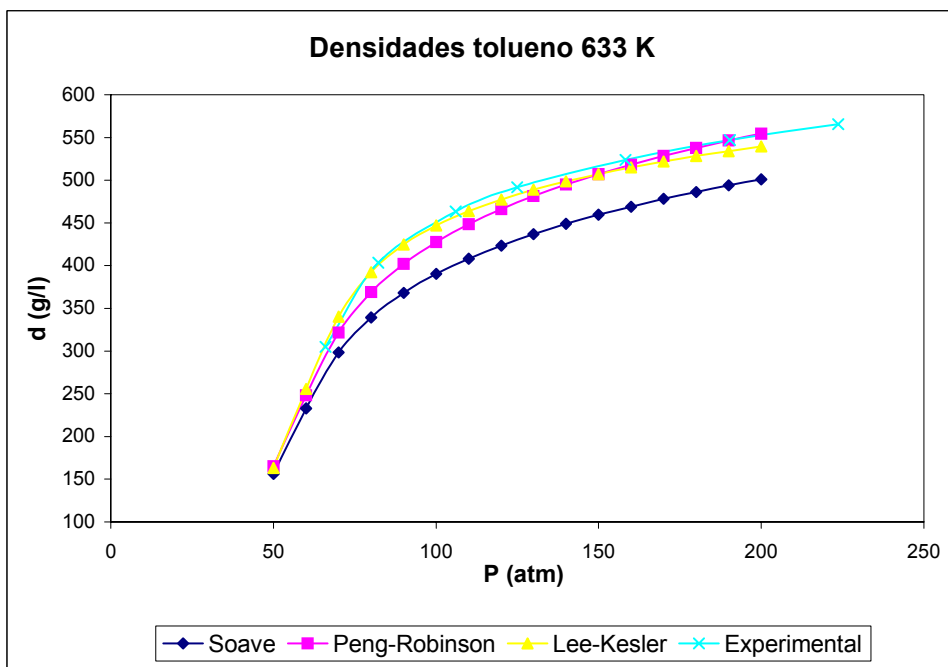


Figura 5.35. Comparación de densidades para el tolueno a 633K.

A partir de estas gráficas y para el caso del tolueno se puede concluir que:

- La ecuación de Soave (SRK) no reproduce de una forma satisfactoria el comportamiento del tolueno supercrítico a pesar de que la tendencia sea la misma, se observó una diferencia entre los datos de densidad experimentales y calculados en torno al 10-15%. La densidad aumenta más lentamente debido a que el parámetro relativo a las atracciones moleculares ($a(T)$) tiene menor peso en el desarrollo de la ecuación.
- Para presiones relativamente bajas (hasta 125 atm a 633 K) los valores calculados mediante la correlación de Lee-Kesler se ajustan con buena exactitud a los experimentales, con errores inferiores al 5%.
- Para presiones más elevadas los datos experimentales se ajustan mejor a la ecuación de Peng-Robinson (errores en torno al 3%), pero se intuye que a presiones más altas la curva experimental transcurriría entre las curvas correspondientes a las ecuaciones de Lee-Kesler y Peng-Robinson.

Todo esto se explica debido a que a medida que aumenta la presión en un fluido las fuerzas de atracción moleculares tienden también a aumentar y por tanto, el volumen molar disminuye. Esto, en una EoS implica que el covolumen (b) tenga menor importancia a la hora de evaluar la densidad. Frente a la EoS de Soave-Redlich-Kwong, la EoS de Peng-Robinson añade un nuevo factor en el denominador del segundo término, ($b^*(V-b)$), que hace que la densidad aumente más rápidamente con la presión, es decir, que las fuerzas atractivas tengan mayor efecto. De la misma manera los términos de la ecuación de Lee-Kesler $\frac{B}{V_r}$, $\frac{C}{V_r^2}$, etc., se relacionan con las atracciones entre pares de moléculas, tríos, etc., respectivamente.

En las figuras 5.36 a 5.39 se comparan las densidades del metanol calculadas mediante las diferentes ecuaciones de estado con las experimentales a 553, 583, 603 y 623 K respectivamente.

En cuanto a la comparación de densidades calculadas y experimentales en el caso del metanol y en vista de las figuras 5.36 a 5.39 se puede concluir que:

- Las EoS de Soave y Peng-Robinson presentan la misma tendencia y con valores próximos a los experimentales para presiones inferiores a 150 atm aproximadamente, con errores inferiores al 5%; a partir de ésta presión la curva correspondiente a los datos experimentales tiene una pendiente superior a las curvas calculadas mediante ecuaciones de estado, apareciendo diferencias entre los valores de densidad experimentales y calculados de hasta el 30%.

Las ecuaciones cúbicas de estado reproducen los valores reales PVT, relativamente bien en condiciones de presiones bajas y temperaturas moderadas, sólo para moléculas apolares o muy poco polares. El metanol es una molécula muy polar y además se trabaja a presiones y temperaturas elevadas, por lo que las EoS no reproducen el comportamiento del fluido.

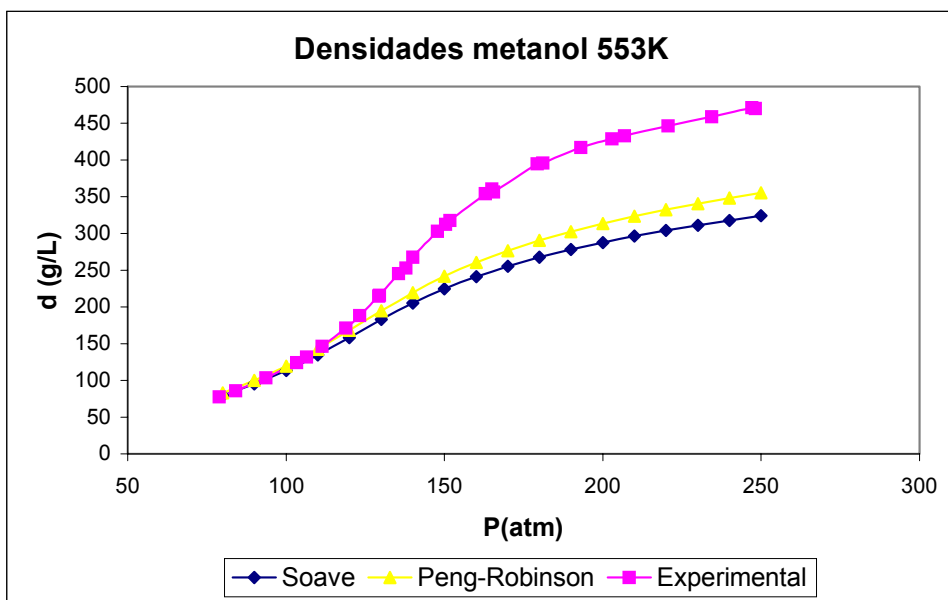


Figura 5.36. Comparación de densidades para el metanol a 553K.

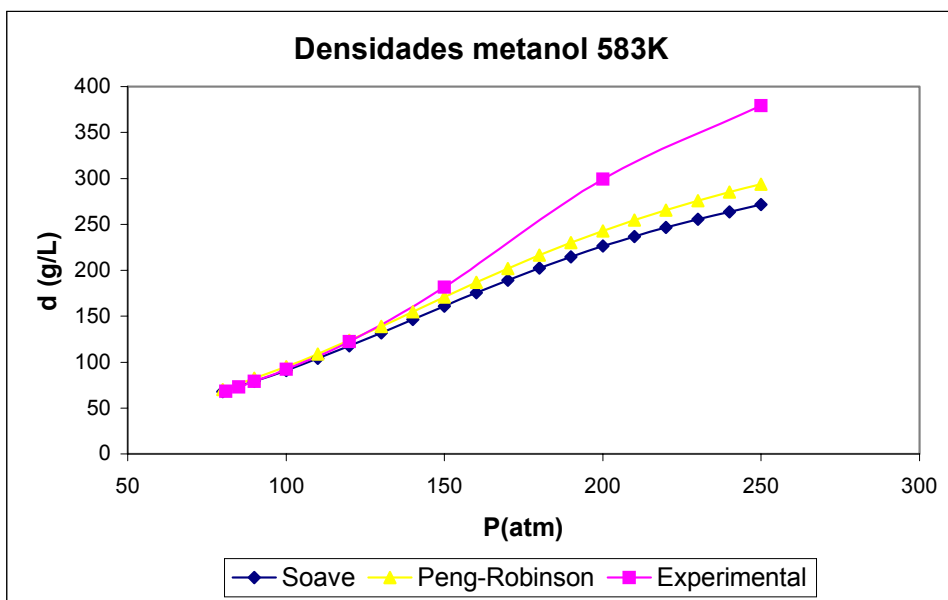


Figura 5.37. Comparación de densidades para el metanol a 583K.

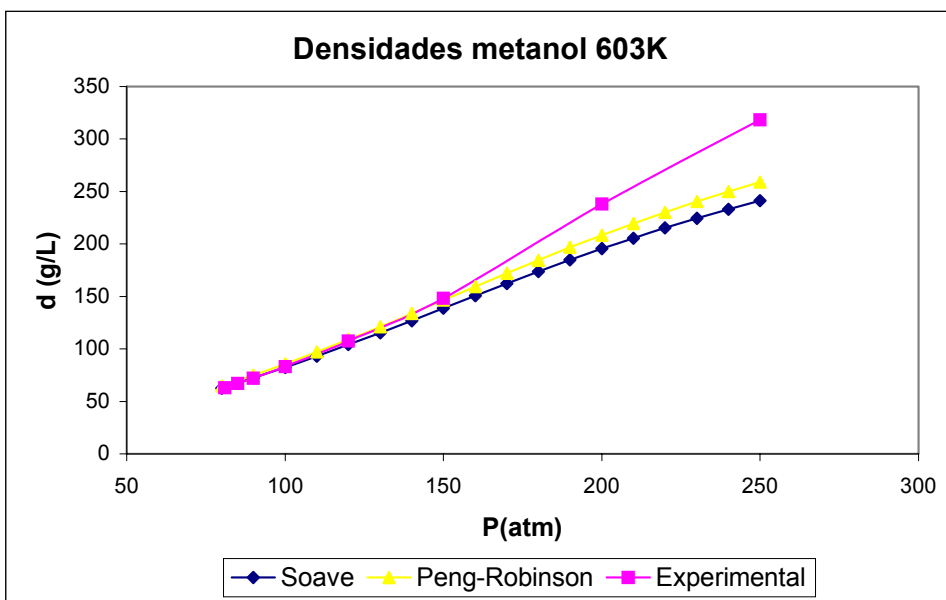


Figura 5.38. Comparación de densidades para el metanol a 603K.

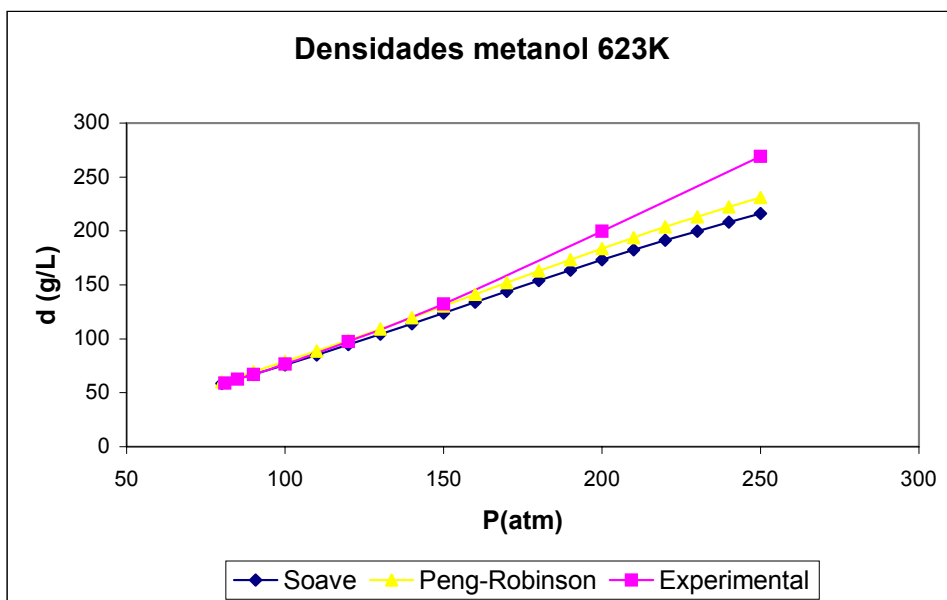


Figura 5.39. Comparación de densidades para el metanol a 623K.

Una vez visto las desviaciones que presentan las diferentes ecuaciones de estado en el cálculo de la densidad de los disolventes puros, se utilizaron indistintamente la de Peng-Robinson y la de Soave-Redlich-Kwong por presentar un comportamiento parecido. A partir de estas ecuaciones se calcularon las densidades de las mezclas metanol-tolueno utilizando además la regla de Huron-Vidal y métodos de contribución de grupos, dado que no se encontraron datos experimentales en bibliografía.

5.7.2. CÁLCULO DE DENSIDADES DE MEZCLAS

En el cálculo de las densidades de las mezclas metanol-tolueno al 20, 40, 60 y 80% en moles de metanol se utilizó la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y la de Peng-Robinson (PR) y además en ambos casos se utilizó la regla de mezclas de Huron-Vidal.

Los valores de los parámetros $a(T)$ en $[\text{atmL}^2/\text{mol}^2]$ y b en $[\text{L/mol}]$, de los disolventes puros a las temperaturas de operación de la ecuación de SRK y PR se encuentran recogidos en la tabla 5.29 y 5.26 respectivamente. Para estimar los parámetros en las mezclas metanol-tolueno empleadas en el presente estudio es necesario utilizar alguna de las reglas de mezclas descritas anteriormente en el capítulo 3.3.; una de las más utilizadas es la regla de mezclas de Huron-Vidal (Huron, 1979) que viene dada por la siguiente expresión:

$$a_m = b_m \left[\sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g_{\infty}^E(T, x_i)}{C^*} \right] \quad (3.71)$$

donde a_m y b_m son los parámetros de mezcla; a_i y b_i son los parámetros de los compuestos puros; x_i es la fracción molar para cada compuesto, $g_{\infty}^E(T, x_i)$ es la energía libre de Gibbs en exceso de la mezcla a presión infinita y C^* es una constante que depende de la ecuación de estado

utilizada. Cuando se utiliza la ecuación de SRK $C^* = -\ln 2$ y para la de PR su valor es $C^* = -0,62323$, de acuerdo con la definición de energía libre de exceso a presión infinita (capítulo 3.3.2.1.).

Sin embargo, en la ecuación de Huron-Vidal (Ec. 3.71) hay tres parámetros ajustables (a_m , b_m y $g_\infty^E(T, x_{ij})$), al ser dependientes, para el cálculo de cualquiera de ellos, en el caso presente a_m , hay que determinar las otras dos variables.

Con el fin de calcular a_m se procedió a la estimación de b_m y g_∞^E de la forma siguiente:

Para la determinación del co-volumen de mezcla (b_m), una primera aproximación fue promediar el diámetro medio de las partículas, de manera que b_m vendría dado por la expresión de Van der Waals, 1873:

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3.57)$$

Posteriormente, se introdujeron diversos modelos en los cuales se añadían a la ecuación de van der Waals parámetros de interacción binaria determinados experimentalmente; sin embargo en el caso de mezclas de hidrocarburos la bibliografía (Eckert, 1982; Abbott, 1987; Edison, 1998) indica que no se cometen errores significativos al no considerar dichos parámetros.

El cálculo de la energía libre de Gibbs en exceso a presión infinita requiere la utilización de modelos de estimación de actividades como pueden ser los modelos UNIFAC, UNIQUAC, modelo de Wilson, etc.; los cuales fueron discutidos anteriormente en la sección 3.4.

En el presente trabajo se utilizó el modelo UNIFAC (Fredenslund, 1977) para determinar $g_\infty^E(T, x_{ij})$. En él la energía en exceso se calcula como

suma de dos términos, un término combinatorio (g_c^E) que únicamente tiene en cuenta las moléculas que forman la mezcla, y un término residual (g_{res}^E) que tiene en cuenta las interacciones moleculares. Es decir:

$$g_{\infty}^E = g_c^E + g_{res}^E \quad (5.9)$$

A continuación se presenta la metodología seguida en el cálculo de ambos términos:

Cálculo del término combinatorio

El término combinatorio de la energía libre de Gibbs se obtiene a partir de mecánica estadística. En el modelo UNIFAC modificado Flory-Huggins definen este término en función del coeficiente de actividad:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) \quad (3.81)$$

γ_i^c es el coeficiente de actividad del compuesto i ; x_i es la fracción molar del componente i ; ω_i se define como el tanto por ciento de volumen que ocupan las moléculas:

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (3.82)$$

donde r_i es el volumen molecular para el componente i .

En función de la energía libre de Gibbs en exceso el término combinatorio vendrá dado por:

$$\frac{g_c^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i^c = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) \quad (3.83)$$

Los valores de superficies y volúmenes de van der Waals se pueden estimar a partir de los datos de contribución de grupos según la siguiente ecuación:

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad (3.92)$$

donde v_{ki} es el número de grupos k presentes en la molécula i , y R_k es el volumen de van der Waals del grupo k .

Para el análisis de los parámetros de las mezclas de tolueno y metanol se utilizaron los grupos recogidos en la tabla 5.36, donde el término *Ac*, se refiere a carbono aromático. En dicha tabla también se exponen las superficies y volúmenes de van der Waals para los distintos grupos.

Tabla 5.36. Grupos utilizados en las mezclas tolueno-metanol y volúmenes (R_k) y superficies (Q_k) de van der Waals.

Disolvente	Grupo	Nº de grupos	R_k	Q_k
TOLUENO	AcH	5	0,5313	0,400
	AcCH ₃	1	1,2663	0,968
METANOL	CH ₃	1	0,9011	0,848
	OH	1	1,0000	1,200

Para calcular el término combinatorio de la energía libre de exceso de Gibbs para las mezclas tolueno-metanol utilizadas en el presente trabajo se utilizó una combinación lineal de la contribución de cada componente

basada en las fracciones molares de los mismos y definida en la ecuación (3.83). Las etapas seguidas en el cálculo fueron las siguientes:

1. $r_{\text{MeOH}} = R_{\text{CH}_3} * 1 + R_{\text{OH}} * 1 = 1,9011$
2. $r_{\text{tol}} = R_{\text{AcH}} * 5 + R_{\text{AcCH}_3} * 1 = 3,9228$
3.
$$\omega_{\text{MeOH}} = \frac{x_{\text{MeOH}} * r_{\text{MeOH}}^{2/3}}{x_{\text{MeOH}} * r_{\text{MeOH}}^{2/3} + x_{\text{tol}} * r_{\text{tol}}^{2/3}}$$
4. $\omega_{\text{tol}} = 1 - \omega_{\text{MeOH}}$
5. $\ln \gamma_{\text{MeOH}} = \ln \frac{\omega_{\text{MeOH}}}{x_{\text{MeOH}}}$
6. $\ln \gamma_{\text{Tol}} = \ln \frac{\omega_{\text{Tol}}}{x_{\text{Tol}}}$
7. $g_c^E = RT * [(x_{\text{MeOH}} \ln \gamma_{\text{MeOH}}) + (x_{\text{tol}} \ln \gamma_{\text{tol}})]$

En la tabla 5.37, se recogen los resultados de las ecuaciones expuestas anteriormente para cada una de las mezclas de disolventes utilizadas y para las temperaturas de trabajo.

Tabla 5.37. Cálculo del término combinatorio de la energía libre de Gibbs en exceso para las mezclas metanol-tolueno utilizadas como disolventes.

T (K)	x_{MeOH}	ω_{MeOH}	ω_{Tol}	$\ln\gamma_{\text{MeOH}}$	$\ln\gamma_{\text{Tol}}$	g_c^E (atm*L/mol)
603	0,2	0,134	0,866	-4,03E-01	7,97E-02	-0,835
	0,4	0,291	0,709	-3,17E-01	1,66E-01	-1,328
	0,6	0,481	0,519	-2,22E-01	2,61E-01	-1,416
	0,8	0,712	0,288	-1,17E-01	3,66E-01	-1,011
623	0,2	0,134	0,866	-4,03E-01	7,97E-02	-0,863
	0,4	0,291	0,709	-3,17E-01	1,66E-01	-1,373
	0,6	0,481	0,519	-2,22E-01	2,61E-01	-1,463
	0,8	0,712	0,288	-1,17E-01	3,66E-01	-1,045

Cálculo del término residual

Este término evalúa las interacciones entre las moléculas o grupos de moléculas. Según el modelo UNIFAC modificado el coeficiente de actividad residual para una molécula i viene dado según la siguiente expresión:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (3.84)$$

donde Γ_k es el coeficiente de actividad del grupo k para la mezcla, y Γ_k^i es el coeficiente de actividad del grupo k en el componente puro i . Γ_k y Γ_k^i se definen como:

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left(- \left[\ln \left(\sum_m \theta_m \tau_{mk} \right) \right] + 1 - \sum_i \frac{\theta_i \tau_{ki}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}} \right) \quad (3.85)$$

θ_k es la fracción de área superficial, τ_{mk} son los factores de Boltzmann, z es el número de coordinación reticular ($z = 10$) y Q_k es el área superficial del grupo k , de manera que $(z/2)Q$ representa el número de contacto entre las moléculas:

θ_k se define como:

$$\theta_k = \frac{n_k \frac{z}{2} Q_k}{\sum_m n_m \frac{z}{2} Q_m} \quad (3.86)$$

El número total de grupos en la mezcla es n_k .

Los factores de Boltzmann (τ_{mk}) que dependen de la temperatura, se obtienen a partir de los parámetros de interacción entre grupos (A_{mk} , B_{mk} y C_{mk}) según la ecuación:

$$\tau_{mk} = \exp\left(-\frac{A_{mk} + B_{mk}T + C_{mk}T^2}{T}\right) \quad (3.89)$$

Y teniendo en cuenta la definición de energía libre de exceso de Gibbs se tiene:

$$g_{\text{res}}^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i^f \quad (5.10)$$

En la tabla 5.38 se recogen los valores de los parámetros de interacción de Boltzmann (A_{mk} , B_{mk} y C_{mk}) para los grupos dados en la tabla 5.36.

Tabla 5.38. Parámetros de interacción de Boltzmann para los grupos analizados.

A_{mk} (K)	CH₃	AcH	AcCH₃	OH
CH ₃	0	114,2	7,339	2777
AcH	16,07	0	139,2	3972
AcCH ₃	47,2	-45,33	0	3989
OH	1606	3049	2673	0

B_{mk}	CH₃	AcH	AcCH₃	OH
CH ₃	0	0,0933	-0,4538	-4,674
AcH	-0,300	0	-0,65	-13,16
AcCH ₃	0,3575	0,4223	0	-14,09
OH	-4,746	-12,77	-5,765	0

C_{mk} (K⁻¹)	CH₃	AcH	AcCH₃	OH
CH ₃	0	0	0	1,14E-03
AcH	0	0	0	1,21E-02
AcCH ₃	0	0	0	1,53E-02
OH	9,18E-04	1,44E-02	-3,32E-04	0

El cálculo del término residual para las mezclas metanol-tolueno al 20, 40, 60 y 80% en moles de metanol a las temperaturas de trabajo, se realizó según las operaciones que se detallan a continuación:

1. Se calculan los θ_i para cada uno de los grupos, tanto para la mezcla de disolventes como para los disolventes puros según la ecuación (3.86). Los resultados se muestran en la tabla 5.44.

Por ejemplo, para el grupo CH₃ de la mezcla, θ_i se calcula de la siguiente forma:

$$\theta_{\text{CH}_3}^{\text{mezcla}} = \frac{1 * 0,848}{1 * 0,848 + 5 * 0,400 + 1 * 0,968 + 1 * 1,2} = 0,169$$

En cambio, para el grupo CH₃ del metanol, θ_i sería:

$$\theta_{\text{CH}_3}^{\text{MeOH}} = \frac{1 * 0,848}{1 * 0,848 + 1 * 1,2} = 0,414$$

2. Se calculan los τ_{mk} para cada una de las temperaturas estudiadas (603 y 623K) según la ecuación 3.89. Las matrices resultantes se exponen en la tabla 5.39. Un ejemplo de su cálculo para una temperatura de 603K, se detalla a continuación:

$$\tau_{\text{AcH,CH}_3} = \exp\left(\frac{-(16,07 - 0,300 * 603 + 0 * 603^2)}{603}\right) = 1,314$$

3. Se realizan las matrices $\theta_m \tau_{mk}$ correspondientes a las mezclas de disolventes, y a los disolventes puros. En las tablas 5.40 y 5.41 se presentan estas matrices a 603 y 623K respectivamente; también en la última columna se presenta el sumatorio de la matriz ($\sum_m \theta_m \tau_{mk}$).

Ejemplo a 603K:

$$\theta_{\text{CH}_3} \tau_{\text{CH}_3, \text{AcH}}(\text{mezcla}) = 0,169 * 0,754 = 0,127$$

$$\theta_{\text{CH}_3} \tau_{\text{CH}_3, \text{AcH}}(\text{metanol}) = 0,414 * 0,754 = 0,312$$

4. Las matrices $\theta_k \tau_{mk} / \sum_j \theta_j \tau_{ji}$ calculadas a partir de las anteriores se muestran en las tablas 5.42 y 5.43 para las temperaturas de 603 y 623K respectivamente. Un cálculo realizado para una temperatura de 603K sería:

$$\frac{\theta_{\text{CH}_3} \tau_{\text{AcH,CH}_3}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}} (\text{mezcla}) = \frac{0,169 * 1,314}{5,407} = 0,0411$$

$$\frac{\theta_{\text{CH}_3} \tau_{\text{AcH,CH}_3}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}} (\text{metanol}) = \frac{0,414 * 1,314}{7,823} = 0,0696$$

5. Se hallan los logaritmos de Γ_k (coeficiente de actividad del grupo k) para la mezcla y para cada componente puro según la expresión (3.85). Estos valores se encuentran en la tabla 5.44. Como ejemplo se dan los valores de $\ln \Gamma_{\text{CH}_3}$ para la mezcla y para el metanol hallados según los siguientes cálculos:

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_3} (\text{mezcla}) = \frac{10}{2} * 0,848 * (1 - \ln 5,407 - 0,855)$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_3} (\text{metanol}) = \frac{10}{2} * 0,848 * (1 - \ln 7,823 - 0,566)$$

6. Una vez obtenidos los $\ln \Gamma$ tanto para las mezclas como para los disolventes puros, se pueden calcular los términos $v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i)$ de la ecuación (3.84) y así calcular los coeficientes de actividad residuales $\ln \gamma_i^f$. Es decir:

$$v_{\text{CH}_3} (\ln \Gamma_{\text{CH}_3} - \ln \Gamma_{\text{CH}_3}^{\text{tol}}) = 0$$

$$v_{\text{AcH}} (\ln \Gamma_{\text{AcH}} - \ln \Gamma_{\text{AcH}}^{\text{tol}}) = 5 * (-3,086 - (-3,184)) = 0,491$$

$$v_{\text{AcCH}_3} (\ln \Gamma_{\text{AcCH}_3} - \ln \Gamma_{\text{AcCH}_3}^{\text{tol}}) = 1 * (-7,468 - (-7,705)) = 0,238$$

$$v_{\text{OH}} (\ln \Gamma_{\text{OH}} - \ln \Gamma_{\text{OH}}^{\text{tol}}) = 0$$

$$\ln \gamma_{\text{tol}}^{\text{r}} = 0,491 + 0,238 = 0,729$$

$$v_{\text{CH}_3} (\ln \Gamma_{\text{CH}_3} - \ln \Gamma_{\text{CH}_3}^{\text{MeOH}}) = 1 * (-6,542 - (-6,881)) = 0,339$$

$$v_{\text{AcH}} (\ln \Gamma_{\text{AcH}} - \ln \Gamma_{\text{AcH}}^{\text{MeOH}}) = 0$$

$$v_{\text{AcCH}_3} (\ln \Gamma_{\text{AcCH}_3} - \ln \Gamma_{\text{AcCH}_3}^{\text{MeOH}}) = 0$$

$$v_{\text{OH}} (\ln \Gamma_{\text{OH}} - \ln \Gamma_{\text{OH}}^{\text{MeOH}}) = 1 * (-9,257 - (-9,552)) = 0,480$$

$$\ln \gamma_{\text{MeOH}}^{\text{r}} = 0,339 + 0,480 = 0,819$$

Tabla 5.39. Factores de Boltzmann (τ_{mk}) para los grupos analizados a 603 y 623K.

τ_{mk} (603 K)	CH ₃	AcH	AcCH ₃	OH
CH ₃	1,000	0,754	1,555	0,537
AcH	1,314	1,000	1,521	0,491
AcCH ₃	0,647	0,707	1,000	0,174
OH	4,614	0,391	4,629	1,000
τ_{mk} (623 K)	CH ₃	AcH	AcCH ₃	OH
CH ₃	1,000	0,758	1,556	0,609
AcH	1,315	1,000	1,532	0,476
AcCH ₃	0,648	0,705	1,000	0,158
OH	4,934	0,345	5,373	1,000

Tabla 5.40. Matrices $\theta_m\tau_{mk}$ de la mezcla de disolventes y de los disolventes puros (603K).

Mezcla	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\Sigma\theta_m\tau_{mk}$
CH ₃	0,169	0,127	0,263	0,091	5,407
AcH	0,524	0,399	0,606	0,196	
AcCH ₃	0,125	0,136	0,193	0,033	
OH	1,104	0,094	1,107	0,239	

Metanol	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\Sigma\theta_m\tau_{mk}$
CH ₃	0,414	0,312	0,644	0,222	7,823
AcH	0	0	0	0	
AcCH ₃	0	0	0	0	
OH	2,703	0,229	2,712	0,586	

Tolueno	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\Sigma\theta_m\tau_{mk}$
CH ₃	0	0	0	0	3,739
AcH	0,886	0,674	1,025	0,331	
AcCH ₃	0,211	0,230	0,326	0,057	
OH	0	0	0	0	

Tabla 5.41. Matrices $\theta_m\tau_{mk}$ de la mezcla de disolventes y de los disolventes puros (623K).

Mezcla	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\Sigma\theta_m\tau_{mk}$
CH ₃	0,169	0,128	0,263	0,103	5,659
AcH	0,524	0,399	0,611	0,190	
AcCH ₃	0,125	0,136	0,193	0,031	
OH	1,180	0,083	1,285	0,239	

Metanol	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\Sigma\theta_m\tau_{mk}$
CH ₃	0,414	0,314	0,644	0,252	8,452
AcH	0	0	0	0	
AcCH ₃	0	0	0	0	
OH	2,891	0,202	3,148	0,586	

Tolueno	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\Sigma\theta_m\tau_{mk}$
CH ₃	0	0	0	0	3,733
AcH	0,886	0,674	1,032	0,321	
AcCH ₃	0,211	0,230	0,326	0,052	
OH	0	0	0	0	

Tabla 5.42. Matrices $\theta_k \tau_{mk} / \sum_j \theta_j \tau_{ji}$ de los diferentes disolventes (603K).

Mezcla	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\frac{\sum_k \theta_k \tau_{mk}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}}$
CH ₃	3,13E-02	5,56E-02	5,55E-02	2,38E-02	0,855
AcH	4,11E-02	7,37E-02	5,43E-02	2,17E-02	
AcCH ₃	2,02E-02	5,21E-02	3,57E-02	7,68E-03	
OH	1,44E-01	2,88E-02	1,65E-01	4,42E-02	

Metanol	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\frac{\sum_k \theta_k \tau_{mk}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}}$
CH ₃	5,29E-02	0	0	4,02E-02	0,566
AcH	6,96E-02	0	0	3,68E-02	
AcCH ₃	3,42E-02	0	0	1,30E-02	
OH	2,44E-01	0	0	7,49E-02	

Tolueno	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\frac{\sum_k \theta_k \tau_{mk}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}}$
CH ₃	0	1,36E-01	1,36E-01	0	1,273
AcH	0	1,80E-01	1,33E-01	0	
AcCH ₃	0	1,27E-01	8,72E-02	0	
OH	0	7,04E-02	4,04E-01	0	

Tabla 5.43. Matrices $\theta_k \tau_{mk} / \sum_j \theta_j \tau_{ji}$ de los diferentes disolventes (623K).

Mezcla	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\sum_k \frac{\theta_k \tau_{mk}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}}$
CH ₃	2,99E-02	5,34E-02	5,31E-02	2,57E-02	0,851
AcH	3,93E-02	7,05E-02	5,22E-02	2,01E-02	
AcCH ₃	1,94E-02	4,97E-02	3,41E-02	6,68E-03	
OH	1,47E-01	2,43E-02	1,83E-01	4,23E-02	

Metanol	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\sum_k \frac{\theta_k \tau_{mk}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}}$
CH ₃	4,90E-02	0	0	4,22E-02	0,542
AcH	6,44E-02	0	0	3,30E-02	
AcCH ₃	3,18E-02	0	0	1,10E-02	
OH	2,42E-01	0	0	6,93E-02	

Tolueno	CH₃	AcH	AcCH₃	OH	$\sum_k \frac{\theta_k \tau_{mk}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}}$
CH ₃	0	1,37E-01	1,36E-01	0	1,334
AcH	0	1,81E-01	1,34E-01	0	
AcCH ₃	0	1,27E-01	8,74E-02	0	
OH	0	6,23E-02	4,69E-01	0	

Tabla 5.44. Cálculo del término residual de la energía libre de Gibbs en exceso para las mezclas metanol-tolueno utilizadas como disolventes.

Disolvente	Grupo	θ_i	$\ln\Gamma$
MEZCLA	CH3	0,169	-6,542
	AcH	0,399	-3,086
	AcCH ₃	0,193	-7,648
	OH	0,239	-9,257
TOLUENO	CH3	0	-6,758
	AcH	0,674	-3,184
	AcCH ₃	0,326	-7,705
	OH	0	-9,552
METANOL	CH3	0,414	-6,881
	AcH	0	-3,246
	AcCH ₃	0	-7,855
	OH	0,586	-9,738

Cálculo de a_m

Calculados los términos combinatorio y residual se pueden calcular los a_m según la ecuación (3.71):

$$a_m = b_m \left[\sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g_{\infty}^E(T, x_i)}{C^*} \right] \quad (3.71)$$

En la tabla 5.45 se presentan los valores de b_m , $\sum x_i^* a_i / b_i$, de las energías libres de Gibbs tanto combinatorias como residuales y los valores de a_m para cada mezcla, y para los disolventes puros a 603 y 623K, cuando se utiliza la ecuación de Soave-Redlich-Kwong. Estos mismos datos se

exponen en la tabla 5.46 cuando la ecuación utilizada es la de Peng-Robinson.

Una vez calculados los parámetros a (medida de las fuerzas atractivas entre las moléculas) y b (co-volumen) de las mezclas de disolventes utilizados, se calcularon las densidades del disolvente de forma similar a cuando se trabajó con disolventes puros. Las densidades calculadas para las mezclas de disolventes utilizando la ecuación de SRK a las diferentes presiones y temperaturas de trabajo se presentan en las tablas 5.47 a 5.50. En las figuras 5.40 y 5.41, se presentan estos datos para las temperaturas de 603 y 623K, respectivamente, y se comparan con las densidades de mezclas con la de los disolventes puros.

Tabla 5.45. Cálculo de los parámetros a_m y b_m para las mezclas metanol-tolueno y para los disolventes puros a 603 y 623K (Ecuación de SRK).

T (K)	x_{MeOH}	b_m (L/mol)	$\sum x_i(a_i/b_i)$	g_c^E (atm*L/mol)	g_r^E (atm*L/mol)	a_m (atm*L ² /mol ²)
603	0	0,1025	235	0	0	24,146
	0,2	0,0910	221	-0,835	36,9	15,400
	0,4	0,0795	207	-1,328	37,8	12,274
	0,6	0,0680	193	-1,416	38,7	9,450
	0,8	0,0565	179	-1,011	39,6	6,941
	1,0	0,0450	164	0	0	7,394
623	0	0,1025	229	0	0	23,438
	0,2	0,0910	214	-0,863	49,8	13,054
	0,4	0,0795	199	-1,373	49,4	10,349
	0,6	0,0680	185	-1,463	49,0	7,909
	0,8	0,0565	170	-1,045	48,7	5,746
	1,0	0,0450	156	0	0	7,014

Tabla 5.46. Cálculo de los parámetros a_m y b_m para las mezclas metanol-tolueno y para los disolventes puros a 603 y 623K (Ecuación de PR).

T (K)	x_{MeOH}	b_m (L/mol)	$\Sigma x_i(a_i/b_i)$	g_c^E (atm*L/mol)	g_r^E (atm*L/mol)	a_m (atm*L ² /mol ²)
603	0	0,0921	281	0	0	25,887
	0,2	0,0818	265	-0,835	36,9	16,943
	0,4	0,0714	249	-1,328	37,8	13,616
	0,6	0,0611	233	-1,416	38,7	10,592
	0,8	0,0508	217	-1,011	39,6	7,885
	1,0	0,0404	201	0	0	8,139
623	0	0,0921	274	0	0	25,230
	0,2	0,0818	258	-0,863	49,8	14,643
	0,4	0,0714	241	-1,373	49,4	11,728
	0,6	0,0611	225	-1,463	49,0	9,080
	0,8	0,0508	209	-1,045	48,7	6,712
	1,0	0,0404	192	0	0	7,774

Tabla 5.47. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 20% en moles (SRK).

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	40	1,009	79,4		40	1,121	71,5
	50	0,762	105,1		50	0,869	92,2
	60	0,600	133,5		60	0,704	113,8
	70	0,189	164,0		70	0,589	136,0
	80	0,410	195,2		80	0,505	158,6
	90	0,355	225,5		90	0,443	180,9
	100	0,316	253,3		100	0,395	202,7
	110	0,288	278,2		110	0,358	223,5
603	120	0,267	300,2	623	120	0,330	243,1
	130	0,251	319,7		130	0,306	261,5
	140	0,238	336,9		140	0,288	278,5
	150	0,227	352,4		150	0,272	294,4
	160	0,219	366,4		160	0,259	309,1
	170	0,211	379,0		170	0,248	322,8
	180	0,205	390,7		180	0,239	335,5
	190	0,200	401,4		190	0,231	347,4
	200	0,195	411,3		200	0,223	358,5

Tabla 5.48. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 40% en moles (SRK).

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	40	1,068	63,8		40	1,163	58,6
	50	0,823	82,8		50	0,910	74,8
	60	0,660	103,1		60	0,744	91,5
	70	0,547	124,6		70	0,626	108,7
	80	0,464	146,9		80	0,540	126,1
	90	0,402	169,6		90	0,474	143,6
	100	0,355	192,0		100	0,423	160,9
	110	0,319	213,6		110	0,383	177,9
603	120	0,291	234,0	623	120	0,350	194,5
	130	0,269	253,1		130	0,324	210,5
	140	0,252	270,6		140	0,302	225,8
	150	0,237	286,7		150	0,283	240,3
	160	0,226	301,6		160	0,268	254,2
	170	0,216	315,2		170	0,255	267,3
	180	0,208	327,8		180	0,243	279,7
	190	0,201	339,5		190	0,234	291,4
	200	0,194	350,3		200	0,225	302,5

Tabla 5.49. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 60% en moles (SRK).

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	40	1,117	50,2		40	1,198	46,8
	50	0,871	64,4		50	0,945	59,4
	60	0,709	79,1		60	0,777	72,2
	70	0,594	94,4		70	0,658	85,2
	80	0,509	110,3		80	0,570	98,4
	90	0,444	126,4		90	0,502	111,6
	100	0,393	142,7		100	0,449	124,9
	110	0,353	159,0		110	0,406	138,0
603	120	0,320	175,0	623	120	0,371	151,1
	130	0,294	190,7		130	0,342	163,9
	140	0,272	205,8		140	0,318	176,4
	150	0,255	220,3		150	0,297	188,6
	160	0,240	234,1		160	0,280	200,5
	170	0,227	247,1		170	0,265	211,9
	180	0,216	259,5		180	0,251	223,0
	190	0,207	271,1		190	0,240	233,6
	200	0,199	282,1		200	0,230	243,8

Tabla 5.50. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 80% en moles (SRK).

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	40	1,157	38,1		40	1,227	35,9
	50	0,911	48,4		50	0,973	45,3
	60	0,748	58,9		60	0,804	54,8
	70	0,632	69,7		70	0,685	64,3
	80	0,545	80,8		80	0,595	74,0
	90	0,479	92,0		90	0,526	83,7
	100	0,426	103,4		100	0,472	93,4
	110	0,384	114,8		110	0,427	103,1
603	120	0,349	126,2	623	120	0,391	112,8
	130	0,320	137,6		130	0,360	122,4
	140	0,296	148,9		140	0,334	131,9
	150	0,275	160,0		150	0,312	141,2
	160	0,258	170,9		160	0,293	150,4
	170	0,243	181,5		170	0,276	159,5
	180	0,230	191,9		180	0,262	168,4
	190	0,218	201,9		190	0,249	177,1
	200	0,208	211,6		200	0,237	185,5

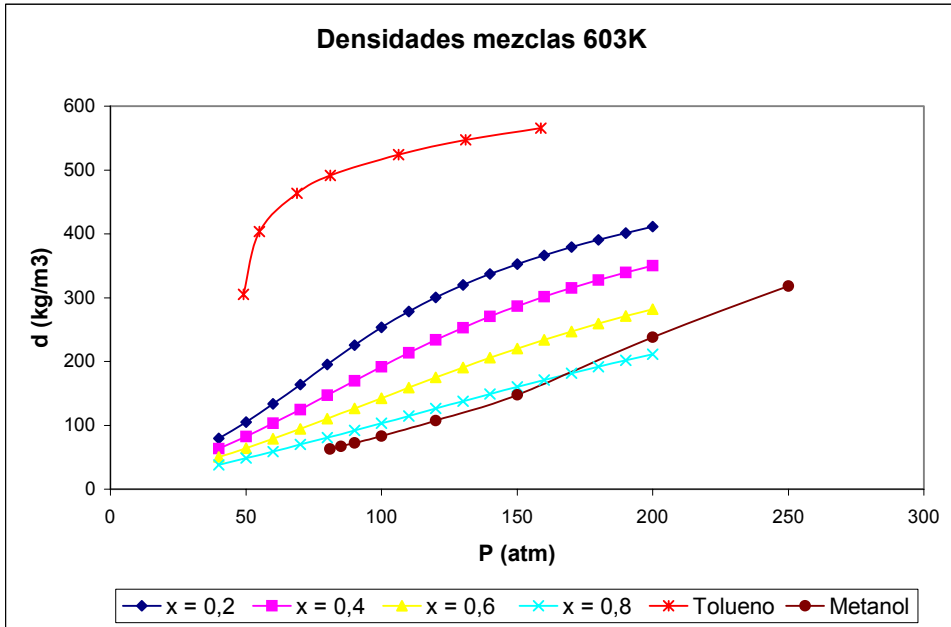


Figura 5.40. Comparación de densidades de disolventes a 603K (SRK).

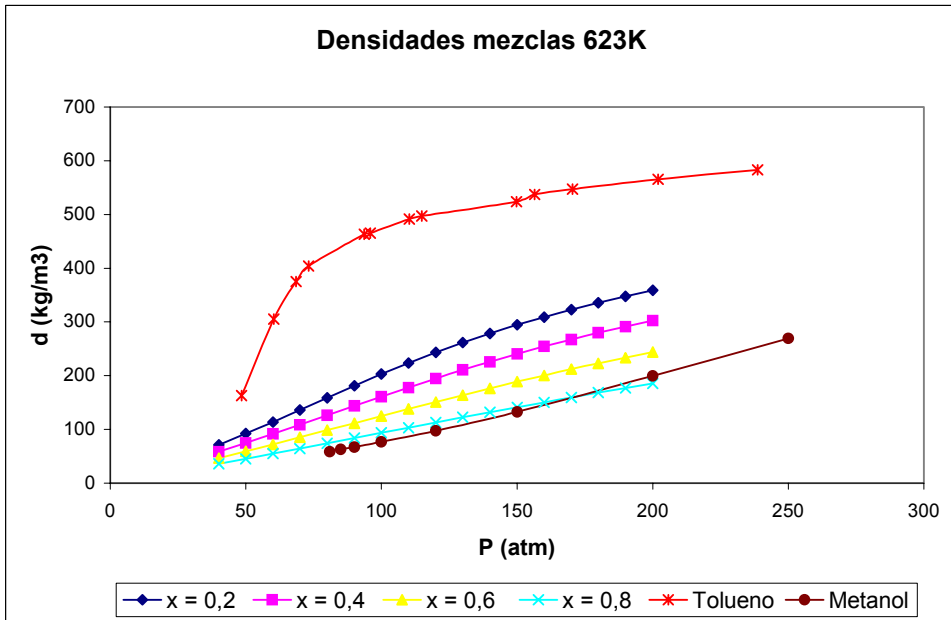


Figura 5.41. Comparación de densidades de disolventes a 623K (SRK).

Las densidades calculadas para las mezclas de disolventes utilizando la ecuación de Peng-Robinson a las diferentes presiones y temperaturas de trabajo se presentan en las tablas 5.51 a 5.54. En las figuras 5.42 y 5.43, se presentan estos datos para las temperaturas de 603 y 623K, respectivamente, y se comparan con las densidades de los disolventes puros halladas en bibliografía.

Tabla 5.51. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 20% en moles (PR).

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	40	0,975	82,2		40	1,087	73,7
	50	0,731	109,7		50	0,837	95,7
	60	0,571	140,3		60	0,674	118,9
	70	0,462	173,4		70	0,561	142,9
	80	0,386	207,4		80	0,479	167,4
	90	0,333	240,6		90	0,418	191,7
	100	0,295	271,3		100	0,372	215,5
	110	0,268	299,0		110	0,336	238,3
603	120	0,248	323,6	623	120	0,308	259,9
	130	0,232	345,5		130	0,286	280,2
	140	0,219	365,0		140	0,268	299,1
	150	0,209	382,5		150	0,253	316,8
	160	0,201	398,3		160	0,240	333,2
	170	0,194	412,8		170	0,230	348,5
	180	0,188	426,0		180	0,221	362,8
	190	0,183	438,2		190	0,213	376,1
	200	0,178	449,5		200	0,206	388,6

Tabla 5.52. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 40% en moles (PR).

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	40	1,038	65,6		40	1,132	60,1
	50	0,794	85,8		50	0,881	77,3
	60	0,633	107,5		60	0,716	95,1
	70	0,521	130,7		70	0,600	113,4
	80	0,440	154,8		80	0,515	132,2
	90	0,379	179,5		90	0,451	151,1
	100	0,334	203,9		100	0,401	169,9
	110	0,299	227,6		110	0,361	188,5
603	120	0,272	250,1	623	120	0,330	206,6
	130	0,251	271,1		130	0,304	224,1
	140	0,234	290,6		140	0,283	240,9
	150	0,221	308,6		150	0,265	257,0
	160	0,209	325,2		160	0,250	272,2
	170	0,200	340,5		170	0,237	286,7
	180	0,192	354,7		180	0,227	300,5
	190	0,185	367,8		190	0,217	313,5
	200	0,179	380,1		200	0,210	325,9

Tabla 5.53. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 60% en moles (PR).

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	40	1,091	51,4		40	1,172	47,9
	50	0,846	66,3		50	0,919	61,0
	60	0,684	81,9		60	0,753	74,5
	70	0,570	98,3		70	0,635	88,3
	80	0,486	115,3		80	0,547	102,4
	90	0,423	132,7		90	0,481	116,7
	100	0,373	150,4		100	0,428	131,0
	110	0,334	168,1		110	0,386	145,2
603	120	0,302	185,6	623	120	0,352	159,4
	130	0,277	202,7		130	0,324	173,3
	140	0,256	219,3		140	0,300	187,0
	150	0,238	235,2		150	0,280	200,3
	160	0,224	250,3		160	0,263	213,3
	170	0,212	264,8		170	0,248	225,9
	180	0,201	278,5		180	0,236	238,0
	190	0,192	291,4		190	0,225	249,7
	200	0,185	303,7		200	0,215	261,0

Tabla 5.54. Densidades de mezclas metanol-tolueno al 80% en moles (PR).

T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)	T (K)	P (atm)	V (L/mol)	ρ (g/L)
	40	1,134	38,8		40	1,205	36,6
	50	0,889	49,6		50	0,951	46,3
	60	0,727	60,6		60	0,783	56,2
	70	0,611	72,1		70	0,664	66,3
	80	0,526	83,8		80	0,576	76,5
	90	0,460	95,8		90	0,507	86,9
	100	0,408	108,0		100	0,453	97,3
	110	0,366	120,3		110	0,409	107,7
603	120	0,332	132,7	623	120	0,373	118,1
	130	0,304	145,0		130	0,343	128,4
	140	0,280	157,3		140	0,318	138,7
	150	0,260	169,4		150	0,296	148,9
	160	0,243	181,3		160	0,277	158,9
	170	0,228	192,9		170	0,261	168,8
	180	0,216	204,2		180	0,247	178,4
	190	0,205	215,2		190	0,234	187,9
	200	0,195	225,9		200	0,223	197,2

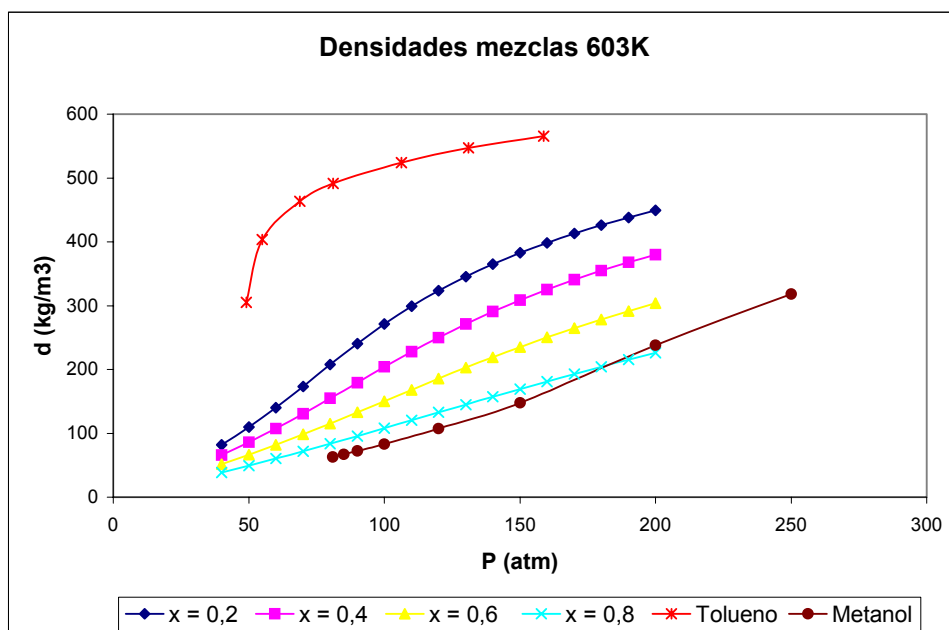


Figura 5.42. Comparación de densidades de disolventes a 603K (PR).

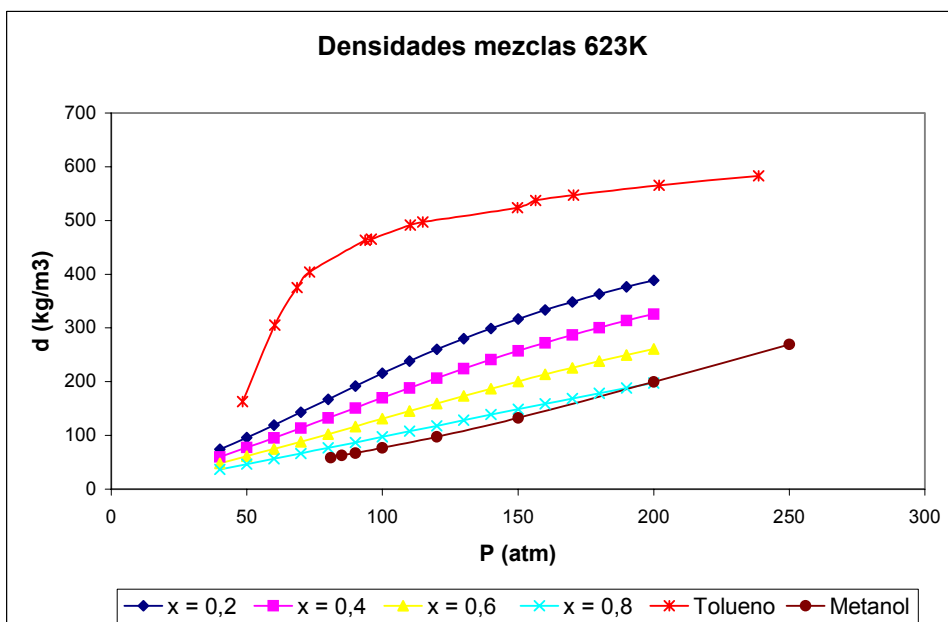


Figura 5.43. Comparación de densidades de disolventes a 623K (PR).

A partir de estas ecuaciones de estado se obtuvieron teóricamente las densidades de las mezclas tolueno-metanol, figuras 5.40 - 5.43. En estas figuras se observa que la densidad aumenta a medida que aumenta la cantidad de tolueno en la mezcla, lo cual es lógico, dado que el tolueno es más denso que el metanol. Sin embargo, para el caso de mezclas ricas en metanol, las densidades de las mezclas al 80% en moles, lejos del punto crítico, son inferiores a las del metanol puro; ello puede ser debido, a que como se discutió anteriormente, ninguna de estas ecuaciones de estado reproducen bien el comportamiento del metanol a presiones superiores a 150 atm, presión a partir de la cual se ha observado que la curva de densidades experimentales del metanol presenta anomalías de comportamiento e incrementa su pendiente (figuras 5.36 a 5.39). Ello puede ser debido a que al tratarse de un compuesto polar, las interacciones podrían ser mayores al aumentar la presión, con lo que las ecuaciones de estado no ajustarán en esta zona de operación.

Calculadas las densidades de las mezclas tolueno-metanol mediante las ecuaciones de SRK y PR y la regla de mezclas de Huron-Vidal, se comprobó que no había diferencias significativas en el empleo de una u otra ecuación. Hecho que ha sido refrendado con anterioridad cuando ambas ecuaciones fueron validadas para el ajuste de los datos experimentales de densidad del tolueno y metanol puros.

Por todo lo anterior, se puede concluir, que la utilización de una u otra conducía a errores similares, con lo que se emplearon indistintamente en el presente trabajo.

Los datos de solubilidad del bitumen obtenidos experimentalmente, junto con las densidades halladas en bibliografía para los disolventes puros y las densidades calculadas para las mezclas a partir de las ecuaciones de

estado de SRK y PR, fueron correlacionados mediante la ecuación de Chrastil.

5.7.3. MODELO DE SOLUBILIDAD DE CHRASIL APLICADO AL TOLUENO

Los datos de extracción del bitumen en tolueno (capítulo 5.6.1) y los valores de densidad experimental de éste disolvente (Bazaev, 2001) se correlacionaron con la ecuación de Chrastil dada anteriormente. Dicha ecuación expresada en forma lineal:

$$\ln(c) = k \cdot \ln(d) + \left(\frac{a'}{T} + b' \right) \quad (3.108)$$

Los datos de solubilidad del bitumen expresados ahora en unidades de g/L y densidades del tolueno para cada una de las condiciones de operación se muestran en la tabla 5.55.

En la figura 5.44 se representa, en logaritmos neperianos, la concentración del soluto en el extracto frente a la densidad del disolvente. Se observó a partir de dicha figura que los datos se ajustaban a una línea recta cuya ecuación fue calculada mediante regresión lineal.

La ordenada en el origen, la pendiente, el error asociado a cada uno de estos parámetros, así como el coeficiente de regresión R^2 para cada temperatura estudiada se encuentran recogidos en la tabla 5.56.

Tabla 5.55. Solubilidad del bitumen en tolueno y densidades del tolueno en las diferentes condiciones de operación.

T (K)	P (atm)	C (g/L)	d (kg/m ³)	Ln(C)	Ln(d)
603	46	0,179	254,0	-1,722	5,537
	56	0,318	407,9	-1,147	6,011
	60	0,406	425,2	-0,902	6,053
	76	0,484	479,7	-0,725	6,173
	90	0,523	503,0	-0,648	6,221
	120	0,555	536,7	-0,589	6,285
613	48	0,310	190,7	-1,170	5,251
	52	0,382	250,7	-0,963	5,524
	68	0,580	406,9	-0,545	6,009
	85	0,640	470,7	-0,464	6,154
	105	0,697	502,3	-0,362	6,219
	128	0,747	527,7	-0,291	6,269
623	56	0,384	252,9	-0,958	5,533
	68	0,616	370,0	-0,484	5,914
	84	0,836	435,3	-0,179	6,076
	100	0,937	472,9	-0,065	6,159
	145	1,013	520,3	+0,013	6,254
	158	1,049	530,3	+0,048	6,273
633	42	0,184	113,2	-1,695	4,729
	55	0,404	192,5	-0,908	5,260
	58	0,577	216,9	-0,550	5,379
	70	0,773	329,2	-0,258	5,797
	89	1,000	420,6	-0,000	6,042
	108	1,089	466,3	+0,086	6,145
	124	1,135	490,2	+0,127	6,195

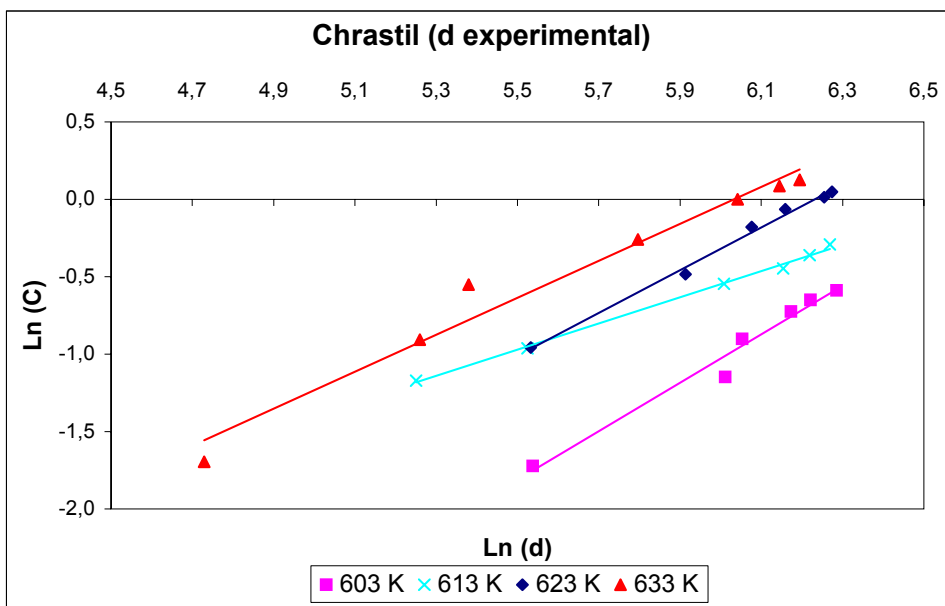


Figura 5.44. Ajuste lineal de los datos de extracción con tolueno a la ecuación de Chrastil.

Tabla 5.56. Parámetros de la ecuación de Chrastil a diferentes temperaturas (tolueno).

T (K)	k	Error de k	Ordenada origen	Error O.O.	R ²
603	1,56	0,13	-10,4	0,8	0,9741
613	0,85	0,02	-5,6	0,1	0,9968
623	1,38	0,06	-8,6	0,3	0,9933
633	1,19	0,09	-7,2	0,5	0,9696

A partir de la figura 5.44 se observa que los datos experimentales se ajustan con aceptable precisión a una línea recta, aumentando la desviación del comportamiento lineal a las temperaturas de 633 y 603K, tal como se pone de manifiesto en la tabla 5.56. Por ello, el error para el parámetro de asociación k es del orden de $\pm 5\%$ a 613 y 623K, elevándose a $\pm 10\%$ a temperaturas de 603 y 633K.

El hecho de que los datos de extracción del bitumen con tolueno representados frente a la densidad del tolueno se ajusten con mayor o menor error a una recta, podría indicar que el modelo de Chrastil puede ser utilizado para correlacionar los datos experimentales y extrapolar los datos de extracción a condiciones diferentes a las estudiadas. Sin embargo, según la teoría de Chrastil (Chrastil, 1982), en el estudio de solubilidad para un intervalo de temperaturas, las rectas resultantes deben ser paralelas, ya que supone que el coeficiente de coordinación k es independiente de la temperatura. Puede observarse en la figura 5.44 como en nuestro sistema no existe tal paralelismo y en la tabla 5.56 se indican los valores del parámetro de asociación k que varía entre $1,56 \pm 0,13$ y $0,85 \pm 0,02$.

Esta variación con la temperatura puede deberse a efectos térmicos asociados a la degradación del kerogeno para obtener el bitumen soluble, o a la interacción química que se da entre el soluto y el solvente, interacción que Chrastil no tiene en cuenta, ya que en su modelo sólo tiene en cuenta las interacciones físicas entre moléculas. Por otro lado, si se representa el parámetro k frente a la temperatura (figura 5.45) no se observa una relación lineal, aunque habría que comprobarlo con un mayor número de datos experimentales.

A partir de estos resultados, y vista la variación de la pendiente es evidente que no se podrían calcular los parámetros a' y b' de la ecuación 3.108, por lo que se estudió el error que se cometería suponiendo k constante, de manera que se pudiera cuantificar el error cometido en la aplicación del modelo de Chrastil. En la tabla 5.57 se presentan los parámetros k , a' y b' calculados mediante el método de minimización de residuos. Es decir, si se define el residuo como:

$$\text{Residuo} = \ln[C]_{\text{exp}} - \left[\left(b' + \frac{a'}{T} \right) + k \cdot \ln d \right] \quad (5.9)$$

se calculan los valores de a' , b' y k que hacen mínimo el resto, siendo dicho resto el sumatorio de los residuos calculados para cada presión y temperatura.

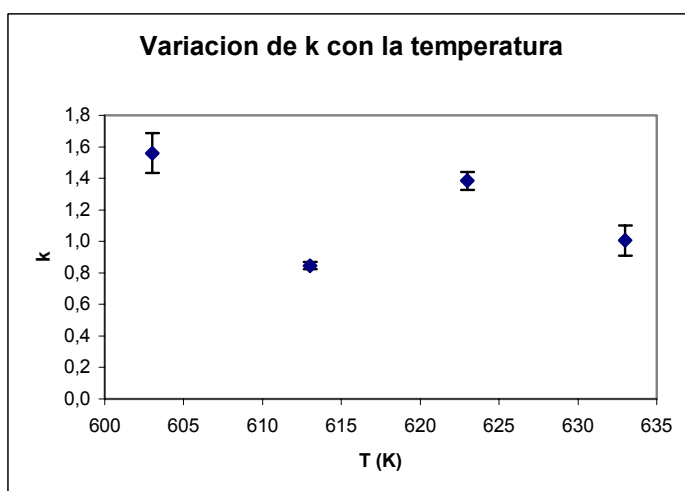


Figura 5.45. Variación del parámetro k con la temperatura (tolueno).

Tabla 5.57. Parámetros a' , b' y k de la Ec. de Chrastil calculados mediante el método de optimización de residuos (tolueno).

Parámetro	Valor	Error
a'	-1,18E+04	9E+02
b'	11,6	1,4
k	1,17	0,07
AARD	8,6%	

El error se evalúa en términos de la “desviación relativa del error absoluto” AARD (*Average Absolute Relative Deviation*) definido como:

$$\text{AARD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}}|}{y_{\text{exp}}} \quad (5.10)$$

siendo N el número total de datos, y_{cal} los valores de concentración [g/L] calculados sustituyendo los valores de los parámetros a' , b' y k de la tabla 5.57 en la ecuación de Chrastil, e y_{exp} los valores de concentración hallados experimentalmente.

Con el fin de valorar la diferencia que hay entre los valores de solubilidad calculados con la ecuación de Chrastil y los experimentales, se presenta en la figura 5.46 el valor del residuo frente al logaritmo neperiano de la concentración calculada experimentalmente. En la figura 5.46 se observa como la mayoría de los puntos se concentra en valores de los residuos comprendidos entre $\pm 0,1$; mientras que los seis puntos que se alejan de estos valores corresponden a datos de concentración hallados a bajas presiones, menores de 60 atm, lo que parece demostrar que la ecuación de Chrastil no es válida en la proximidad del punto crítico. Este hecho viene reforzado porque si se eliminan estos datos y se vuelven a calcular los parámetros de la ecuación de Chrastil, se obtienen los valores dados en la tabla 5.58, que disminuyen el error, es decir en esas condiciones la ecuación de Chrastil se cumple.

Comparando los valores dados en la tabla 5.57 y 5.58, se observa como el error disminuye de aproximadamente el 8,5% a ser inferior al 3,5%; lo que se traduce en una variación de los residuos comprendida entre $\pm 0,08$. En la figura 5.47 se comparan los valores de solubilidad experimentales y calculados a partir de los parámetros expuestos en la tabla 5.58.

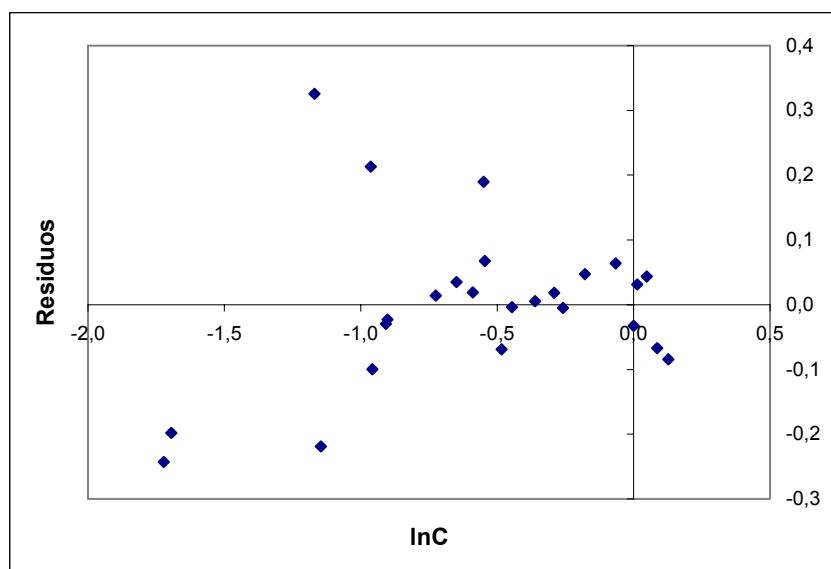


Figura 5.46. Comparación de los valores de concentración calculados y experimentales (tolueno).

Tabla 5.58. Parámetros a' , b' y k de la Ec. de Chrastil calculados mediante el método de optimización de residuos para presiones superiores a 60 atm (tolueno).

Parámetro	Valor	Error
a'	-1,13E+04	4E+02
b'	10,4	0,6
k	1,22	0,04
AARD	3,5%	

En función de lo anteriormente expuesto se puede concluir que el uso de la ecuación de Chrastil para correlacionar los datos de extracción de bitumen con tolueno supercrítico debe hacerse con precaución y para presiones superiores a la crítica del disolvente; o dicho de otra forma, para altas densidades del disolvente. Por otro lado, si se tiene en cuenta el significado físico de k , se necesitan 1,2 moléculas de tolueno para solvatar una molécula de bitumen y dado que el bitumen es una molécula orgánica

compleja de elevado peso molecular, este valor no parece ser un indicativo real del proceso de disolución.

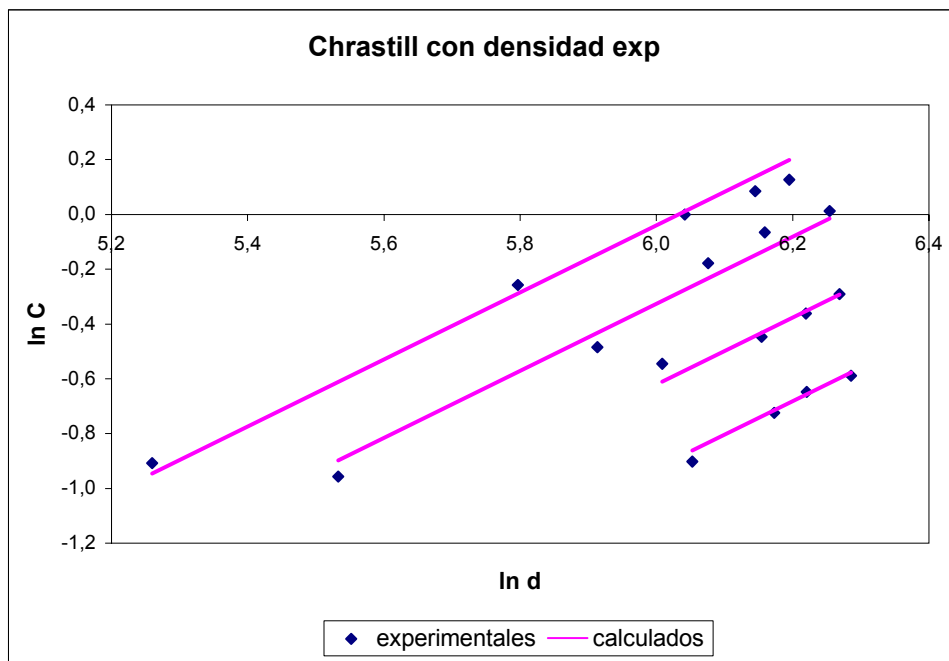


Figura 5.47. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (tolueno).

Examinando la bibliografía, numerosos autores han utilizado la ecuación de Chrastil para correlacionar los datos de solubilidad (Foster, 1993; Smart, 1997; Wu, 1997; Kim, 1999), encontrando que k es una constante para un mismo sistema soluto-disolvente. En los casos en que se comparan distintos modelos semi-empíricos (Cheng, 2003; Saucéau, 2003; Huang, 2005) se observa que la ecuación de Chrastil es la que da menores errores con menor número de parámetros ajustables. Sin embargo, Güçlü-Üstündağ, (Güçlü-Üstündağ, 2004) observó que k variaba con la temperatura y un gran número de artículos evidencian que el modelo no funciona bien cuando la densidad del soluto es pequeña, lo cual ocurre a bajas presiones, (Sasaki, 1999; Jouyban, 2002; Murga, 2002; Pereira,

2004; Gómez-Prieto, 2007), este hecho también se ha observado en el presente trabajo.

En cuanto a los parámetros a' y b' del modelo, y teniendo en cuenta su definición:

$$a' = \frac{-\Delta H}{RT} \quad (3.108)$$

$$b' = \ln(M_A + k \cdot M_B) + q - k \cdot \ln(M_B) \quad (3.109)$$

se puede conocer la variación de entalpía del proceso y la constante de integración q .

De los valores de los parámetros a' , b' y k dados en la tabla 5.58 y teniendo en cuenta que el bitumen extraído con tolueno tiene un peso molecular $M_A=176\text{g/mol}$ y que el peso molecular del tolueno es $M_B=92,1\text{g/mol}$ se obtiene un valor de $q = 10,2$.

Teniendo en cuenta que q es una constante, se puede calcular la variación de entalpía del proceso suponiendo que k no es constante con la temperatura; es decir, con los valores calculados en la tabla 5.56. Esto servirá para comprobar si hay mucha variación con la temperatura del calor puesto en juego en el proceso. La variación de entalpía calculada suponiendo $q=10,2$ y para cada temperatura se muestra en la tabla 5.59.

Puede observarse como la variación de entalpía calculada suponiendo k independiente de la temperatura no es significativa y se puede considerar dentro del error experimental.

Los valores de ΔH calculados suponiendo el parámetro de solvatación constante con la temperatura y utilizando los valores de los parámetros de

la ecuación de Chrastil dados en la tabla 5.59, se muestran en la tabla 5.60.

Tabla 5.59. Variación de entalpía para cada temperatura (tolueno).

T (K)	k	a (*10 ³)	ΔH (*10 ³) kJ/mol	b	AARD
603	1,56	-11,6	58,3	8,9	1,2
613	0,85	-10,7	54,7	11,9	0,3
623	1,38	-11,4	58,9	9,6	2,6
633	1,19	-11,2	58,9	10,5	2,1

Tabla 5.60. Variación de entalpía del proceso según el modelo de Chrastil (tolueno).

T (K)	ΔH (*10 ³) (kJ/mol)
603	56,6
613	57,6
623	58,5
633	59,4

De los valores obtenidos se deduce que se trata de un proceso endotérmico, lo cual justificaría el que al aumentar la temperatura aumente también la extracción.

Para que un proceso se produzca espontáneamente a presión constante, el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG), debe ser negativo. La energía libre (G) es una medida de la energía disponible en el sistema para realizar un trabajo. Su valor disminuye durante un proceso espontáneo hasta que

alcanza una posición de equilibrio en la que no se puede disponer de más energía, es decir, en el equilibrio $\Delta G=0$.

Esta variación en la energía libre viene definida por la ecuación termodinámica de aplicación general:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.11)$$

ΔH es el cambio de entalpía del sistema, es la cantidad de calor absorbido o desprendido al cambiar el sistema de estado termodinámico (en este caso cuando se produce la disolución), T es la temperatura y ΔS es el cambio de entropía que es una medida del grado de desorden o aleatoriedad del sistema.

En la entropía ΔS suele ser positivo en cualquier proceso, como la disolución, que implique la mezcla de dos o más componentes. En una disolución ideal no se produce, por definición, ningún cambio neto en las fuerzas intermoleculares experimentadas por el soluto o el disolvente al producirse la disolución. En tales circunstancias $\Delta H=0$. Por consiguiente, el cambio en la energía libre de Gibbs ΔG durante la formación de una disolución ideal depende exclusivamente de $T\Delta S$.

En la mayoría de los sistemas reales, la disolución se acompaña de un cambio en las fuerzas intermoleculares experimentadas por el soluto y el disolvente antes y después del proceso, por tanto, en estos sistemas la disolución se acompaña de una variación de entalpía. La ecuación anterior indica que la probabilidad de la disolución dependerá del signo de ΔH y, si es positivo, del valor de ΔH en relación con el de $T\Delta S$. Es decir, que como $T\Delta S$ suele ser positivo, la disolución se producirá si ΔH es negativo, nulo o ligeramente positivo (debe tener un valor inferior al de $T\Delta S$).

Podemos considerar el cambio global en la entalpía de la disolución ΔH como la suma del cambio resultante de la extracción de una molécula de soluto de su medio original (ΔH_{vap}) y el resultante de su nueva ubicación en el disolvente (ΔH_{solv}). Por ejemplo, en nuestro caso:

$$\Delta H = \Delta H_{vap} + \Delta H_{solv} \quad (5.12)$$

donde ΔH_{vap} representa el calor absorbido cuando el soluto es extraído de la matriz de pizarra y el necesario para que las moléculas de bitumen se separan unas de otras en contra de los efectos de sus fuerzas de atracción intermolecular.

En cuanto a la entalpía de solvatación (ΔH_{solv}) es el calor debido a la interacción producida cuando las moléculas de soluto se rodean de las de disolvente.

ΔH_{vap} es siempre positivo y ΔH_{solv} es negativo. Además, en la mayoría de los casos $\Delta H_{vap} \gg \Delta H_{solv}$, de modo que ΔH es también positivo, y por tanto el proceso de disolución suele ser endotérmico.

En el caso particular en que el bitumen se extrae para formar una solución con el disolvente supercrítico, en la entalpía de vaporización hay que tener en cuenta, no sólo el efecto de vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas del bitumen, sino también la energía que necesita el sistema para extraer el bitumen de la matriz de pizarra, esto explicaría que los valores de ΔH obtenidos sean tan elevados.

En cuanto a la entalpía de solvatación, posiblemente sea despreciable frente a la energía de vaporización del sistema. Dado que en sistemas no polares la interacción entre partículas de soluto y disolvente es pequeña y no hay apenas influencia de la temperatura sobre la solubilidad.

A continuación se estudiará la aplicación de éste modelo a la extracción cuando se utiliza metanol como disolvente, lo cual permitirá comparar los resultados y sacar nuevas conclusiones.

5.7.4. MODELO DE SOLUBILIDAD DE CHRASIL APLICADO AL METANOL

Al igual que se hizo en el apartado anterior, con el fin de aplicar el modelo de solubilidad de Chrastil, se presentan en la tabla 5.61 los datos de solubilidad del bitumen en metanol expresados en g/L y la densidad del metanol según los datos experimentales dados por Goodwin (Goodwin, 1987) para las diferentes condiciones de operación.

En la figura 5.48 se representa el logaritmo neperiano de la concentración de soluto extraído frente al logaritmo neperiano de la densidad a diferentes temperaturas. En esta figura se observa que los datos ajustan aceptablemente a una línea recta para cada temperatura y además éstas parecen ser paralelas entre sí.

Estas rectas fueron ajustadas mediante regresión lineal de los datos anteriormente expuestos.

En la tabla 5.62 se presentan los valores de la ordenada en el origen, la pendiente, el error de cada uno de estos parámetros y el coeficiente de regresión R^2 , para las temperaturas estudiadas. Se advierte en esta tabla que los datos ajustan con buena exactitud a una línea recta.

Aunque es conocido el hecho de que el parámetro k varía con la temperatura (figura 5.44), sin embargo esta variación para el caso del metanol es pequeña, aunque cae fuera de los errores experimentales, pues varió desde $1,38 \pm 0,05$ a 603K hasta $1,62 \pm 0,05$ a 553K.

Tabla 5.61. Solubilidad del bitumen en metanol y densidades del metanol en las diferentes condiciones de operación.

T (K)	P (atm)	C (g/L)	d (kg/m ³)	Ln(C)	Ln(d)
553	101	0,033	119,1	-3,41	4,780
	123	0,071	187,4	-2,64	5,233
	140	0,122	267,4	-2,10	5,589
	159	0,170	339,4	-1,77	5,827
	191	0,262	413,3	-1,34	6,024
583	103	0,062	102,8	-2,782	4,633
	150	0,149	181,7	-1,091	5,202
	182	0,244	257,1	-1,412	5,549
	205	0,319	307,5	-1,142	5,728
	222	0,390	334,7	-0,941	5,813
603	101	0,086	84,3	-2,449	4,434
	131	0,141	122,3	-1,958	4,806
	155	0,213	157,1	-1,545	5,057
	178	0,287	198,4	-1,247	5,290
	190	0,343	220,0	-1,069	5,394
	223	0,419	274,9	-0,870	5,616
623	112	0,184	89,1	-1,692	4,490
	142	0,273	122,9	-1,297	4,811
	160	0,380	145,7	-0,967	4,982
	195	0,530	192,9	-0,636	5,262
	210	0,626	213,5	-0,468	5,364

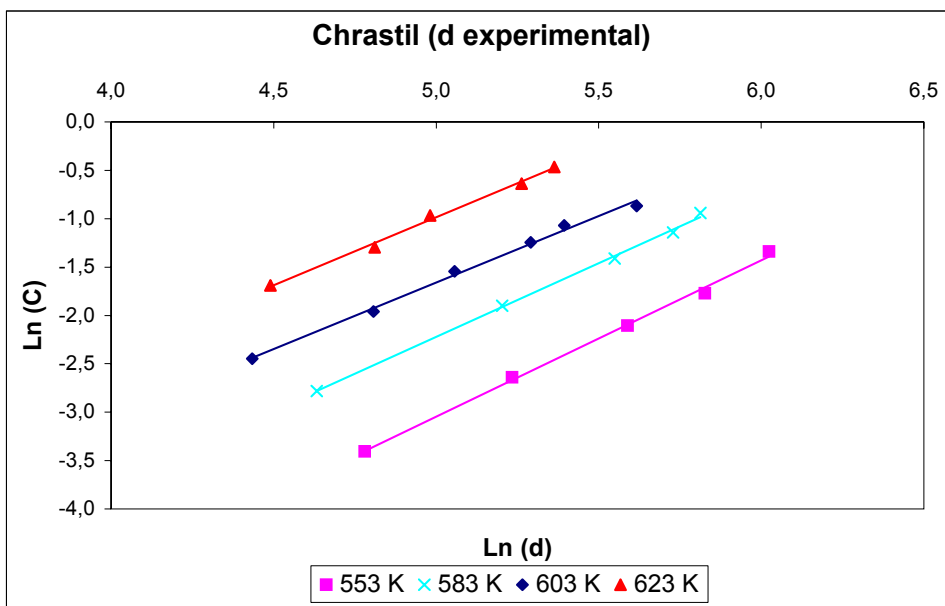


Figura 5.48. Ajuste lineal de los datos de extracción con metanol a la ecuación de Chrastil.

Tabla 5.62. Parámetros de la ecuación de Chrastil a diferentes temperaturas (metanol).

T (K)	k	Error de k	Ordenada a origen	Error O.O.	R ²
553	1,62	0,05	-11,1	0,3	0,9970
583	1,52	0,04	-9,8	0,2	0,9984
603	1,38	0,05	-8,6	0,2	0,9952
623	1,44	0,10	-8,2	0,5	0,9896

Con el fin de validar la ecuación de Chrastil en condiciones de operación diferentes a las estudiadas en el presente trabajo, y estudiar el error cometido en su aplicación, se supuso el parámetro de solubilidad k independiente de la temperatura y se aplicó el método de optimización de residuos anteriormente descrito.

En la tabla 5.63 se muestran los valores de los parámetros de la ecuación de Chrastil (a' , b' y k) obtenidos suponiendo k constante, junto con el error asociado a los mismos.

Tabla 5.63. Parámetros a' , b' y k de la ecuación de Chrastil calculados mediante el método de optimización de residuos (metanol).

Parámetro	Valor	Error
a'	-9,63E+03	3E+02
b'	7,0	0,5
k	1,48	0,05
AARD	7,8%	

En la figura 5.49 se puede observar la diferencia entre los valores de solubilidad experimentales y los calculados sustituyendo el valor de los parámetros de la tabla 5.63 en la ecuación (3.108).

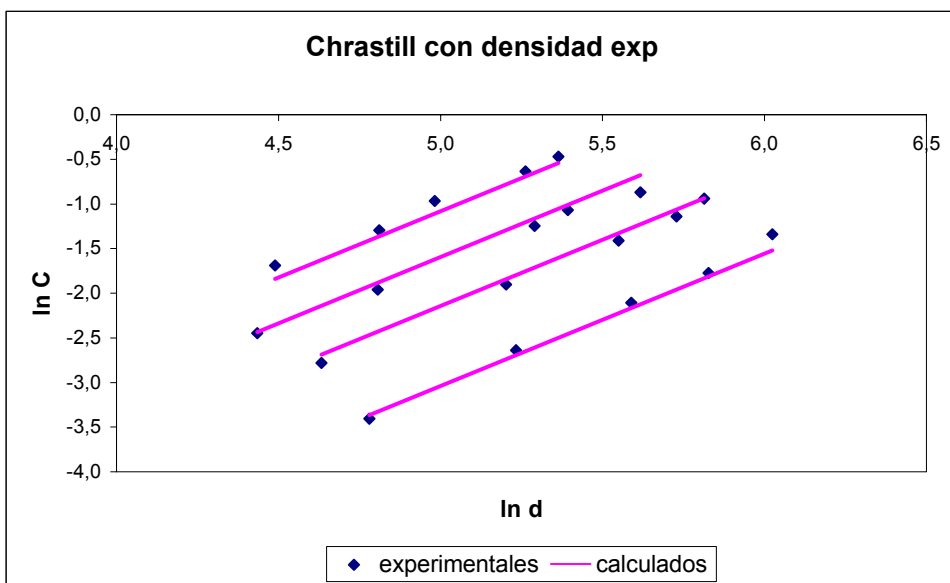


Figura 5.49. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (metanol).

El valor de k calculado cuando se utilizó tolueno como disolvente es igual a $1,22 \pm 0,04$; mientras que para el caso del metanol k es igual a $1,48 \pm 0,05$. Considerando el tamaño de las moléculas de los disolventes es lógico que se necesiten más moléculas de metanol que de tolueno para solvatar el bitumen.

Comparando los ajustes realizados de la solubilidad del bitumen en tolueno y en metanol, se observa que los datos de extracción con metanol se ajustan mejor al modelo de Chrastil.

Ello puede ser debido a que las presiones de trabajo para el caso del metanol nunca fueron inferiores a 100 atm; es decir, sabiendo que la presión crítica del metanol es 81 atm, se trabajó con presiones reducidas superiores a 1,23. Para el caso del tolueno la presión mínima de trabajo fue 42 atm (la presión crítica del tolueno es 41 atm) con lo que $P_r = 1,02$. Es decir, como ya se indicó, la ecuación de Chrastil no ajusta en las proximidades del punto crítico, y esa es la razón de que no ajuste bien cuando se utilizó tolueno puro como disolvente. Sin embargo, si se toman los datos del tolueno a presiones de 60 atm ($P_r = 1,46$) y superiores, la ecuación de Chrastil ajusta satisfactoriamente.

Ello parece conducir al hecho de que cuando la P_r y la T_r son mayores, los fluidos supercríticos se comportan de forma más uniforme y diferente a cuando se sitúan en las proximidades del punto crítico.

A partir de los parámetros a' , b' , y k (tabla 5.63) de la ecuación de Chrastil se puede calcular tanto la variación de entalpía (ΔH) como la constante de integración (q). Teniendo en cuenta que la masa molecular del bitumen extraído con metanol es de 202 g/mol y que el metanol tiene una masa molecular de 32 g/mol, se obtiene un valor de $q = 6,6$.

La variación de entalpía asociada a la extracción y posterior solvatación del bitumen en metanol, a las diferentes temperaturas de operación, se muestra en la tabla 5.64. En este caso, y al igual que ocurría cuando se utilizó tolueno como disolvente, se deduce que se trata de un proceso endotérmico.

Tabla 5.64 Variación de entalpía del proceso según el modelo de Chrastil (metanol).

T (K)	ΔH (*10 ³) (kJ/mol)
553	44,2
583	46,6
603	48,2
623	49,8

El calor asociado al proceso de extracción del bitumen cuando se utilizó metanol como disolvente es menor al calculado cuando se trabajó con tolueno (aproximadamente un 15%).

Una posible explicación vendría dada por el hecho de que al ser el metanol una molécula polar y dado que el índice de solvatación es mayor, la interacción entre las moléculas de soluto y disolvente sería mayor, lo que provocaría que la entalpía de solvatación en el proceso de disolución del bitumen en metanol fuera superior a la que habría al disolverse el bitumen en tolueno. Es decir, dado que la variación de entalpía global del proceso es la suma de la entalpía de vaporización y de la entalpía de solvatación y dado que ambas son de signos diferentes (ΔH_{vap} es positivo, mientras que ΔH_{solv} es negativo), al aumentar el valor de la entalpía de solvatación (en valor absoluto) disminuiría la variación de entalpía global del proceso.

Otra posible causa sería la probable reacción química entre el bitumen y el metanol, interacción que se puso de manifiesto al estudiar la composición del bitumen extraído con los diferentes disolventes (capítulo 5.4.2). Esta reacción haría que disminuyera el valor de la entalpía de vaporización, ya que facilitaría la extracción del bitumen de la matriz de pizarra.

Finalmente se ha de indicar que el uso de la ecuación de Chrastil para el cálculo de la solubilidad del bitumen en diferentes solventes reproduce el comportamiento del sistema con un error inferior al 10%. Teniendo en cuenta su sencillez y el escaso número de parámetros que se manejan, se concluye que es una buena forma de correlacionar los datos experimentales, aunque debe manejarse con reservas en amplios intervalos de temperatura y presiones cercanas a la crítica del disolvente.

5.7.5. MODELO DE SOLUBILIDAD DE CHRASTIL UTILIZANDO EoS PARA EL CÁLCULO DE LA DENSIDAD DEL DISOLVENTE

En la aplicación del modelo anteriormente expuesto se han utilizado valores de densidad encontrados en bibliografía que habían sido determinados experimentalmente; sin embargo, no siempre es posible encontrar valores experimentales de densidad para unas condiciones determinadas, y menos aún si se trabaja con mezclas. Aunque las EoS de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson y Lee-Kesler han sido validadas en la determinación de las densidades (capítulo 5.7.1), debido a un posible efecto de acumulación de errores, se ha estudiado el efecto y repercusión que tiene la utilización de una u otra EoS para la determinación de la densidad sobre los parámetros de la ecuación de Chrastil para el caso del tolueno y metanol puros.

Los datos de solubilidad del bitumen en tolueno y metanol puros, junto con las densidades calculadas según las diferentes ecuaciones de estado se correlacionaron con la ecuación de Chrastil aplicando el método de minimización de residuos, a partir del cual se calcularon los parámetros a' , b' y k ; estos valores se presentan en la tabla 5.65. En el caso en que se trabajó con tolueno como disolvente; el modelo se aplicó para presiones superiores a 60 atm, ya que como se vio anteriormente es a partir de esta presión cuando se comete un menor error al correlacionar los datos de solubilidad. En la tabla 5.66, se recogen los mismos datos cuando el disolvente utilizado fue el metanol.

Tabla 5.65. Parámetros de la Ec. de Chrastil calculados mediante del método de minimización de residuos (tolueno).

Parámetro	Experimental	Peng-Robinson	Soave	Lee-Kesler
k	1,22±0,04	1,29±0,05	1,36±0,05	1,33±0,07
a' (*10 ⁴)	-1,13±0,04	-1,11±0,04	-1,10±0,04	-1,10±0,06
b'	10,4±0,6	9,7±0,6	9,3±0,6	9,3±0,8
AARD	3,5%	3,5%	3,5%	4,4%

Tabla 5.66. Parámetros de la Ec. de Chrastil calculados a través del método de minimización de residuos (metanol).

Parámetro	Experimental	Peng-Robinson	Soave
k	1,48±0,05	1,83±0,08	1,88±0,09
a' (*10 ³)	-9,6±0,3	-9,3±0,4	-9,3±0,4
b'	7,0±0,5	4,8±0,6	4,6±0,7
AARD	7,8%	9,7%	9,8%

En función de lo expuesto en las tablas 5.65 y 5.66 señalar que en el caso en que se aplicó el modelo utilizando las densidades experimentales los errores asociados a cada uno de los parámetros son los menores de la tabla.

En el caso en que se trabajó con tolueno, los valores de los parámetros no varían mucho de utilizar las densidades experimentales a las calculadas mediante las distintas ecuaciones de estado, ya que la variación entre los valores está dentro de los errores asociados; y se observa un mayor AARD cuando se utiliza la ecuación de Lee-Kesler.

Si se observan las figuras 5.32 a 5.35 de la sección 5.7.1., las mayores variaciones respecto a los valores de la densidad experimentales y calculados la presenta la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, pero estos valores aunque algo inferiores a los reales presentan la misma tendencia que los experimentales, mientras que las densidades calculadas mediante el método de Lee-Kesler tienen un mejor ajuste a bajas presiones, pero al aumentar la presión varía la pendiente respecto a la de la curva de la densidad experimental. Esto provocaría que el error asociado a los parámetros de la ecuación de Chrastil calculados con las densidades de Lee-Kesler sean algo mayores.

En cuanto al metanol, como ya se vio anteriormente, ninguna de las ecuaciones de estado utilizadas definía bien el comportamiento del fluido a altas presiones, lo cual incide en el hecho de que halla una gran diferencia entre los valores de los parámetros del modelo determinados utilizando densidades experimentales o calculadas.

5.7.6. MODELO DE SOLUBILIDAD DE CHRASIL APLICADO A MEZCLAS TOLUENO-METANOL

La solubilidad del bitumen en mezclas tolueno-metanol al 20, 40, 60 y 80% en moles de metanol se estudió a 603 y 623K. Las densidades de las mezclas tolueno-metanol fueron calculadas mediante el método UNIFAC, expuesto anteriormente.

En la tabla 5.67 se presentan los datos de la concentración de bitumen extraído para las mezclas de disolventes a diferentes condiciones de operación.

Se correlacionaron los datos de solubilidad frente a densidad (en logaritmos neperianos) a las diferentes temperaturas, y se ajustaron mediante una regresión lineal.

Los resultados se muestran en la tabla 5.68 para las densidades calculadas mediante la ecuación de PR y en la tabla 5.69 se exponen los mismos datos pero en este caso cuando se utilizó la ecuación de SRK para el cálculo de las densidades de las mezclas de disolventes.

Según los datos mostrados en las tablas 5.68, 5.69, no se apreciaron diferencias significativas entre los valores de los parámetros de la ecuación de Chrastil cuando se utilizó la ecuación de SRK o la de PR.

También, se observó como el parámetro de solvatación k no tiene una variación significativa con la temperatura, ya que puede considerarse dentro del error experimental.

Tabla 5.67. Solubilidad del bitumen en mezclas metanol-tolueno en las diferentes condiciones de operación.

% mol MeOH	T (K)	P (atm)	C (g/L)	T (K)	P (atm)	C (g/L)
20	603	72	0,291	623	76	0,500
		79	0,385		86	0,626
		85	0,429		94	0,733
		112	0,472		121	0,915
		124	0,515		140	0,993
40	603	87	0,258	623	90	0,458
		95	0,309		107	0,569
		116	0,392		120	0,648
		147	0,474		134	0,719
		178	0,518		150	0,800
60	603	112	0,306	623	110	0,467
		122	0,383		131	0,587
		140	0,451		140	0,700
		152	0,511		158	0,804
		178	0,567		174	0,891
80	603	105	0,188	623	115	0,338
		134	0,257		138	0,453
		162	0,354		170	0,551
		170	0,356		182	0,639
		185	0,401		198	0,724

Tabla 5.68. Parámetros de la ecuación de Chrastil a diferentes temperaturas (densidades de mezclas calculadas por PR).

Disolvente	T (K)	k	Ordenada origen	R ²
20%	603	0,77±0,19	-5,1±1,0	0,8467
	623	1,04±0,11	-5,9±0,6	0,9669
40%	603	0,96±0,08	-6,2±0,4	0,9801
	623	1,05±0,02	-6,0±0,1	0,9984
60%	603	1,28±0,15	-7,7±0,8	0,9624
	623	1,43±0,10	-7,9±0,5	0,9868
80%	603	1,27±0,06	-7,7±0,3	0,9932
	623	1,33±0,09	-7,4±0,4	0,9871

Tabla 5.69. Parámetros de la ecuación de Chrastil a diferentes temperaturas (densidades de mezclas calculadas por SRK).

Disolvente	T (K)	k	Ordenada origen	R ²
20%	603	0,80±0,20	-5,2±1,1	0,8480
	623	1,08±0,11	-6,0±0,6	0,9672
40%	603	0,99±0,08	-6,4±0,4	0,9805
	623	1,08±0,02	-6,1±0,1	0,9984
60%	603	1,38±0,15	-7,8±0,8	0,9627
	623	1,48±0,10	-8,0±0,5	0,9868
80%	603	1,31±0,06	-7,8±0,3	0,9932
	623	1,37±0,09	-7,5±0,4	0,9872

Los valores de los parámetros k , a' y b' de la ecuación de Chrastil, calculados mediante el método de optimización de residuos y utilizando las ecuaciones de estado de SRK y PR para el cálculo de las densidades de las mezclas de los disolventes estudiados, se presentan en la tabla 5.70. Con el fin de comparar los valores de los parámetros obtenidos para las mezclas de disolventes con los hallados anteriormente para los disolventes puros, también se presentan en la tabla 5.70 los parámetros k , a' y b' calculados para los disolventes puros utilizando los valores de densidades experimentales encontrados en bibliografía.

Tabla 5.70. Parámetros de la Ec. de Chrastil para las mezclas de disolventes utilizando las densidades calculadas por las ecuaciones de SRK y PR.

	Tolueno (exp)	20% (SRK)	40% (SRK)	60% (SRK)	80% (SRK)	Metanol (exp)
k	1,22±0,04	0,94±0,12	1,02±0,05	1,39±0,09	1,34±0,05	1,48±0,05
a' (*10 ³)	-11,3±0,04	-12,9±1,0	-12,9±0,4	-11,8±0,6	-12,0±0,4	-9,6±0,3
b'	10,4±0,6	15,4±1,6	15,1±0,6	11,4±0,9	11,9±0,7	7,0±0,5
AARD	3,5%	6,1%	2,2%	3,3%	2,5%	7,8%

	Tolueno (exp)	20% (PR)	40% (PR)	60% (PR)	80% (PR)	Metanol (exp)
k	1,22±0,04	0,91±0,11	0,99±0,05	1,35±0,09	1,30±0,05	1,48±0,05
a' (*10 ³)	-11,3±0,04	-12,9±1,0	-13,0±0,4	-11,8±0,6	-12,0±0,4	-9,6±0,3
b'	10,4±0,6	15,5±1,7	15,1±0,7	11,5±0,9	12,1±0,7	7,0±0,5
AARD	3,5%	6,2%	2,3%	3,3%	2,5%	7,8%

En las figuras 5.50 a 5.53 se representan los datos de solubilidad expresados como concentración obtenidos experimentalmente de la extracción con mezclas al 20, 40, 60 y 80% en moles de metanol, respectivamente, frente a la densidad del disolvente calculada mediante la

ecuación de estado de SRK; en las mismas figuras se representa los datos de concentración calculados utilizando los valores de los parámetros dados en la tabla 5.70, comprobando que existe una buena concordancia.

En las figuras 5.54 a 5.57 se representan los mismos valores sólo que en este caso utilizando la ecuación de PR para calcular las densidades de los disolventes.

A la vista de los resultados se puede deducir que el modelo de Chrastil correlaciona adecuadamente los datos experimentales, en todos los casos el error AARD es menor al 10%, y excepto para el caso del metanol y para la mezcla al 20% en moles de metanol, el error asociado es menor del 5%. También se observa como no hay apenas diferencia en el valor de los parámetros cuando se utiliza la ecuación de SRK o la de PR para el cálculo de las densidades de los disolventes.

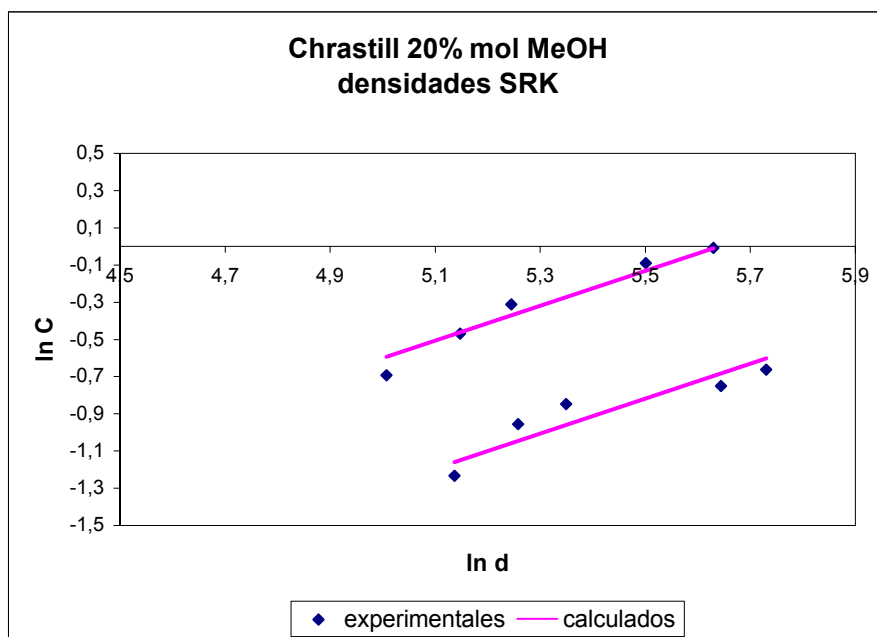


Figura 5.50. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 20% y densidades calculada por SRK).

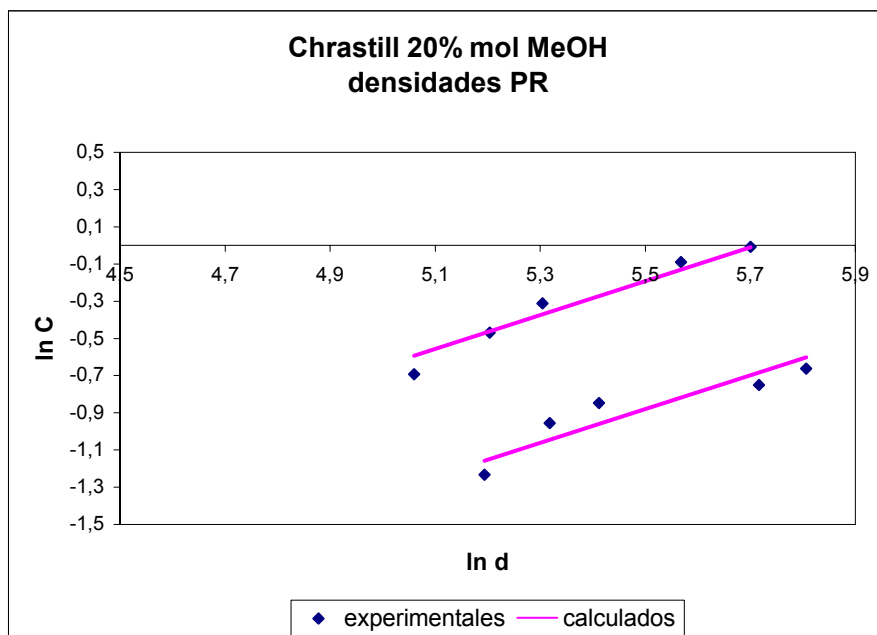


Figura 5.51. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 20% y densidades calculada por PR).

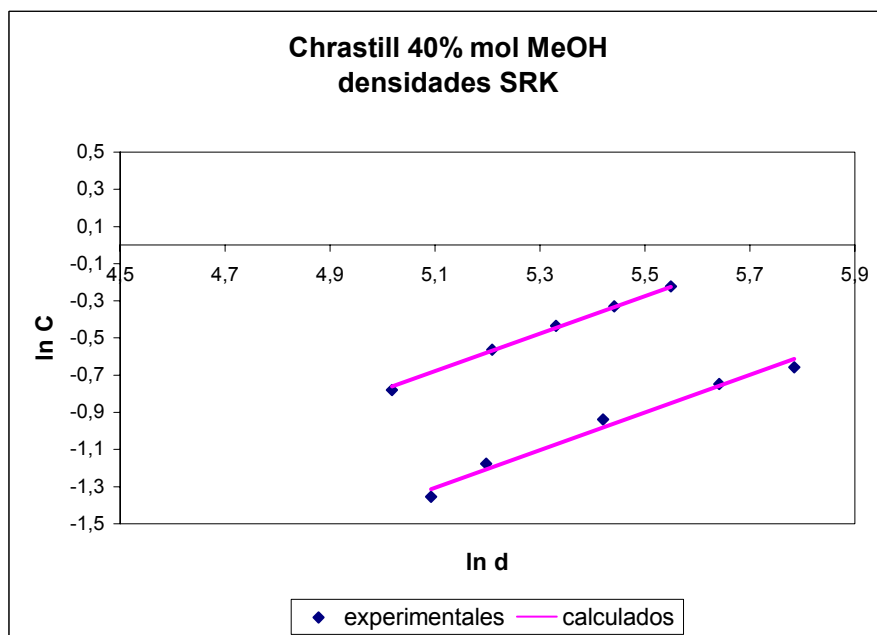


Figura 5.52. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 40% y densidades calculada por SRK).

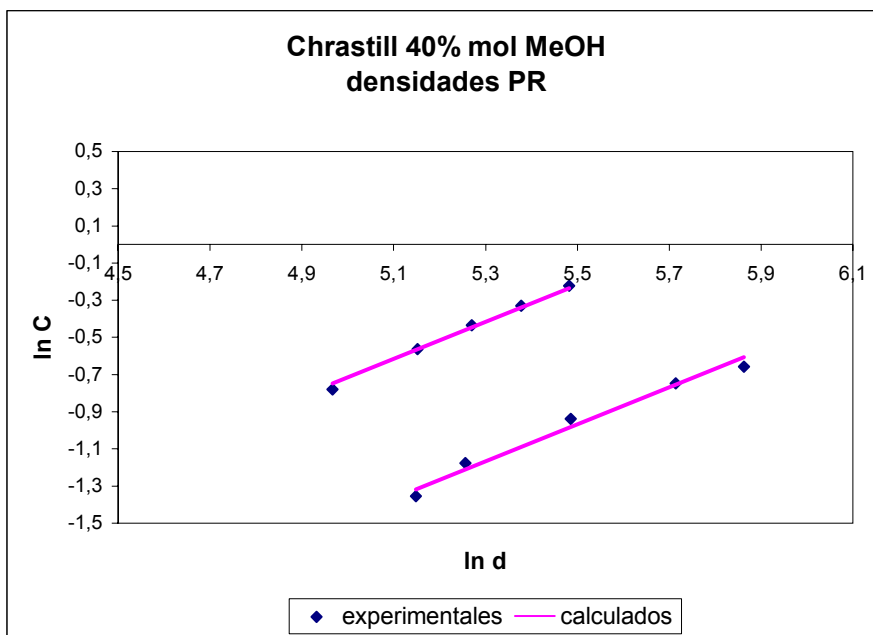


Figura 5.53. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 40% y densidades calculada por PR).

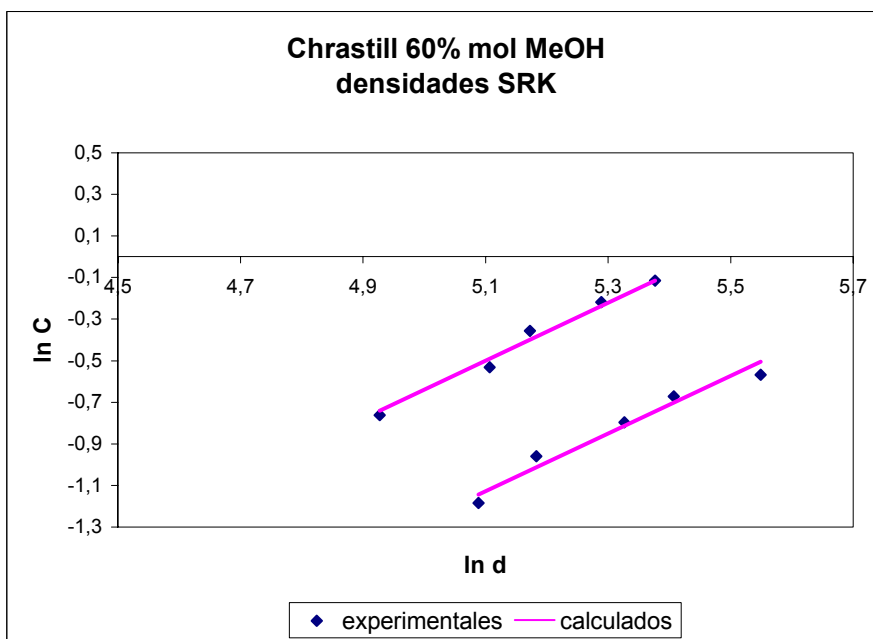


Figura 5.54. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 60% y densidades calculada por SRK).

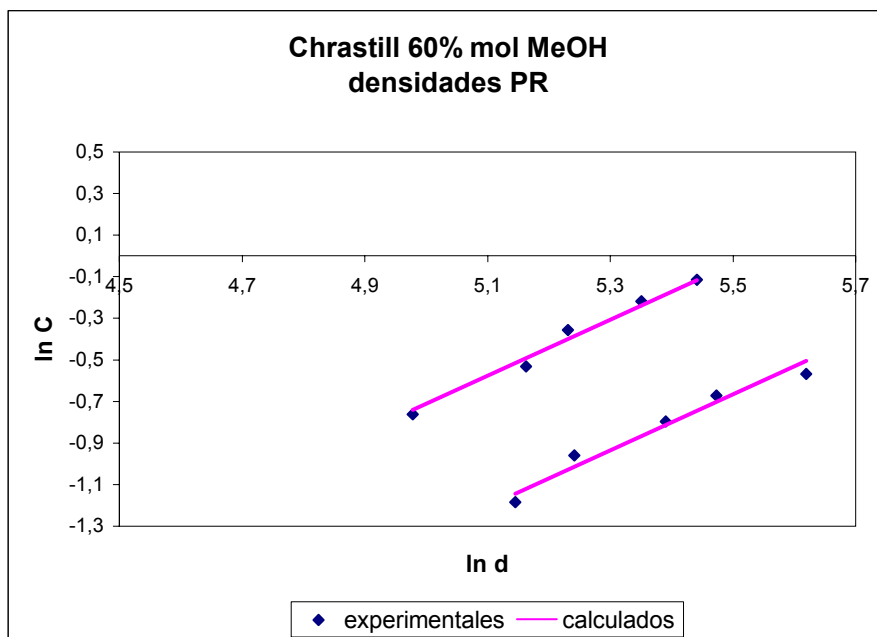


Figura 5.55. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 60% y densidades calculada por PR).

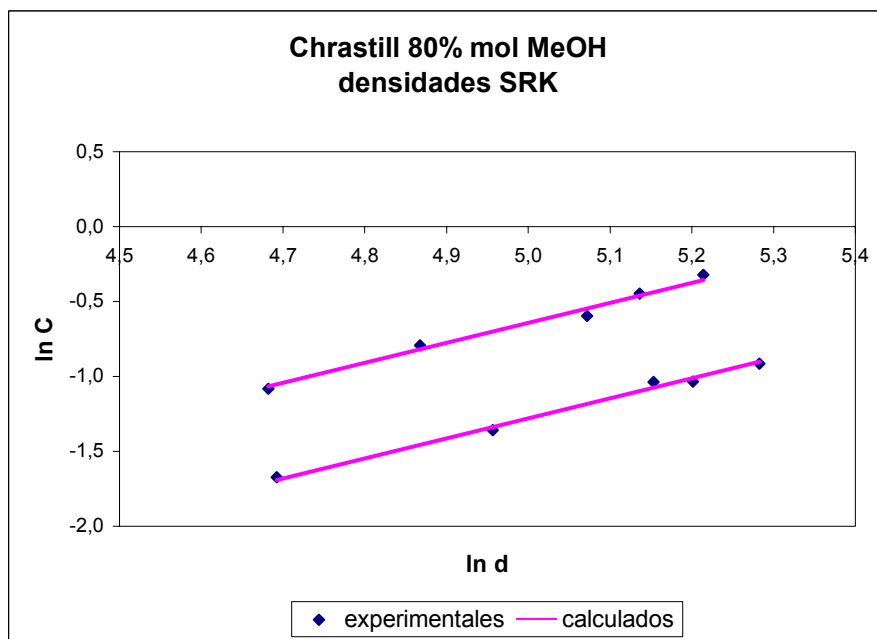


Figura 5.56. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 80% y densidades calculada por SRK).

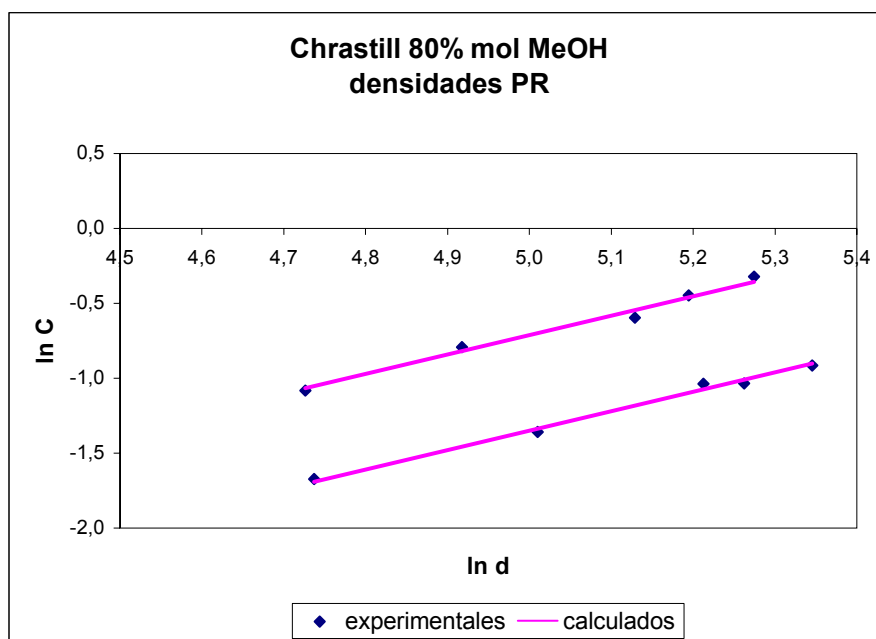


Figura 5.57. Comparación de los valores de solubilidad calculados y los experimentales (mezclas al 80% y densidades calculada por PR).

El parámetro de solvatación k , tiene un valor de 0,9 y de 1,0 para las mezclas al 20 y 40% en moles de metanol respectivamente; mientras que para el tolueno $k = 1,2$ y para el metanol $k = 1,5$. En el caso de las mezclas al 60 y 80% en moles de metanol los valores de k son de aproximadamente 1,4 y 1,3 respectivamente, valores que son intermedios entre los del tolueno y los del metanol.

El hecho de que el parámetro de solvatación sea menor para las mezclas al 20 y 40%, parece indicar algún tipo de interacción entre el tolueno y metanol, de forma que esa interacción produciría una agregación de moléculas, una especie de azeótropo, por lo que se modificaría la interacción entre el solvente y el soluto.

En cuanto a los parámetros a' y b' de la ecuación de Chrastil, y teniendo en cuenta su definición, se puede calcular la constante q (ec. 3.109) y la

variación de entalpía del proceso (ΔH) (ec. 3.108). Los valores de q calculados para los diferentes disolventes se muestran en la tabla 5.71.

Tabla 5.71. Valor de la constante de integración según el modelo de Chrastil (metanol).

Disolvente	q	Disolvente	q
Tolueno	10,2		
Mezclas 20% (SRK)	14,0	Mezclas 20% (PR)	14,0
Mezclas 40% (SRK)	13,9	Mezclas 40% (PR)	13,8
Mezclas 60% (SRK)	11,4	Mezclas 60% (PR)	11,4
Mezclas 80% (SRK)	11,5	Mezclas 80% (PR)	11,5
Metanol	6,6		

La variación de entalpía del proceso de extracción del bitumen con los diferentes disolventes utilizados a las temperaturas de 603 y 623K se muestra en la tabla 5.72.

Tabla 5.72. variación de entalpía calculada a partir de la Ec. de Chrastil para las mezclas de disolventes utilizando las densidades calculadas por las ecuaciones de SRK y PR.

Disolvente	$\Delta H (*10^3)$ (kJ/mol)		Disolvente	$\Delta H (*10^3)$ (kJ/mol)	
	T=603K	T=623K		T=603K	T=623K
Tolueno	56,6	58,5			
20% (SRK)	64,7	66,8	20% (PR)	64,7	66,8
40% (SRK)	64,9	67,1	40% (PR)	64,9	67,1
60% (SRK)	59,2	61,2	60% (PR)	59,2	61,2
80% (SRK)	60,1	62,1	80% (PR)	60,1	62,1
Metanol	48,2	49,8			

A partir de los resultados obtenidos en el cálculo de q y de la variación de entalpía (tablas 5.71 y 5.72) se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- La variación de entalpía ΔH del proceso es mayor cuando se trabaja con las mezclas que en el caso de utilizar los disolventes puros. Los valores más elevados se dan para las mezclas al 20 y al 40% en moles de metanol.

El hecho de que la variación de entalpía sea mayor para el caso de las mezclas al 20 y 40% parece ratificar la hipótesis, dada anteriormente, de que haya una cierta agregación molecular entre el tolueno y el metanol para esa composición, en las condiciones de operación; de manera que habría que aportar más energía al sistema para extraer y separar las moléculas de bitumen (aumentaría la entalpía de vaporización), al haber interacción molecular con el disolvente.

- El parámetro a' , como ya se ha indicado, está relacionado con el calor de solvatación y vaporización del soluto, de forma que un valor alto de ΔH se asocia con una mayor influencia de la temperatura. Considerando esto, se observaría como para mezclas metanol-tolueno al 20 y 40% en moles de metanol la temperatura tiene un efecto considerable, mientras que la menor influencia sería para el caso del bitumen extraído con metanol.

Los resultados experimentales de la extracción coinciden con este hecho, figuras 5.19, 5.20, 5.58 a 5.61. Cuantitativamente comparando la extracción a 603 y 623K, es decir, con un incremento de 20K en la temperatura se observa un aumento de la cantidad extraída del 71% cuando se trabaja con metanol, y del 93 y 83% cuando se trabaja con

mezclas metanol-tolueno al 20 y 40% en moles de metanol, respectivamente.

El parámetro que relaciona la variación de entalpía con la temperatura es el calor específico a presión constante definido como:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5.13)$$

El calor específico a presión constante presenta un valor máximo en las proximidades del punto crítico y va disminuyendo a medida que la temperatura aumenta (figura 5.62), lo que haría suponer, que las mezclas al 20 y al 40% en moles de metanol tendrían una temperatura crítica más alta que las de los disolventes puros o la de las mezclas al 60 ú 80%. Esto significaría que las condiciones de operación del presente trabajo estén próximas a las condiciones críticas de los disolventes al 20 y 40%.

- El parámetro b' se asocia con el peso molecular del soluto y con su punto de ebullición; en el presente estudio se aprecia una mayor variación de este parámetro, desde valores de 7, hasta aproximadamente 16; lo cual concuerda con el hecho de que el bitumen extraído con los diferentes disolventes utilizados tiene distinta composición, y por lo tanto distinto peso molecular.

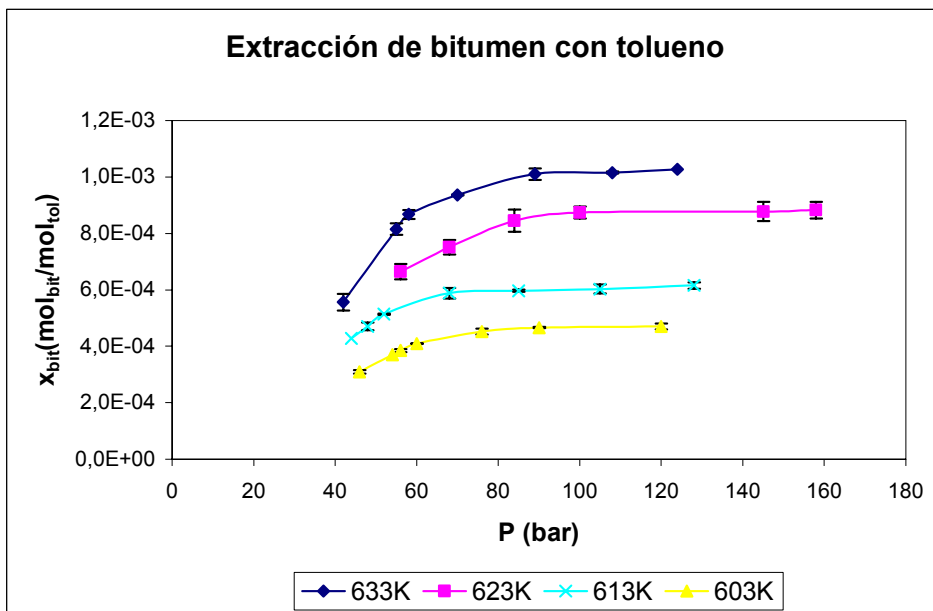


Figura 5.19. Extracción de bitumen con tolueno a diferentes temperaturas.

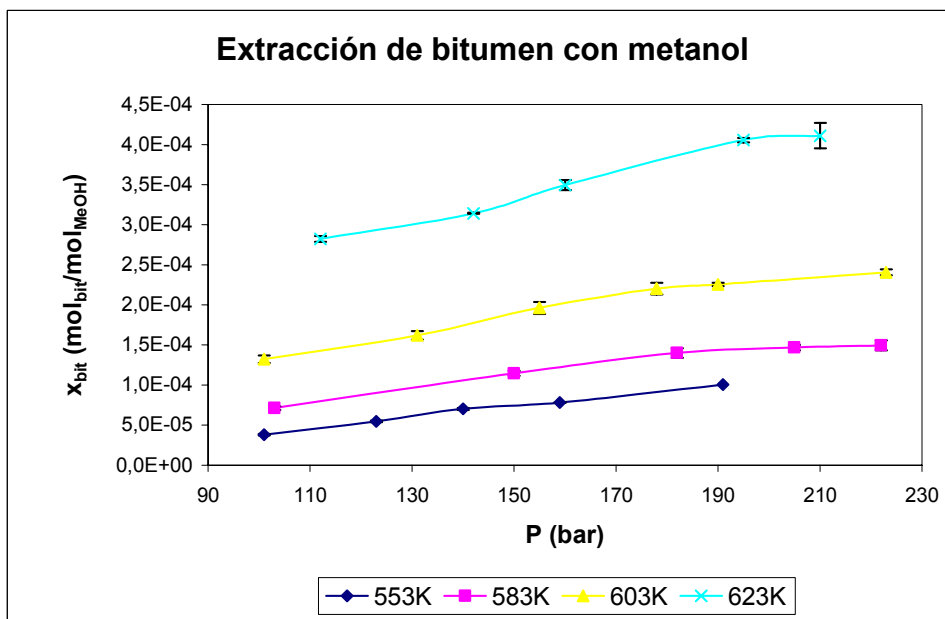


Figura 5.20. Extracción de bitumen con metanol a diferentes temperaturas.

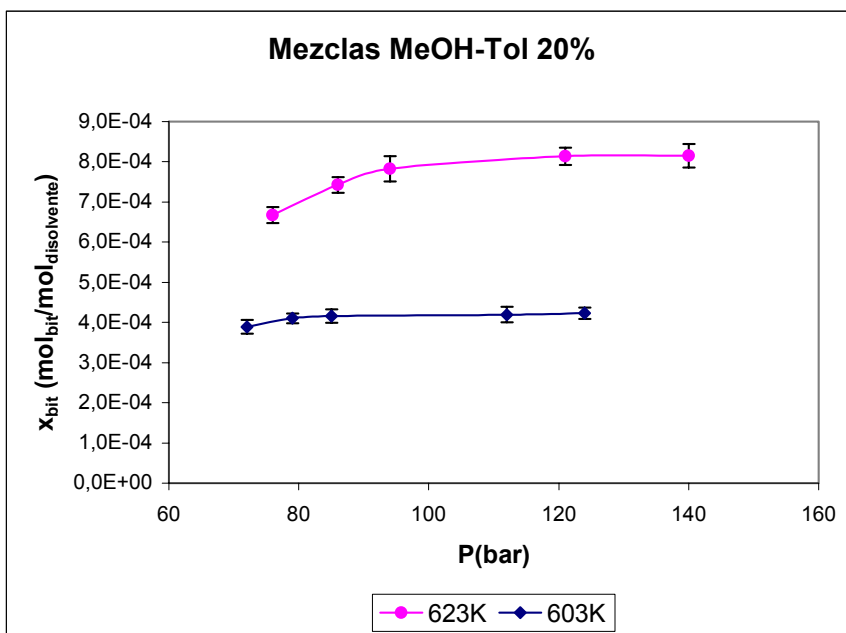


Figura 5.58. Extracción con mezclas al 20% en moles de metanol a diferentes temperaturas.

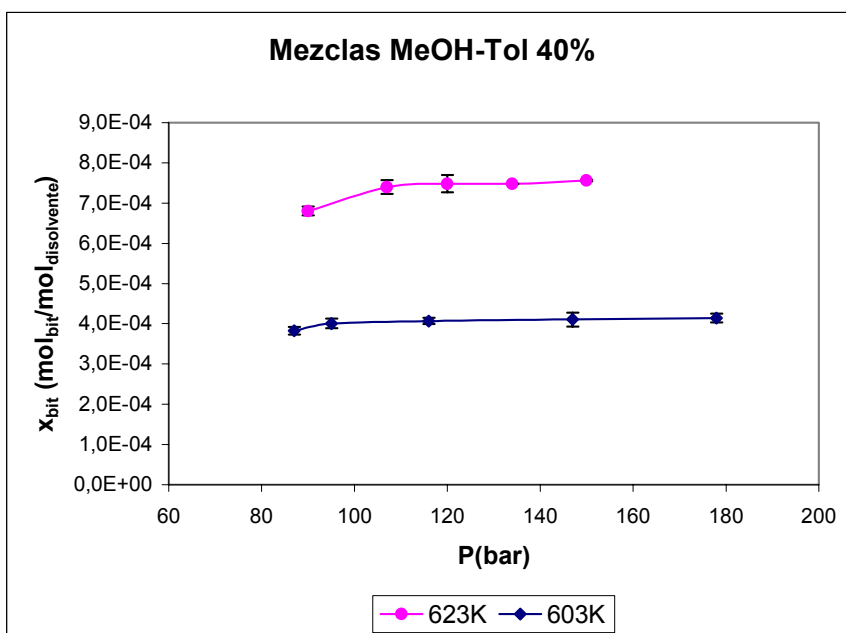


Figura 5.59. Extracción con mezclas al 40% en moles de metanol a diferentes temperaturas.

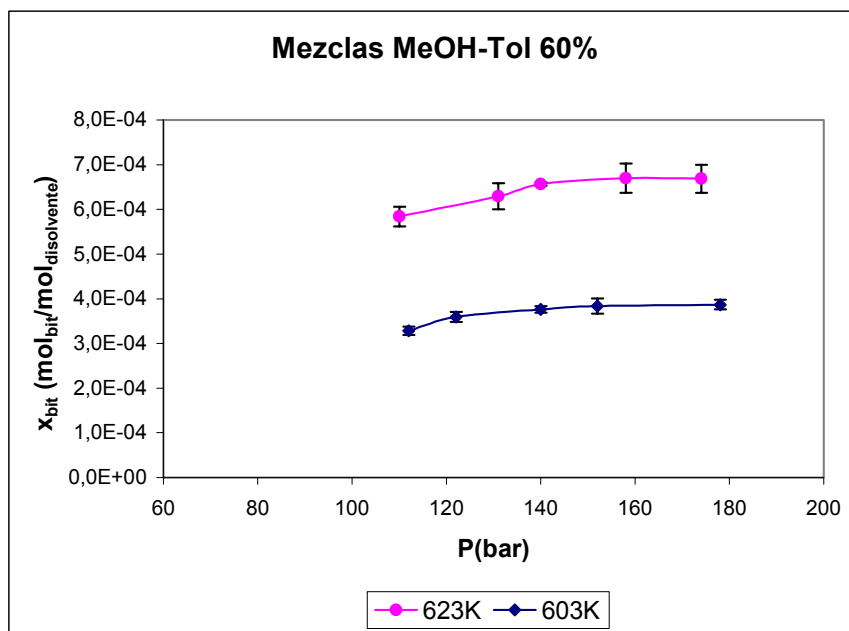


Figura 5.60. Extracción con mezcla al 60% en moles de metanol a diferentes temperaturas.

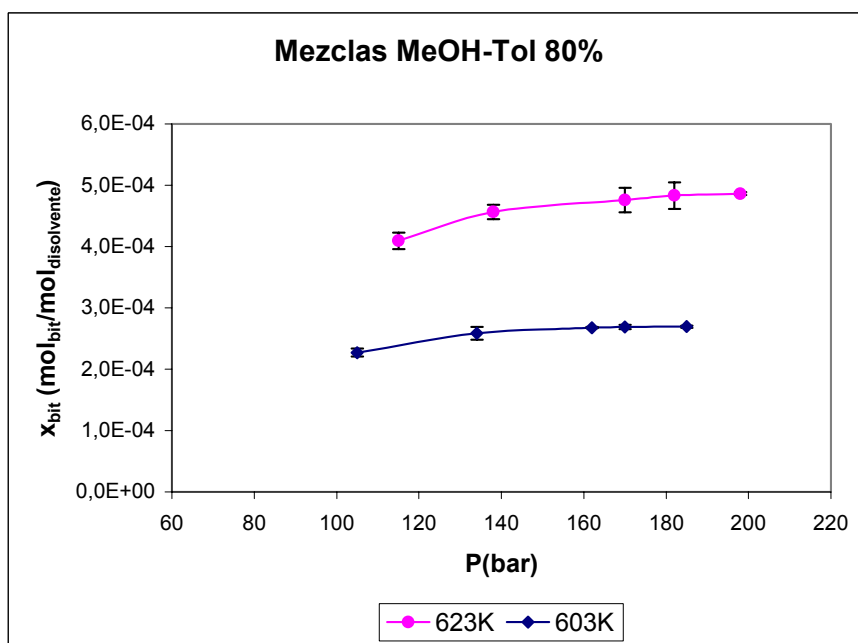


Figura 5.61. Extracción con mezcla al 80% en moles de metanol a diferentes temperaturas.

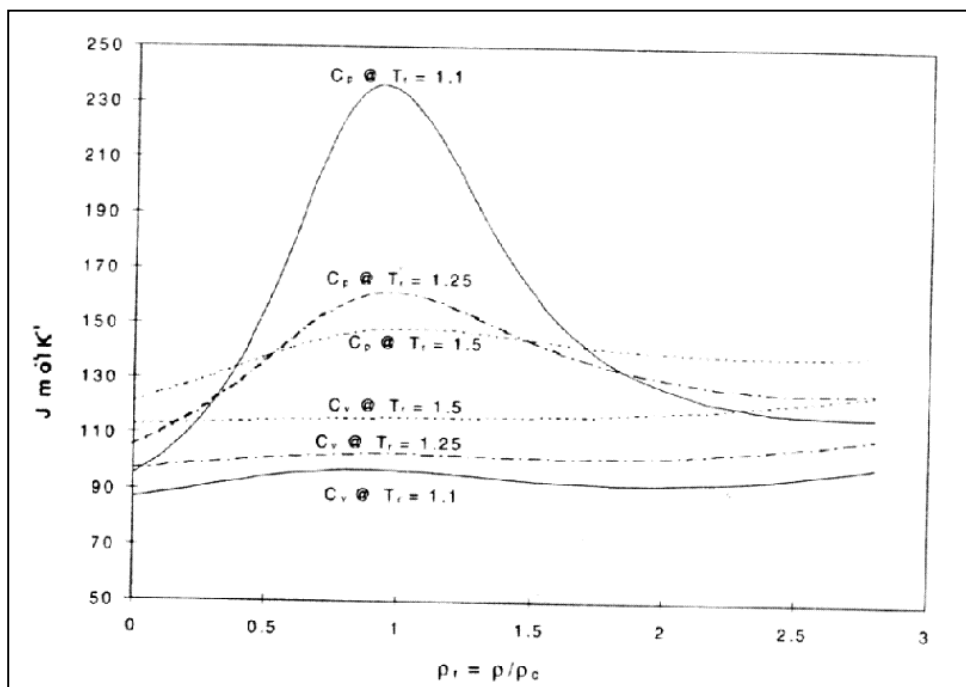


Figura 5.62. Variación de C_v y C_p frente a la densidad reducida a temperatura constante del propano (Poling, 2001).

5.8. ESTUDIO DE SOLUBILIDAD: MEDIANTE EOS Y REGLAS DE MEZCLAS

Como se mencionó anteriormente, el modelo de solubilidad de Chrastil sirve para correlacionar, más que para predecir el equilibrio; por lo que a continuación se procederá al estudio de la solubilidad utilizando ecuaciones de estado y reglas de mezclas y se compararán los resultados con los obtenidos experimentalmente.

En el presente trabajo se han empleado las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y la de Peng-Robinson (PR) ya que son las más utilizadas en la industria, dado que se obtienen buenos resultados y son relativamente sencillas de manejar. En cuanto a la regla de mezclas se trabajó con la de Huron-Vidal, la cual está basada en los modelos de energía libre en exceso a presión infinita que son los más utilizados cuando se trabaja con mezclas multicomponentes.

Como se vio anteriormente en el fundamento teórico (capítulo 3.5.1.), la solubilidad de un sólido en un fluido supercrítico puede calcularse a partir de la condición de equilibrio; es decir, en un sistema de dos componentes, donde el componente 1 es el solvente supercrítico y el componente 2 es el soluto; como es sabido, la condición de equilibrio es que la fugacidad del sólido ha de ser igual tanto en la fase sólida como en la fase gaseosa.

Esta condición se expresa por la siguiente ecuación:

$$f_2^s = f_2^V \quad (3.93)$$

La fugacidad en la fase supercrítica se define como:

$$f_2^V = \varphi_2^V \cdot y_2 \cdot P \quad (3.94)$$

donde P es la presión total del sistema, φ_2^V es el coeficiente de fugacidad del sólido en la fase gas, e y_2 es la solubilidad (en fracción molar) del soluto en el fluido supercrítico.

Se considera, como ya se indicó anteriormente y para simplificar los cálculos que la fase sólida es pura (no hay gas disuelto), y por tanto, se obtiene la siguiente expresión para la fugacidad del sólido:

$$f_2^S = P_2^{sub} \cdot \varphi_2^{sub} \cdot \exp\left(\int_{P_2^{sub}}^P \frac{v_2^S}{R \cdot T} dP\right) \quad (3.95)$$

siendo P_2^{sub} la presión de sublimación del sólido puro, φ_2^{sub} el coeficiente de fugacidad del sólido puro a la presión de sublimación.

Dado que las presiones son elevadas, es necesario corregir la fugacidad del sólido con el factor de Poynting, que tiene en cuenta el efecto de la presión y viene dado por el término $\left(\exp\left(\int_{P_2^{sub}}^P \frac{v_2^S}{R \cdot T} dP\right)\right)$, donde v_2^S es el volumen molar del sólido como ya se indicó en el fundamento teórico (capítulo 3.5.1)

A partir de la ecuación 3.93 se despejará el término de solubilidad y_2 que vendrá definida por:

$$y_2 = \left(\frac{P_2^{sub}}{P}\right) \cdot \left(\frac{\varphi_2^{sub}}{\varphi_2}\right) \cdot \exp\left(\int_{P_2^{sub}}^P \frac{v_2^S}{R \cdot T} dP\right) \quad (3.96)$$

Se consideran, para el sistema de estudio y para simplificar los cálculos, las siguientes hipótesis:

1. φ_2^{sub} , refleja la no-idealidad del vapor saturado puro. Dado que la cantidad extraída es muy pequeña puede suponerse que el gas se comporta como ideal, y por tanto pueden despreciarse las interacciones del soluto en la fase gaseosa, de manera que $\varphi_2^{\text{sub}} \approx 1$.
2. El volumen molar del sólido puede considerarse constante respecto a la presión.
3. Dado que cuando se trabaja en condiciones supercríticas la presión de trabajo es mucho mayor que la presión de sublimación del sólido ($P_2^{\text{sub}} \ll P$), al resolver la integral del factor de Poynting, se puede suponer que $P - P_2^{\text{sub}} = P$

Aplicando las hipótesis mencionadas anteriormente, la ecuación 3.96 quedaría como:

$$y_2 = \frac{P_2^{\text{sub}}}{P} \frac{\exp(v_2^{\text{s}}P/RT)}{\varphi_2^{\text{V}}} \quad (3.98)$$

tomando logaritmos, se obtiene:

$$\ln y_2 = \ln P_2^{\text{sub}} - \ln \varphi_2^{\text{V}} + \frac{v_2^{\text{s}}P}{RT} - \ln P \quad (5.14)$$

Esta ecuación contiene tres incógnitas: el volumen molar del sólido, v_2^{s} ; la presión de sublimación, P_2^{sub} ; y el coeficiente de fugacidad del sólido en la fase gaseosa, φ_2^{V} .

El modelo propuesto por Soave (Soave, 2000) aplica la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong junto con la regla de mezclas de Huron-Vidal para resolver esta ecuación, como se verá a continuación.

5.8.1. MODELO DE SOAVE

Como se ha indicado, el modelo utilizado para describir la fase gas fue la ecuación cúbica de Soave-Redlich-Kwong:

$$P = \frac{R \cdot T}{(V - b)} - \frac{a(T)}{V \cdot (V + b)} \quad (3.33)$$

donde P es la presión (atm), T es la temperatura (K), V es el volumen molar (L/mol), b es el covolumen (L/mol) y $a(T)$ es el término que representa las fuerzas de atracción ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$).

El volumen molar del sólido y el coeficiente de fugacidad pueden ser calculados aplicando esta ecuación.

5.8.1.1. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN MOLAR DEL SÓLIDO, v_2^s

El volumen molar del sólido puede considerarse, sin mucho error, igual al co-volumen b calculado según las ecuaciones de estado. En el modelo propuesto, se utiliza la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) estudiada anteriormente, de manera que b se define como:

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (3.34)$$

siendo R la constante de los gases y T_c y P_c la temperatura y presión crítica del sólido, respectivamente.

Dado que el bitumen es una mezcla compleja formada por hidrocarburos de diferentes tamaños y naturaleza; se considera al mismo como la mezcla de los compuestos extraídos que fueron identificados por análisis gases–masas. De forma que se calcula el co-volumen b de cada uno de los compuestos extraídos, y aplicando la regla de mezclas de van der Waals (Ec. 3.57), se puede calcular el parámetro b del bitumen, o lo que es lo mismo el volumen molar del sólido:

$$b_m = \sum_i x_i b_i = v_2^s \quad (3.57)$$

En el anexo B se presentan las propiedades físico-químicas de cada uno de los componentes que constituyen el bitumen; calculadas utilizando el programa de ordenador CHEMCAD[®], el cual maneja métodos de contribución de grupos (modelo UNIFAC). Dentro de éstas propiedades se encuentran las presiones y temperaturas críticas, a partir de las cuales se calcularían los parámetros $a(T)$ y b para cada componente según la ecuación de SRK (Ec. 3.34 y 3.35, respectivamente). Los valores de b y de $a(T)$ a las diferentes temperaturas de operación y para el bitumen obtenido con cada uno de los disolventes utilizados se presentan en las tablas 5.73 a 5.78.

Entre los compuestos considerados no se incluyen los ésteres que se encuentran en mayor o menor medida en el bitumen extraído cuando se utiliza metanol como disolvente, ya sea puro o en mezclas; esto es debido a que se supone que el compuesto extraído es el ácido que reacciona con el metanol para dar el éster correspondiente, puesto que los ésteres no aparecen cuando el fluido supercrítico es el tolueno.

Tabla 5.73. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con tolueno.

Compuesto	b	$a(603\text{K})$	$a(613\text{K})$	$a(623\text{K})$	$a(633\text{K})$
Benzaldehido	0,1062	53,9	52,3	50,7	49,1
Bencenometanol	0,1057	64,2	61,4	58,3	55,0
1,1'-Bifenil, 4-metil-	0,2062	158,4	155,4	152,3	149,1
Benceno, 1,1'- (1,2etanodiilo)bis-	0,2054	154,2	151,1	147,8	144,4
Benceno, 1-metil-4- (fenilmetil)	0,2234	187,0	183,5	180,0	176,3
1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	0,2234	187,0	183,5	180,0	176,3

Tabla 5.74. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con metanol.

Compuesto	b	a(553K)	a(583K)	a(603K)	a(623K)
Benceno, etil-	0,1332	43,4	41,6	40,5	39,3
Benceno, 1-4-dimetil-	0,1368	44,7	42,8	41,6	40,4
Ácido pentanoico, 4-oxo,	0,1439	57,0	53,7	51,6	49,5
Bencenometanol	0,1057	37,8	35,5	34,0	32,6
Ácido butanodioico	0,1216	69,2	64,9	62,2	59,6
Ácido pentanodioico	0,1419	80,1	75,2	72,1	69,2
Ácido butanodioico, metoxi	0,1758	94,7	89,1	85,5	82,0
Ácido hexanodioico	0,1628	81,7	77,8	75,2	72,8
Ácido heptanodioico	0,1821	105,2	98,6	94,3	90,2
Bencenoetanol, 3-metoxi-	0,1362	55,4	52,1	50,0	48,0
Ácido octanodioico	1,2038	122,4	114,4	109,3	104,4
1,4-Ácido bencenodicarboxílico	0,2002	223,7	213,4	206,8	200,4
Ácido nonanodioico	0,2251	137,2	128,1	122,3	116,7
1,3-Ácido bencenodicarboxílico, 4-metil	0,2254	150,7	142,5	137,2	132,1
1-Hexadeceno	0,3466	143,5	135,0	129,6	124,4
Tetradecano, 5-metil	0,3215	123,7	116,8	112,3	108,1
Ácido decanodioico	0,2464	153,4	143,1	136,6	130,3
1-Octadeceno	0,3966	180,7	169,9	163,0	156,4
1,2,4-Ácido bencenotricarboxílico	0,2612	222,7	210,0	202,0	194,2
Tricosano	0,5544	310,2	290,4	277,9	265,9

Tabla 5.75. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 20% en moles de metanol.

Compuesto	b	$a(603\text{K})$	$a(613\text{K})$
Benzaldehido	0,1062	33,8	32,9
Benceno, (metoximetil)-	0,1384	42,7	41,4
Bencenometanol	0,1057	34,0	32,6
Ac. Benzoico	0,1194	47,3	45,7
[1,1'-Bifenil], 2,3' ac. dicarboxilico	0,2254	137,3	132,2
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	0,2054	83,3	80,8
1,1'-Bifenil, 2,3'-dimetil-	0,2234	98,3	95,4
Benceno, 1-metil-2-[(3-(fenilmetil)metil]-	0,2234	98,3	95,4
Benceno, 1,1'-metilenebis[4-metil]-	0,2637	125,9	122,2

Tabla 5.76. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 40% en moles de metanol.

Compuesto	b	$a(603\text{K})$	$a(613\text{K})$
Benceno, etil-	0,1332	40,5	39,3
Benceno, 1,3-dimetil-	0,1368	41,6	40,4
Benzaldehido	0,1062	33,8	32,9
Benceno, (metoximetil)-	0,1384	42,7	41,4
Bencenometanol	0,1057	34,0	32,6
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	0,2054	83,3	80,8
Benceno, 1-metil-4-(fenilmetil)-	0,2234	98,3	95,4
1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	0,2234	98,3	95,
Benceno, 1-metil-2-[(4-(fenilmetil)metil]-	0,2234	98,3	95,4

Tabla 5.77. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 60% en moles de metanol.

Compuesto	b	$a(603\text{K})$	$a(613\text{K})$
Benceno, (metoximetil)-	0,1384	42,7	41,4
Fenol, 2-metil-	0,0990	32,6	31,5
Fenol, 2,4,6-trimetil-	0,1376	50,9	49,1
Tetradecano	0,3035	102,2	98,1
Benceno, hexametil-	0,2216	86,7	84,0
1,1'-Bifenil, 2,3'-dimetil-	0,2234	98,3	95,4
1,2 – Acido benceno dicarboxilico	0,2002	106,9	100,5
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	0,2054	83,3	80,8
Benceno, 1-metil- 2-(fenilmetil)-	0,2234	98,3	95,4
1,1'-Bifenil, 3,3'-dimetil-	0,2234	98,3	95,4
Benceno, 1-metil-2-[(3-(fenilmetil)metil]-	0,2234	98,3	95,4
Benceno, 1,1'-metilenebis[4-metil]-	0,2637	125,9	122,2

Tabla 5.78. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por SRK para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 80% en moles de metanol.

Compuesto	b	$a(603\text{K})$	$a(613\text{K})$
Benceno, etil-	0,1332	40,5	39,3
Bencenometanol	0,1057	34,0	32,6
Fenol, 2-metil-	0,0990	32,6	31,5
Tetradecano	0,3035	102,2	98,1
1,4- Ac. Bencenodicarboxilico	0,2002	206,9	200,5
Pentadecano	0,3305	117,5	112,8
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	0,2054	83,3	80,8
Benceno, 1-metil- 2-(fenilmetil)-	0,2234	98,3	95,4
Hexadecano	0,3127	83,5	79,5
Benceno, 1-metil-2-[(3-(fenilmetil)metil]-	0,2234	98,3	95,4
Benceno, 1,1'-metilenebis[4-metil]-	0,2637	125,9	122,2

En la tabla 5.79 se muestra el volumen molar del sólido obtenido para cada uno de los solventes utilizados (Ec. 3.57); puede observarse como el volumen del sólido varía entre 0,185 L/mol, para el bitumen extraído con mezclas de tolueno-metanol al 40% en moles de metanol; hasta 0,257 L/mol para el bitumen extraído con metanol. Esto es debido a que con metanol se extrae mayor proporción de compuestos de alto peso molecular (como tricosano u octadeceno), mientras que con mezclas al 40% en moles de metanol se observa una mayor proporción de hidrocarburos ligeros (como benceno, 1,3- dimetil-; o benceno, (metoximetil)-). Este hecho también se pone de manifiesto al comparar el peso molecular medio del bitumen extraído con los distintos disolventes (tabla 5.11), siendo de 157 g/mol cuando el disolvente contiene un 40% en moles de metanol, y de 202 g/mol cuando el disolvente utilizado es el metanol.

Tabla 5.79. Volumen del sólido (bitumen) en función del disolvente utilizado en la extracción (calculado por SRK).

Disolvente	v_2^s (L/mol)
Tolueno	0,2025
Metanol	0,2574
20% moles metanol	0,1998
40% moles metanol	0,1851
60% moles metanol	0,2190
80% moles metanol	0,2096

Tabla 5.11. Pesos moleculares del bitumen extraído con los diferentes solventes.

	Tolueno	Metanol	20% mol	40% mol	60% mol	80% mol
Peso molecular (g/mol)	176	202	177	157	183	181

5.8.1.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD DEL SÓLIDO EN LA FASE VAPOR, ϕ_2^V

Previamente al desarrollo del modelo para la determinación del coeficiente de fugacidad del sólido en la fase gaseosa, es necesario definir las siguientes ecuaciones adimensionales:

$$A_i = \frac{a_i P}{R^2 T^2} \quad (5.15)$$

$$B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (5.16)$$

donde a_i y b_i son los parámetros de la ecuación de estado SRK tanto para el disolvente (subíndice 1), soluto (subíndice 2) como para la mezcla (subíndice m). Mientras que P y T son respectivamente la presión y temperatura de operación.

Cuando se trabaja en condiciones supercríticas, lo que se obtiene realmente es una mezcla soluto–disolvente cuyos parámetros de la ecuación de estado han de determinarse por la regla de mezclas de Huron-Vidal:

$$a_m = b_m \left[\sum_{i=1}^n y_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g_\infty^E(T, y_i)}{(-\ln 2)} \right] \quad (3.71)$$

donde la energía libre de Gibbs en exceso a presión infinita, $g_\infty^E(T, y_i)$, se puede determinar a partir del método UNIFAC de contribución de grupos como se explicó anteriormente en el cálculo de las densidades de las mezclas de disolventes (capítulo 5.7.2.).

$g_\infty^E(T, y_i)$ se relaciona con el coeficiente de actividad a dilución infinita (γ^∞) según la siguiente ecuación:

$$g_{\infty}^E = RT \sum_i y_i \ln \gamma_i^{\infty} \quad (3.65)$$

Teniendo en cuenta la ecuación 3.65 y considerando las ecuaciones adimensionales de A_i y B_i (5.15 y 5.16), la regla de mezclas de Huron-Vidal se puede expresar como:

$$\frac{A_m}{B_m} = \sum_i y_i \left(\frac{A_i}{B_i} - \frac{\ln \gamma_i^{\infty}}{\ln 2} \right) = \sum_i y_i C_i \quad (5.17)$$

Dado que la concentración de soluto en el gas supercrítico suele ser muy baja, los parámetros de mezcla para el sistema soluto-disolvente se calculan mediante combinación lineal, es decir:

$$\frac{A_m}{B_m} = (1 - y_2) \frac{A_1}{B_1} + y_2 C_2 \quad (5.18)$$

donde C_2 es un parámetro relacionado con la interacción entre las moléculas de soluto, definido por la siguiente expresión:

$$C_2 \equiv \frac{A_2}{B_2} - \frac{\ln \gamma_2^{\infty}}{\ln 2} \quad (5.19)$$

siendo γ_2^{∞} el coeficiente de actividad del soluto a dilución infinita.

Esta definición de C_2 implica despreciar la dependencia del coeficiente de actividad con la composición, lo cual es aceptable para concentraciones bajas del soluto en el gas. Aparentemente tampoco parece que se cometa mucho error a concentraciones elevadas del soluto en el gas supercrítico (Coutsikos, 1997).

Con las suposiciones iniciales y la regla de mezclas de Huron-Vidal, el coeficiente de fugacidad del sólido en la fase gaseosa vendrá expresado como (Soave, 2000):

$$\ln \varphi_2^V = \frac{B_2}{B_m} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) - C_2 \ln \left(1 + \frac{B_m}{Z_m} \right) \quad (5.20)$$

donde Z_m es el factor de compresibilidad de la mezcla soluto–disolvente que se estimará resolviendo la siguiente ecuación cúbica:

$$Z_m^3 - Z_m^2 + Z_m B_m \left(\frac{A_m}{B_m} - 1 - B_m \right) - A_m B_m = 0 \quad (5.21)$$

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriormente expuestas, el modelo contendría únicamente dos parámetros ajustables, la presión de sublimación del sólido, P_2^{sub} , y C_2 . Estos parámetros deben ser determinados a partir de los datos experimentales a temperatura constante, dado que tanto la presión de sublimación como el parámetro C_2 varían con la temperatura.

Una vez realizado el desarrollo teórico del modelo de Soave, se presentará el procedimiento de cálculo utilizado para estimar la concentración del soluto en el gas.

5.8.1.3. ALGORITMO DE CÁLCULO

Para cada presión y temperatura de operación se calculan los siguientes datos:

1. Parámetros del disolvente $C_1 = A_1/B_1$. Ecuaciones (5.15) y (5.16).

$$A_1 = \frac{a_1 P}{R^2 T^2} = 0.4278 \alpha_1 \frac{P_{r1}}{T_{r1}^2} \quad (5.22)$$

$$B_1 = \frac{b_1 P}{RT} = 0.08664 \frac{P_{r1}}{T_{r1}} \quad (5.23)$$

$$\alpha_1(T_{r1}) = \left[1 + m_1 (1 - \sqrt{T_{r1}}) \right]^2 \quad (5.24)$$

$$m_1 = 0.480 + 1.57 \omega_1 - 0.176 \omega_1^2 \quad (5.25)$$

2. Conocidos del soluto v_2^s y B_2 se suponen P_2^{sub} y C_2 .

$$B_2 = v_2^s \frac{P}{RT} \quad (5.26)$$

De esta forma son calculados los parámetros del modelo. Conocidos estos, el procedimiento a seguir para la determinación de P_2^{sub} y C_2 es el siguiente:

- Se supone una solubilidad del sólido en el disolvente, o se toman los datos hallados experimentalmente de y_2 , como en el presente trabajo.
- Se calculan los parámetros de mezcla A_m/B_m (Eq. 5.18) y B_m .

$$\frac{A_m}{B_m} = y_1 \frac{A_1}{B_1} + y_2 C_2 \quad (5.15)$$

$$B_m = \sum_i y_i B_i \quad (5.27)$$

- Se resuelve la ecuación cúbica (5.21) para el estado gas y obtener Z_m (factor de compresibilidad).

$$Z_m^3 - Z_m^2 + Z_m B_m \left(\frac{A_m}{B_m} - 1 - B_m \right) - \frac{A_m}{B_m} B_m^2 = 0 \quad (5.21)$$

La solución de la ecuación cúbica tiene tres posibles valores, en el caso presente dos de estas soluciones son imaginarias, por lo que se utiliza la solución real para el cálculo del coeficiente de fugacidad.

- Se calcula el coeficiente de fugacidad.

$$\ln \phi_2^V = \frac{B_2}{B_m} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) - C_2 \ln \left(1 + \frac{B_m}{Z_m} \right) \quad (5.20)$$

- Se estima la concentración de soluto y_2 de la ecuación de equilibrio.

$$\ln y_2 = \ln P_2^{\text{sub}} - \ln \phi_2^V + \frac{v_2^s P}{RT} - \ln P \quad (5.14)$$

- Si ambas solubilidades coinciden, la experimental y la calculada, se daría por finalizado el procedimiento; en caso contrario se supondrían nuevos valores de P_2^{sub} y C_2 volviéndose a repetir todo el proceso de cálculo.

El algoritmo anteriormente descrito se esquematiza en la figura 5.63 en un diagrama de flujo.

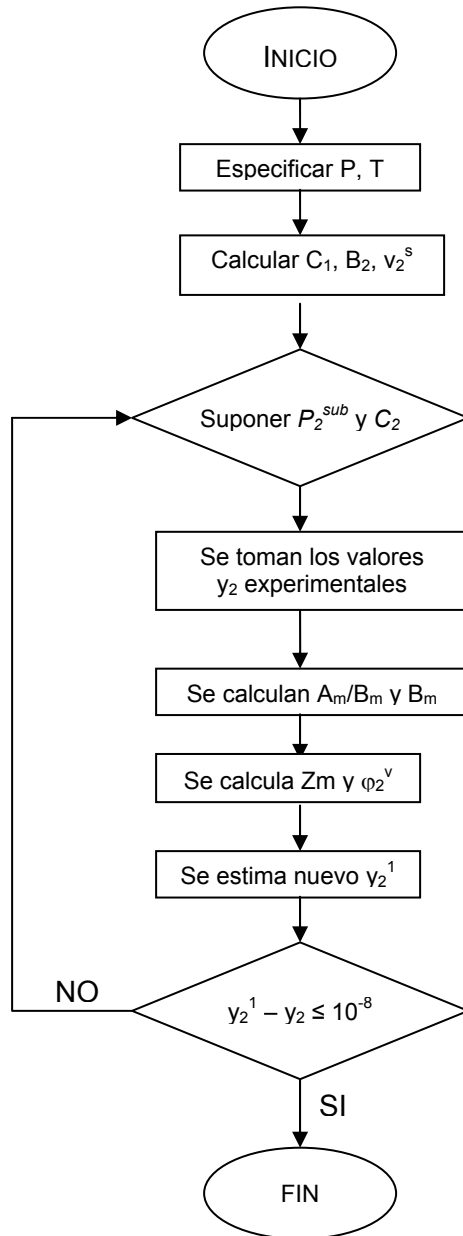


Figura 5.63. Diagrama de flujo del programa para calcular y_2 estimando P_2^{sub} y C_2 .

5.8.1.4. APLICACIÓN DEL MODELO DE SOAVE A LA EXTRACCIÓN DE BITUMEN

Desarrollado el algoritmo de cálculo, descrito anteriormente, se procedió a la determinación de P_2^{sub} y C_2 para diferentes disolventes y diferentes temperaturas con el fin de determinar la solubilidad de kerogeno.

Los valores de P_2^{sub} y C_2 están recogidos en la tabla 5.80, junto con el error (AARD) entre los datos experimentales de solubilidad y los obtenidos mediante el modelo de Soave.

En las figuras 5.64 a 5.69 se expone la solubilidad experimental del bitumen frente a la calculada utilizando los parámetros P_2^{sub} y C_2 dados en la tabla 5.80 para los diferentes disolventes supercríticos utilizados en el presente estudio.

Puede apreciarse como en todos los casos la curva teórica se ajusta con buena exactitud a los datos experimentales, lo cual era de esperar en vista al error asociado (AARD), el cual varía entre el 1 y el 4%. También se observa como las mayores desviaciones entre la curva teórica y los puntos experimentales se dan para presiones cercanas a la crítica del disolvente.

Por tanto, a partir de todo lo anterior, se puede concluir que el modelo dado por Soave, en el que se utiliza la ecuación de estado de SRK y la regla de mezclas de Huron-Vidal predice con buena exactitud el proceso de extracción del bitumen con los distintos solventes utilizados en condiciones supercríticas.

De acuerdo con todo lo anterior, la utilización de este modelo permitirá conocer la cantidad de bitumen que se extrae a condiciones distintas de las estudiadas, con el conocimiento tan solo de la presión de sublimación del soluto y el parámetro C_2 que relaciona la interacción entre las moléculas de los diferentes compuestos que constituyen el soluto.

Tabla 5.80. Parámetros del modelo de Soave.

Disolvente	T (K)	C ₂	P ₂ ^{sub} (*10 ⁻³) [atm]	AARD (%)
TOLUENO	633	6,35	7,62	1,8
	623	6,77	5,26	1,5
	613	6,56	3,99	3,8
	603	6,92	2,56	4,0
METANOL	623	6,18	0,507	1,5
	603	6,81	0,200	2,0
	583	7,62	0,078	3,6
	553	9,43	0,021	3,2
20% MOL Metanol	623	6,56	6,20	2,5
	603	5,61	4,18	1,3
40% MOL Metanol	623	6,02	7,74	1,4
	603	5,70	4,21	1,0
60% MOL Metanol	623	6,47	3,86	1,1
	603	6,49	1,80	1,9
80% MOL Metanol	623	6,43	2,75	1,2
	603	5,95	1,46	1,5

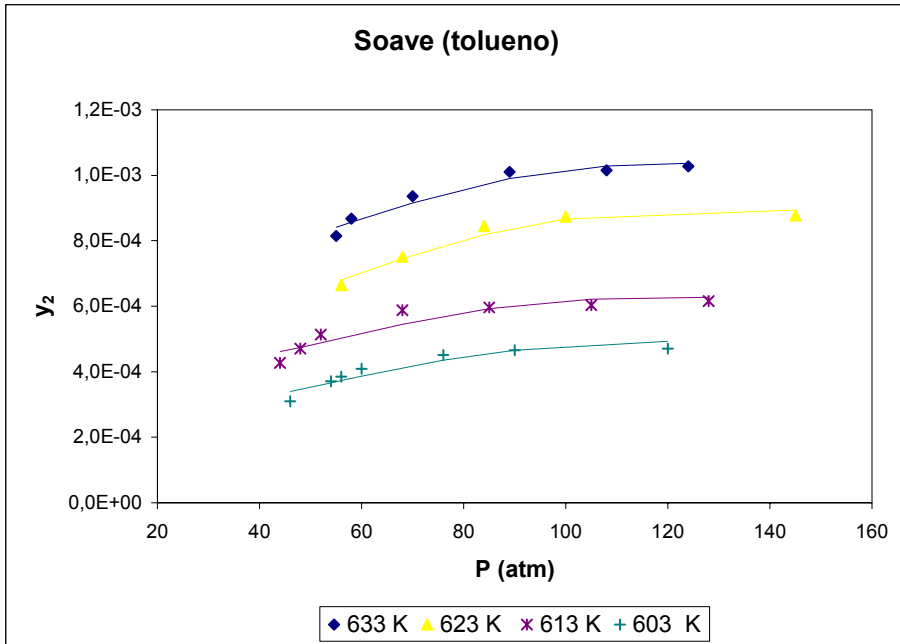


Figura 5.64. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (tolueno).

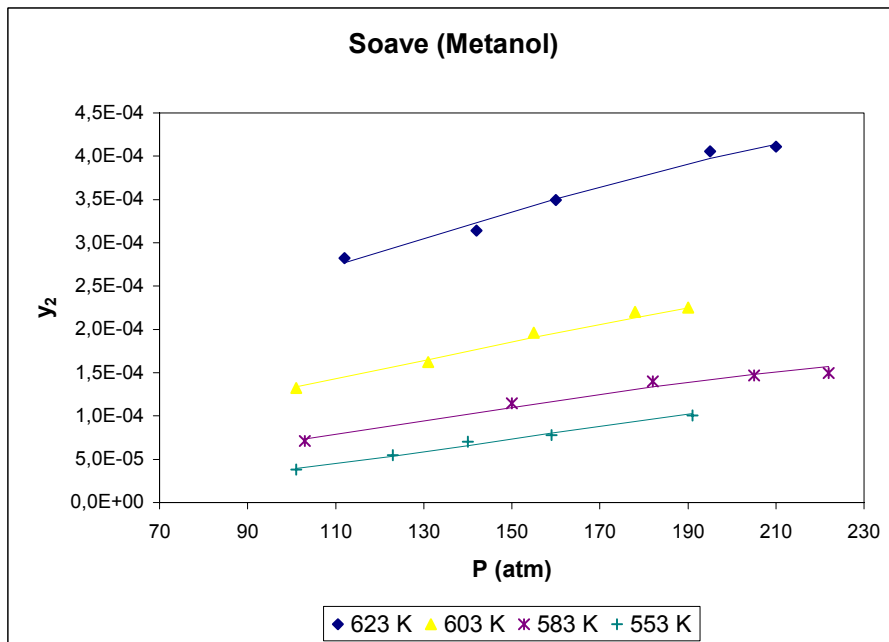


Figura 5.65. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (metanol).

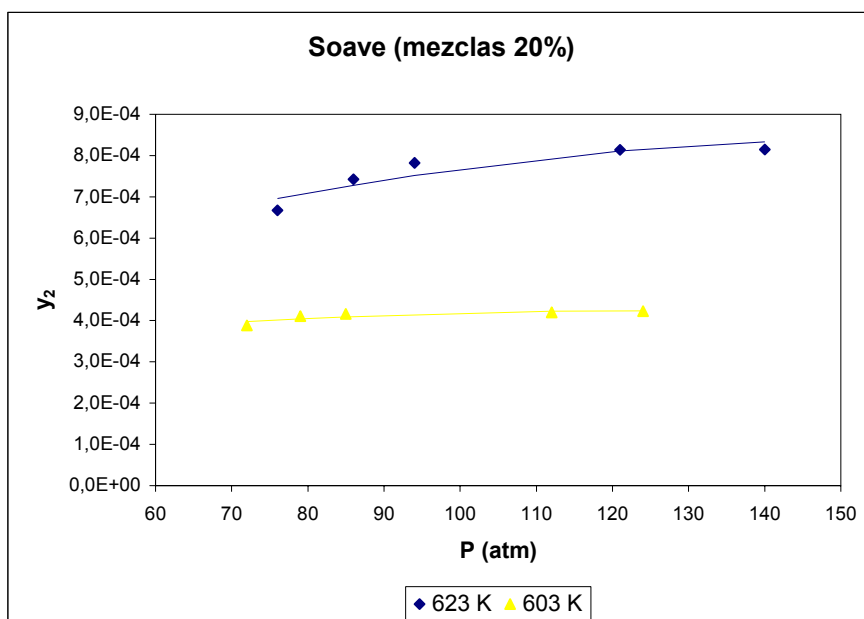


Figura 5.66. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (mezclas metanol –tolueno al 20% en moles de metanol).

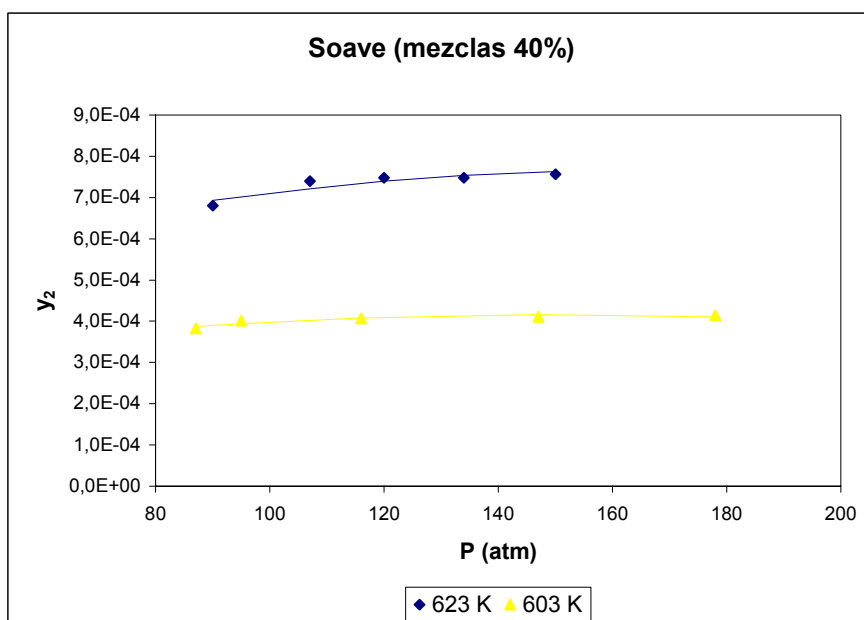


Figura 5.67. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (mezclas metanol –tolueno al 40% en moles de metanol).

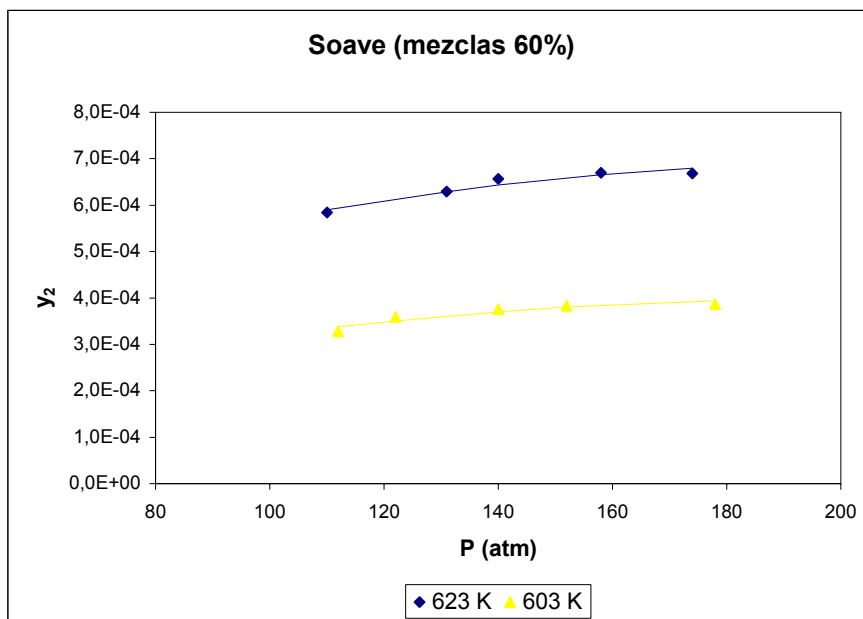


Figura 5.68. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (mezclas metanol –tolueno al 60% en moles de metanol).

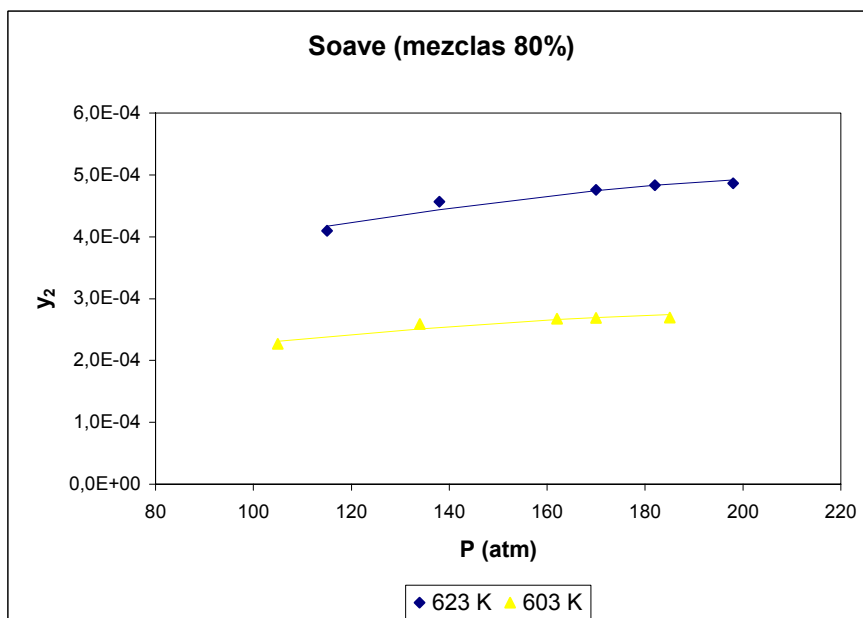


Figura 5.69. Comparación de la solubilidad experimental (puntos) y la calculada (líneas) mediante el modelo de Soave (mezclas metanol –tolueno al 80% en moles de metanol).

Sin embargo, hay que tener en cuenta que los parámetros P_2^{sub} y C_2 varían con la temperatura, por ello es necesario implementar la variación de los mismos con dicha variable. En cuanto a la presión de sublimación se puede suponer que cumple la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\ln P_2^{sub} = A - B/T \quad (5.28)$$

donde A y B son constantes características de cada sustancia y T es la temperatura en grados Kelvin.

En la figura 5.70. se representa la inversa de la temperatura frente a la presión de sublimación del bitumen extraído con tolueno y metanol según los datos mostrados en la tabla 5.80; apreciándose como estos valores se ajustan con aceptable precisión a una línea recta. Los parámetros A y B obtenidos por regresión lineal se muestran en la tabla 5.81, así como el coeficiente de regresión R^2 .

En la tabla 5.80 se observa como la variación del parámetro C_2 con la temperatura es pequeña, excepto para el caso cuando el metanol fue utilizado como disolvente. Esto puede ser debido a que dado que C_2 indica las interacciones entre las moléculas de soluto y, puesto que como se discutió anteriormente, el bitumen extraído con metanol está constituido por moléculas con un marcado carácter polar (debido a que es muy probable que el metanol reaccione con el bitumen), es lógico pensar que las interacciones debido a cargas eléctricas tendrán una mayor influencia con la temperatura que las interacciones debidas a otro tipo de fuerzas más débiles, como se justificará seguidamente.

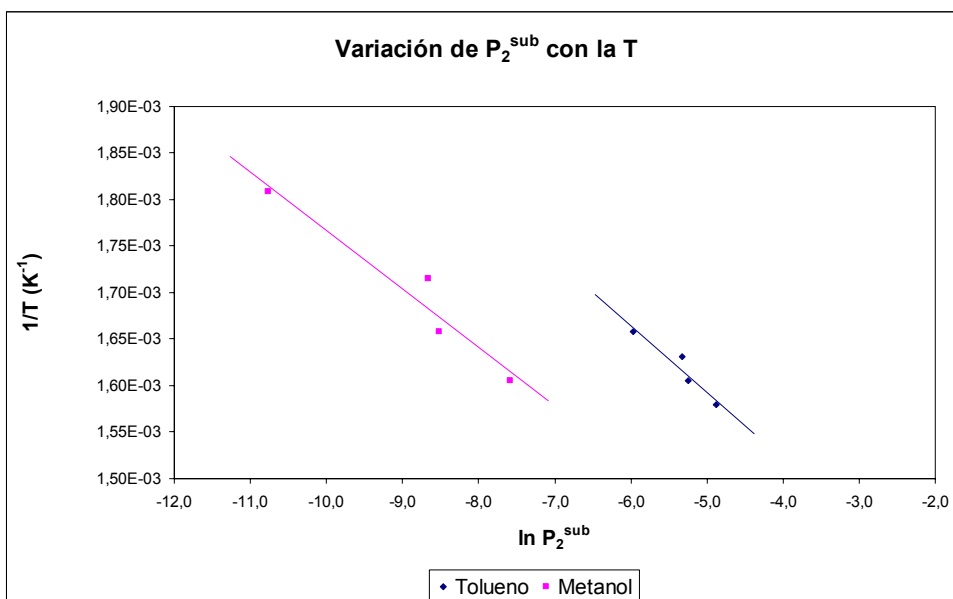


Figura 5.70. Variación de la presión de sublimación del bitumen extraído con tolueno y metanol con la temperatura (modelo de Soave).

Tabla 5.81. Parámetros de la ecuación de Clausius-Clapeyron para el tolueno y el metanol (modelo de Soave).

Disolvente	A ($\cdot 10^{-3}$)	Error de A ($\cdot 10^{-3}$)	B [K] ($\cdot 10^{-5}$)	Error de B ($\cdot 10^{-5}$)	R ²
Tolueno	1,24	0,08	7,1	1,5	0,9156
Metanol	1,14	0,10	6,3	1,2	0,9357

Considerando de manera breve el origen de las fuerzas intermoleculares, el concepto esencial es que *una molécula es una distribución de cargas*: una colección de núcleos cargados positivamente, rodeados por una nube de electrones cargados negativamente (Smith, 1997). Por tanto, las repulsiones intermoleculares son resultado del solapamiento de las nubes de electrones de las moléculas que interactúan entre sí, dando con ello origen a una repulsión coulombica. Si se acercan más, los núcleos cargados positivamente se “ven” unos a otros promoviendo mayor repulsión. La

atracción intermolecular es menos obvia, existiendo distintos mecanismos que contribuyen a su aparición. La energía potencial electrostática intermolecular para dos distribuciones rígidas de carga neutra puede aproximarse a la siguiente expresión:

$$U_{el} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{k_B T (4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (5.29)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K); μ_A y μ_B son los momentos de dipolo permanente de las distribuciones de carga asociados con las moléculas A y B respectivamente; T es la temperatura en Kelvin; ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío ($8,85419 \cdot 10^{-12}$ CV⁻¹ m⁻¹) y r es la separación del centro de masa de las dos distribuciones.

La permitividad es una constante física que describe cómo un campo eléctrico afecta y es afectado por un medio.

La ecuación 5.29 es el ejemplo más sencillo de un potencial electrostático directo para dos moléculas neutras, cuyas cargas estén compensadas. En este caso el momento dipolar aparece como una magnitud física importante.

Dado que el momento dipolar del metanol (1,7 debyes) es mayor que el del tolueno (0,4 debyes), y teniendo en cuenta que los productos que se extraen con el metanol presentan asimismo una mayor polaridad que los obtenidos con tolueno, parece lógico pensar que de acuerdo con la ecuación 5.29 y para una misma temperatura la energía potencial entre moléculas aumenta a medida que aumentan sus momentos dipolares, lo que estaría de acuerdo con el hecho de que las interacciones moleculares (medidas por C_2) del bitumen extraído con metanol tengan una mayor variación con la temperatura.

Por otro lado, en la tabla 5.80 puede observarse como para el caso en que se trabajó con tolueno y metanol como disolventes el parámetro C_2 disminuye a medida que aumenta la temperatura, lo cual también estaría de acuerdo con lo indicado en la ecuación 5.29, en la cual las fuerzas entre las moléculas son inversamente proporcionales a la temperatura del medio.

Cuando se trabajó con las mezclas de tolueno y metanol como disolvente, los valores obtenidos para C_2 varían de forma inversa; es decir, a medida que aumenta la temperatura C_2 también aumenta, exceptuando la mezcla al 60% en moles de metanol para la cual la variación de este parámetro no es significativa. Esto no parece muy lógico, sin embargo hay que tener en cuenta que el bitumen es una mezcla compleja de hidrocarburos cuyas temperaturas críticas son superiores a 623K (Anexo B), lo que indica que en ningún caso el sistema está por encima de las condiciones críticas del bitumen y que sería muy difícil analizar las interacciones que se producen entre las moléculas del soluto.

Por otro lado, hay que tener en cuenta el error que se comete en el cálculo de los parámetros de las mezclas de disolvente a y b de la ecuación de SRK (tabla 5.45), los cuales fueron calculados como se vio anteriormente en el capítulo 5.7.2.; la incertidumbre en el cálculo de estos parámetros conllevaría a un error en el cálculo de C_2 que podría provocar esta variación con la temperatura.

Algunos autores (Soave, 2000) consideran que no se cometería mucho error considerando el parámetro C_2 constante con la temperatura. En la tabla 5.82 se muestran los valores de la presión de sublimación del soluto suponiendo C_2 constante con la temperatura e igual al promedio de los valores obtenidos del ajuste anterior.

También se muestra el error AARD en tanto por ciento, el cual aumenta de un 4% en el caso en que se ajustan los parámetros C_2 y P_2^{sub} a los datos experimentales hasta el 9,5% si se supone C_2 constante; lo que indica que se podrían extrapolar los datos a otras condiciones de presión y temperatura siempre y cuando no se alejasen mucho de las condiciones para las cuales se ha calculado C_2 .

Tabla 5.82. Parámetros del modelo de Soave suponiendo C_2 constante con la temperatura.

Disolvente	T (K)	$P_2^{sub} (*10^{-3})$ [atm]	C_2	AARD (%)
TOLUENO	633	6,54	6,65	7,7
	623	5,53		1,6
	613	3,91		4,4
	603	2,82		3,9
METANOL	623	0,341	7,51	5,4
	603	0,161		4,0
	583	0,081		3,6
	553	0,040		9,4

5.8.1.5. ESTIMACIÓN DEL PARÁMETRO C_2

Para la determinación de C_2 (ec. 5.19), donde los parámetros A_2 y B_2 vienen dados por las ec. 5.15 y 5.16, respectivamente; y γ_2^∞ es el coeficiente de actividad a dilución infinita, se utilizó la regla de mezclas de Huron-Vidal y la teoría de contribución de grupos, además de la energía libre en exceso a presión infinita $g_\infty^E(T, x_i)$.

$$C_2 \equiv \frac{A_2}{B_2} - \frac{\ln \gamma_2^\infty}{\ln 2} \quad (5.19)$$

Según el modelo UNIFAC (Larsen, 1987), la energía en exceso se calcula como suma de dos términos (ec. 5.9), un término combinatorio (g_{comb}^E) que únicamente tiene en cuenta las moléculas que forman la mezcla, y un término residual (g_{res}^E) que tiene en cuenta las interacciones moleculares. Es decir:

$$g_\infty^E = g_c^E + g_{res}^E \quad (5.9)$$

La energía libre en exceso $g_\infty^E(T, y_i)$ se relaciona con el coeficiente de actividad a dilución infinita (γ^∞) según la siguiente ecuación:

$$g_\infty^E = RT \sum_i y_i \ln \gamma_i^\infty \quad (3.65)$$

De manera que la ec. 5.9 en términos del coeficiente de actividad vendría dada por:

$$\frac{g_\infty^E}{RT} = \frac{g_c^E}{RT} + \frac{g_{res}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i^c + \sum_i x_i \ln \gamma_i^r \quad (5.30)$$

El término combinatorio se obtiene a partir del modelo UNIFAC modificado por Flory-Huggins en función del coeficiente de actividad:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) \quad (3.81)$$

γ_i^c es el coeficiente de actividad del compuesto i ; x_i es la fracción molar del componente i ; ω_i se define como el tanto por ciento de volumen que ocupan las moléculas:

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (3.82)$$

donde r_i es el volumen molecular para el componente i .

Sustituyendo la ecuación 3.81 en la 5.30, el término combinatorio en términos de la energía libre de Gibbs en exceso vendrá dado por:

$$\frac{g_c^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i^c = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) \quad (3.83)$$

Los valores de superficies y volúmenes de van der Waals, necesarios para calcular el término combinatorio, se pueden estimar fácilmente a partir de los datos de contribución de grupos según la siguiente ecuación:

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad (3.92)$$

donde v_{ki} es el número de grupos k presentes en la molécula i , y R_k es el volumen de van der Waals del grupo k . En el anexo B se muestran los grupos de cada compuesto extraído, así como los valores de los volúmenes y superficies de cada grupo.

El término residual para una molécula i viene dado según la siguiente expresión (Fredenslund, 1977):

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (3.84)$$

donde Γ_k es el coeficiente de actividad del grupo k para la mezcla, y Γ_k^i es el coeficiente de actividad del grupo k en el componente puro i . Γ_k y Γ_k^i se definen como:

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left(- \left[\ln \left(\sum_m \theta_m \tau_{mk} \right) \right] + 1 - \sum_i \frac{\theta_i \tau_{ki}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}} \right) \quad (3.85)$$

θ_k es la fracción de área superficial, τ_{mk} son los factores de Boltzmann, z es el número de coordinación reticular y Q_k es el área superficial del grupo k , de manera que $(z/2)Q$ representa el número de contacto entre las moléculas:

Se define θ_k como:

$$\theta_k = \frac{n_k \frac{z}{2} Q_k}{\sum_m n_m \frac{z}{2} Q_m} \quad (3.86)$$

El número total de grupos en la mezcla es n_k .

Los factores de Boltzmann (τ_{mk}) que dependen de la temperatura, se obtienen a partir de los parámetros de interacción entre grupos (A_{mk} , B_{mk} y C_{mk}) según la ecuación:

$$\tau_{mk} = \exp \left(- \frac{A_{mk} + B_{mk} T + C_{mk} T^2}{T} \right) \quad (3.89)$$

Suele utilizarse un valor del número de coordinación reticular, $z=10$ (Poling, 2001).

Y teniendo en cuenta la definición de energía libre de exceso de Gibbs, se obtiene la siguiente ecuación:

$$g_{res}^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i^f \quad (5.10)$$

En el anexo B se recogen los valores de los parámetros de interacción de Boltzmann (A_{mk} , B_{mk} y C_{mk}) para los diferentes grupos.

Utilizando las ecuaciones anteriores y el método UNIFAC descrito anteriormente en el capítulo 5.7.2. para la obtención de las densidades de mezclas, se calcularon los términos combinatorio y residual de la energía libre de Gibbs a dilución infinita para el bitumen extraído con los diferentes disolventes a las diferentes temperaturas de trabajo. Estos valores se muestran en la tabla 5.83.

Tabla 5.83. Términos combinatorio y residual de la energía libre de Gibbs en exceso y coeficientes de actividad del bitumen extraído con los distintos solventes (ecuación de SRK y regla de mezclas de Huron-Vidal).

Disolvente	T (K)	$\Sigma x_i(a_i/b_i)$	g_c^E (atmL/mol)	g_r^E (atmL/mol)
TOLUENO	633	390	-0,281	5,62
	623	396	-0,277	5,37
	613	402	-0,272	5,14
	603	408	-0,268	4,91
METANOL	623	496	-2,01	5,38
	603	516	-1,94	5,35
	583	536	-1,88	5,30
	553	568	-1,78	5,24
20% MOL Metanol	623	409	-0,482	5,35
	603	422	-0,467	5,15
40% MOL Metanol	623	371	-0,601	5,30
	603	382	-0,582	4,83
60% MOL Metanol	623	425	-0,137	5,29
	603	438	-0,133	5,15
80% MOL Metanol	623	543	-0,646	5,10
	603	560	-0,625	4,96

En la tabla 5.84 se exponen los valores de a_2 y C_2 , calculados teóricamente a partir de los constituyentes del bitumen y los valores de la presión de sublimación del soluto estimados a partir de datos experimentales para las distintas temperaturas de operación.

Tabla 5.84. Parámetros del modelo de Soave con C_2 calculado.

Disolvente	T (K)	a_2 (atmL ² /mol ²)	C_2 (calculado)	P_2^{sub} (*10 ⁻³) [atm]	AARD (%)
TOLUENO	633	77,4	7,22	5,53	6,1
	623	78,7	7,47	3,95	5,5
	613	80,0	7,72	2,65	11,2
	603	81,3	7,98	1,76	7,8
METANOL	623	126,5	9,52	0,188	14,1
	603	131,5	10,2	0,0692	17,6
	583	136,8	11,0	0,0206	18,7
	553	145,0	12,3	0,0082	15,5
20% MOL Metanol	623	80,3	7,73	4,16	6,0
	603	82,9	8,26	1,63	12,6
40% MOL Metanol	623	67,3	6,98	5,61	3,6
	603	69,5	7,47	2,19	9,0
60% MOL Metanol	623	91,3	8,02	2,33	4,5
	603	94,3	8,56	0,863	6,4
80% MOL Metanol	623	112,5	10,4	0,848	14,3
	603	116,2	11,1	0,289	20,0

En las figuras 5.71 a la 5.76 se representa la solubilidad del bitumen experimental y calculada utilizando los parámetros de la tabla 5.84, frente a la presión para los diferentes solventes. Se aprecia en estas figuras como la tendencia entre los puntos experimentales y los ajustados calculando C_2

por métodos de contribución de grupos es distinta, lo cual también se pone de manifiesto en el error AARD que asciende hasta el 20% para el bitumen extraído con mezclas metanol-tolueno al 80% en moles de metanol. Esto puede ser debido a que los métodos de contribución de grupos sólo proporcionan información del equilibrio en condiciones supercríticas de forma aproximada (Prausnitz, 2000).

Sin embargo, importantes esfuerzos se han hecho en los últimos años para mejorar los parámetros de interacción entre grupos, de manera que se puedan utilizar dichos métodos en el cálculo del equilibrio a altas presiones (Fornari, 2007). En nuestro estudio, hay que tener en cuenta que al no tener información sobre ésteres se ha supuesto que el bitumen está constituido por el ácido carboxílico que reacciona con el metanol para dar el éster correspondiente con el consiguiente error asociado.

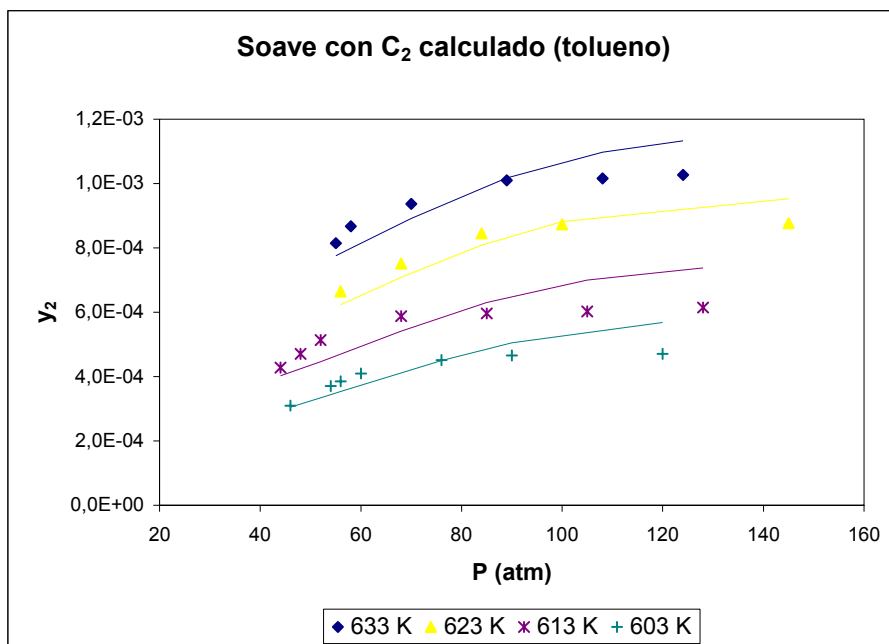


Figura 5.71. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C₂ calculado (tolueno).

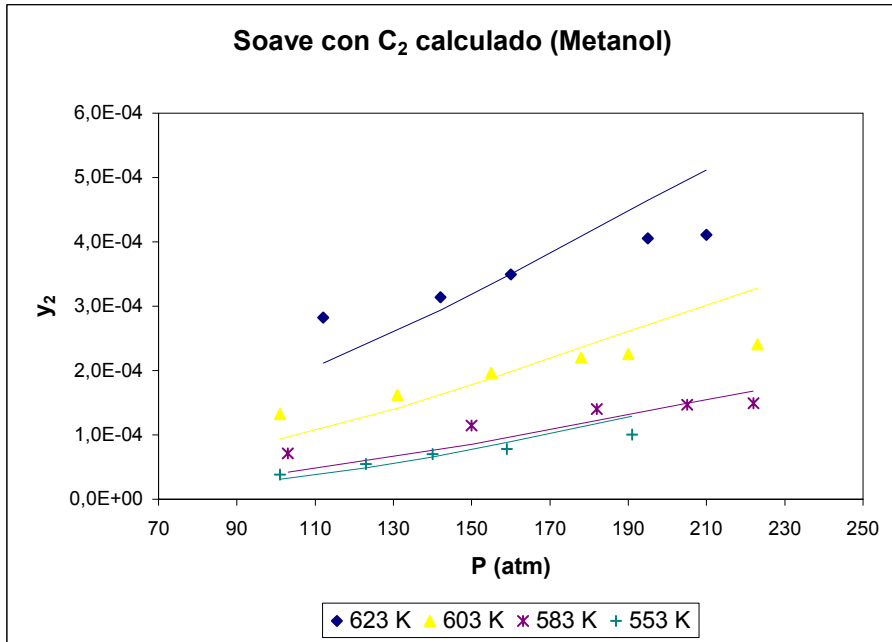


Figura 5.72. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C₂ calculado (metanol).

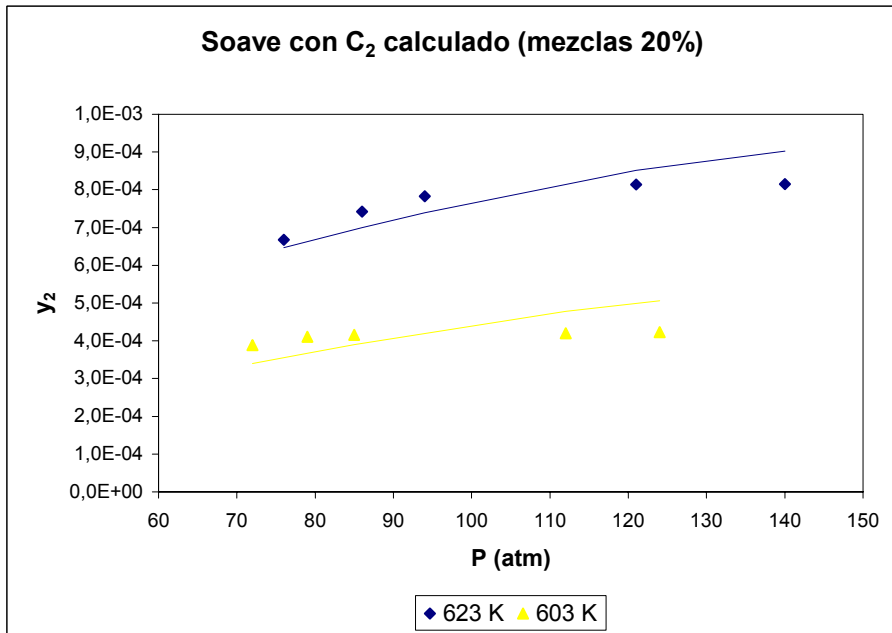


Figura 5.73. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C₂ calculado (mezclas al 20% en moles de metanol).

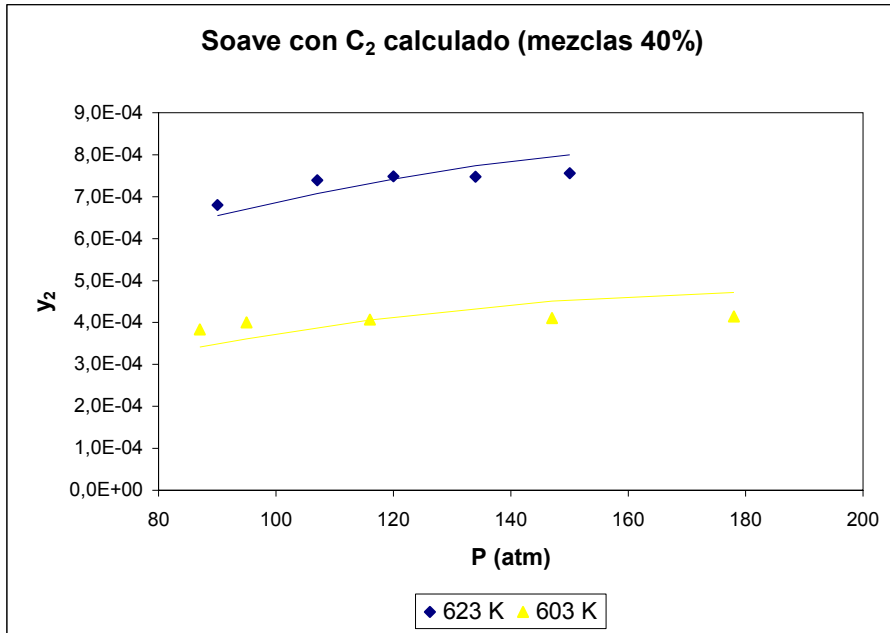


Figura 5.74. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C_2 calculado (mezclas al 40% en moles de metanol).

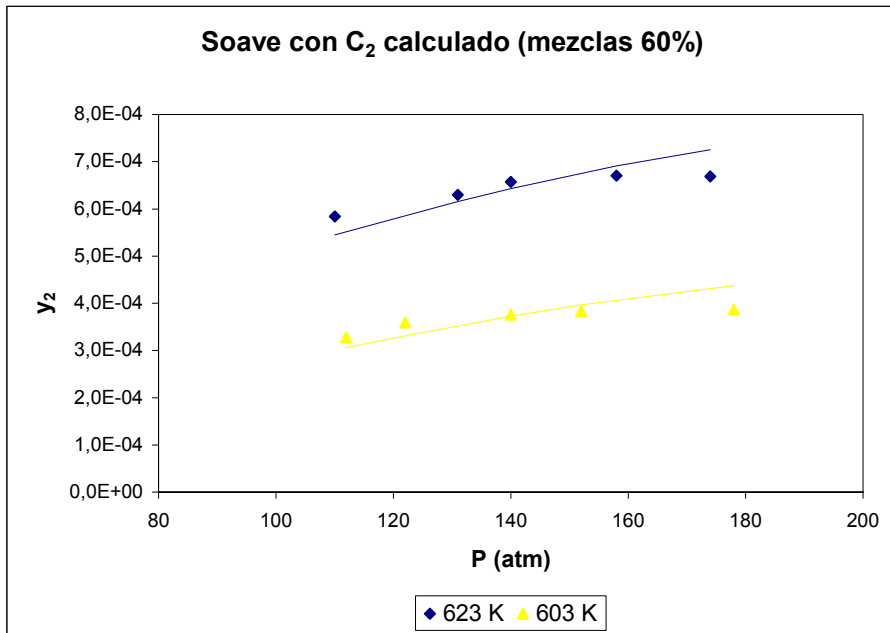


Figura 5.75. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C_2 calculado (mezclas al 60% en moles de metanol).

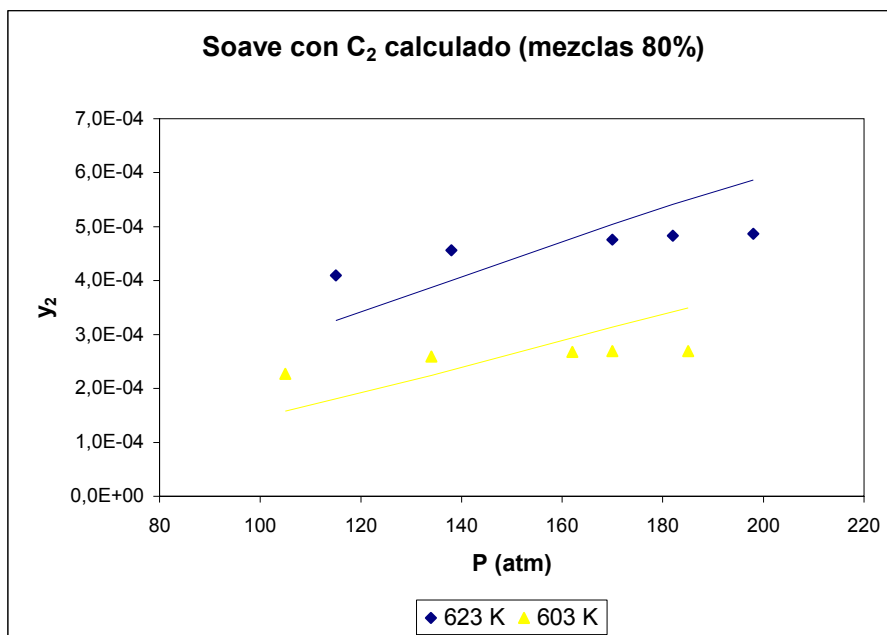


Figura 5.76. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Soave con C_2 calculado (mezclas al 60% en moles de metanol).

En la tabla 5.85. se compara los datos de C_2 (medida de las fuerzas de interacción entre las moléculas de bitumen) obtenidos a partir de los datos experimentales y los obtenidos teóricamente aplicando métodos de contribución de grupos y la regla de mezclas de Huron-Vidal.

En las figuras 5.77 y 5.78 se representan con puntos los valores de C_2 ajustados a partir de los datos experimentales y con líneas los calculados teóricamente. Se observa como los valores teóricos son en todos los casos superiores a los experimentales, por lo que el modelo teórico supone que las fuerzas atractivas entre las moléculas de bitumen son superiores a las observadas.

Tabla 5.85. Comparación del parámetro C_2 (calculado y experimental) SRK.

SRK		DISOLVENTE					
C_2	T (K)	Toluen	MeOH	20%	40%	60%	80%
Ajustada (experiment.)	633	6,35					
	623	6,77	6,18	6,56	6,02	6,47	6,43
	613	6,56					
	603	6,92	6,81	5,61	5,70	6,49	5,95
	583		7,62				
	553		9,43				
Calculada (contribución de grupos)	633	7,22					
	623	7,47	9,52	7,73	6,98	8,02	10,4
	613	7,72					
	603	7,98	10,2	8,26	7,47	8,56	11,1
	583		11,0				
	553		12,3				

El modelo de solubilidad aplicado utilizando la ecuación de SRK y la regla de mezclas de Huron-Vidal predice con buena exactitud el sistema estudiado cuando se consideran dos parámetros ajustables (P_2^{sub} y C_2). Para conocer los datos de solubilidad en condiciones diferentes que las estudiadas experimentalmente se puede considerar que la presión de sublimación del sólido cumple la ley de Clausius-Clapeyron.

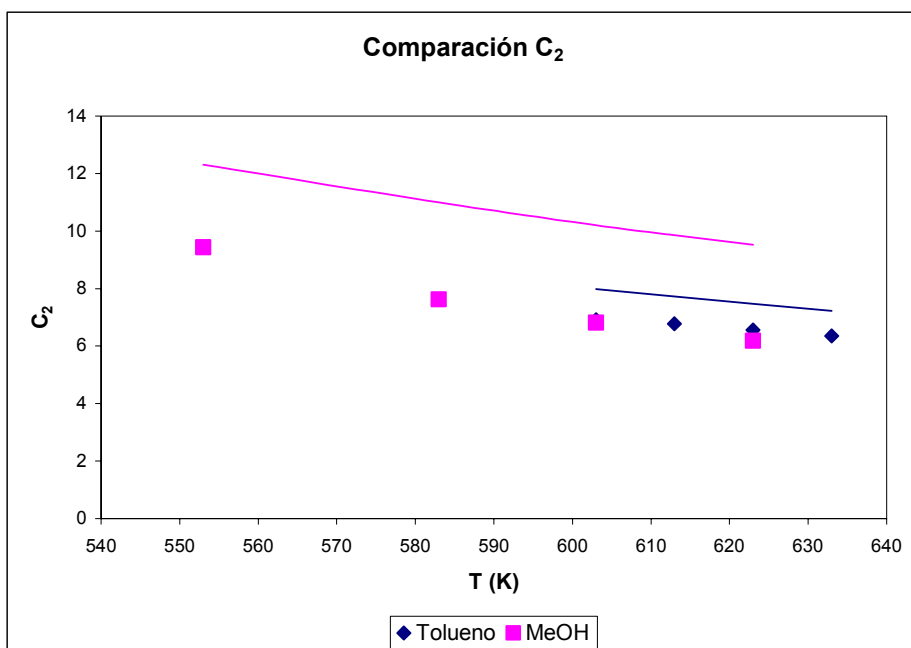


Figura 5.77. Comparación del parámetro C₂ de la EoS SRK para el tolueno y el metanol (calculado-líneas y ajustado-puntos).

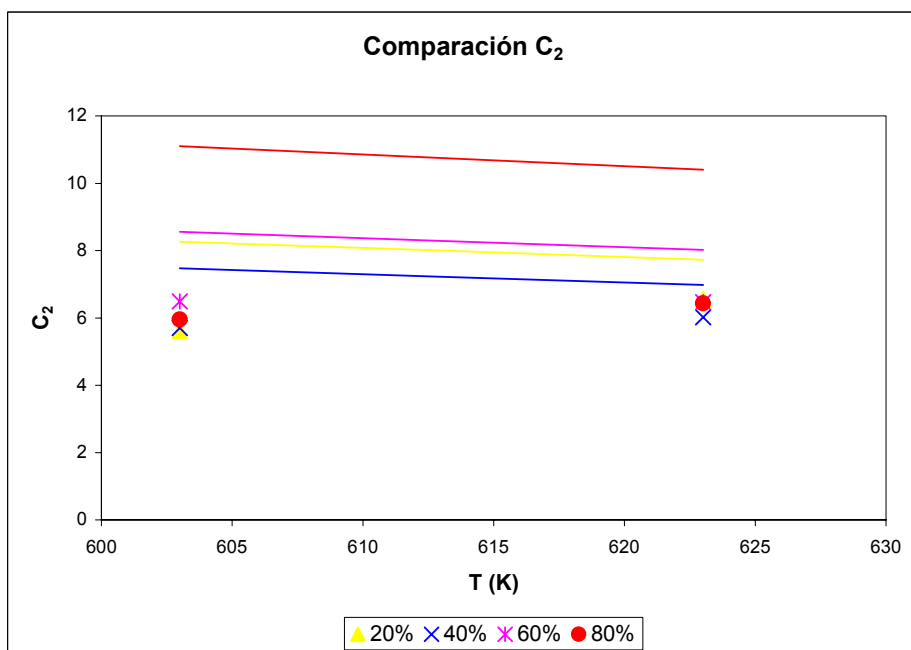


Figura 5.78. Comparación del parámetro C₂ de la EoS SRK para las mezclas de disolventes (calculado-líneas y ajustado-puntos).

En cuanto al parámetro C_2 puede observarse en las figuras anteriores (fig 5.77 y 5.78) como para un intervalo de temperaturas comprendido entre 553 y 633K, los valores ajustados de la interacción de las moléculas del bitumen extraído con los diferentes disolventes es prácticamente constante, por lo que la suposición de considerar C_2 constante con la temperatura será válida siempre y cuando no se extrapolen los datos para condiciones muy alejadas de las que ha sido calculado.

Calculando el parámetro C_2 mediante métodos de contribución de grupos y ajustando sólo la presión de sublimación al modelo se cometen errores de hasta el 20%, lo que indica que estos métodos sólo proporcionan información del equilibrio en condiciones supercríticas de forma aproximada.

La comparación de los valores del parámetro de interacción entre las moléculas de bitumen calculado mediante el ajuste de los datos experimentales y el calculado mediante métodos de contribución de grupos muestra que el modelo teórico supone siempre que las fuerzas atractivas entre las moléculas de soluto son superiores a las observadas.

A continuación y para comprender el efecto de las fuerzas atractivas se ha aplicado la EoS de Peng-Robinson para calcular la solubilidad del bitumen en los diferentes disolventes siguiendo un procedimiento similar.

5.8.2. MODELO DE PENG-ROBINSON

La ecuación de estado de Peng-Robinson corresponde a una ecuación cúbica que modifica el término atractivo de las fuerzas moleculares introduciendo una dependencia tanto de la temperatura como del volumen:

$$P = \frac{R \cdot T}{(V - b)} - \frac{a(T)}{[V \cdot (V + b) + b \cdot (V - b)]} \quad (3.38)$$

donde P es la presión (atm), T es la temperatura (K), R es la constante de los gases ((atmL)/(molK)), V es el volumen molar (L/mol), b es el covolumen (L/mol), y $a(T)$ es un parámetro que tiene en cuenta las fuerzas atractivas entre las moléculas (atmL²/mol²).

A partir de esta ecuación se puede calcular el volumen molar del sólido y el coeficiente de fugacidad del sólido en la fase gaseosa, que permiten calcular la solubilidad.

5.8.2.1. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN MOLAR DEL SÓLIDO, v_2^s

Al igual que en el modelo de Soave el volumen molar del sólido se considera igual al co-volumen b calculado según la ecuación de estado de Peng-Robinson.

$$b = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (3.39)$$

T_c y P_c son la temperatura y presión crítica respectivamente.

Considerando al bitumen como la mezcla de los compuestos extraídos, que fueron identificados por análisis gases-masas, y calculando el co-volumen b de cada uno de los compuestos, se puede calcular el parámetro

b del bitumen, o lo que es lo mismo el volumen del mismo aplicando la regla de mezclas de van der Waals:

$$b_m = \sum_i x_i b_i = v_2^s \quad (3.57)$$

Los valores de b y de $a(T)$ calculados utilizando la ecuación de PR, a las diferentes temperaturas de operación y para cada uno de los disolventes utilizados se presentan en las tablas 5.86 a 5.91.

Al igual que en el modelo anterior, entre los compuestos considerados no se incluyen los ésteres que se encuentran en el bitumen extraído cuando se utiliza metanol como disolvente.

Tabla 5.86. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con tolueno.

Compuesto	b	$a(603\text{K})$	$a(613\text{K})$	$a(623\text{K})$	$a(633\text{K})$
Benzaldehido	0,0954	33,8	33,4	32,9	32,5
Bencenometanol	0,0949	34,0	33,3	32,6	31,9
1,1'-Bifenil, 4-metil-	0,1852	86,1	84,8	83,6	82,4
Benceno, 1,1'- (1,2etanodiilo)bis-	0,1845	83,3	82,1	80,8	79,6
Benceno, 1-metil-4- (fenilmetil)	0,2006	98,2	96,8	95,4	94,0
1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	0,2006	98,2	96,8	95,4	94,0

Tabla 5.87. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con metanol.

Compuesto	b	a(553K)	a(583K)	a(603K)	a(623K)
Benceno, etil-	0,1196	45,4	43,8	42,7	41,7
Benceno, 1-4-dimetil-	0,1229	46,7	45,0	43,9	42,8
Ácido pentanoico, 4-oxo,	0,1292	58,9	55,8	53,8	51,9
Bencenometanol	0,0949	39,3	37,1	35,7	34,4
Ácido butanodioico	0,1092	69,6	65,7	63,3	60,9
Ácido pentanodioico	0,1274	80,7	76,3	73,5	70,8
Ácido butanodioico, metoxi	0,1579	95,9	90,7	87,4	84,2
Ácido hexanodioico	0,1462	83,6	80,0	77,5	75,3
Ácido heptanodioico	0,1636	105,7	99,6	95,7	92,0
Bencenoetanol, 3-metoxi-	0,1223	57,1	54,1	52,1	50,3
Ácido octanodioico	0,1830	122,3	115,0	110,4	105,9
1,4-Ácido bencenodicarboxílico	0,1798	217,9	208,7	202,7	197,0
Ácido nonanodioico	0,2021	136,7	128,5	123,3	118,3
1,3-Ácido bencenodicarboxílico, 4-metil	0,2024	150,8	143,3	138,5	133,9
1-Hexadeceno	0,3112	147,9	140,0	134,9	130,1
Tetradecano, 5-metil	0,2887	128,1	121,6	117,5	113,5
Ácido decanodioico	0,2212	152,5	143,3	137,4	131,8
1-Octadeceno	0,3561	185,0	175,0	168,6	162,4
1,2,4-Ácido bencenotricarboxílico	0,2346	218,0	206,8	199,6	192,6
Tricosano	0,4979	312,2	294,2	282,8	271,8

Tabla 5.88. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 20% en moles de metanol.

Compuesto	b	$a(603\text{K})$	$a(613\text{K})$
Benzaldehido	0,0954	35,6	34,8
Benceno, (metoximetil)-	0,1243	45,0	43,8
Bencenometanol	0,0949	35,7	34,4
Ac. Benzoico	0,1072	49,4	47,6
[1,1'-Bifenil], 2,3' ac. dicarboxilico	0,2024	138,5	133,9
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	0,1845	86,5	84,2
1,1'-Bifenil, 2,3'-dimetil-	0,2006	101,6	99,0
Benceno, 1-metil-2-[(3-(fenilmetil)metil]-	0,2006	101,6	99,0
Benceno, 1,1'-metilenebis[4-metil]-	0,2368	129,7	126,2

Tabla 5.89. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 40% en moles de metanol.

Compuesto	b	$a(603\text{K})$	$a(613\text{K})$
Benceno, etil-	0,1196	42,7	41,7
Benceno, 1,3-dimetil-	0,1229	43,9	42,8
Benzaldehido	0,0954	35,6	34,8
Benceno, (metoximetil)-	0,1243	45,0	43,8
Bencenometanol	0,0949	35,7	34,4
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	0,1845	86,5	84,2
Benceno, 1-metil-4-(fenilmetil)-	0,2006	101,6	99,0
1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	0,2006	101,6	99,0
Benceno, 1-metil-2-[(4-(fenilmetil)metil]-	0,2006	101,6	99,0

Tabla 5.90. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 60% en moles de metanol.

Compuesto	b	a(603K)	a(613K)
Benceno, (metoximetil)-	0,1243	45,0	43,8
Fenol, 2-metil-	0,0889	34,2	33,3
Fenol, 2,4,6-trimetil-	0,1235	53,1	51,4
Tetradecano	0,2725	107,1	103,2
Benceno, hexametil-	0,1990	90,2	87,7
1,1'-Bifenil, 2,3'-dimetil-	0,2006	101,6	99,0
1,2 – Acido benceno dicarboxilico	0,1798	202,7	197,0
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	0,1845	86,5	84,2
Benceno, 1-metil- 2-(fenilmetil)-	0,2006	101,6	99,0
1,1'-Bifenil, 3,3'-dimetil-	0,2006	101,6	99,0
Benceno, 1-metil-2-[(3-(fenilmetil)metil]-	0,2006	101,6	99,0
Benceno, 1,1'-metilenebis[4-metil]-	0,2368	129,7	126,2

Tabla 5.91. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 80% en moles de metanol.

Compuesto	b	a(603K)	a(613K)
Benceno, etil-	0,1196	42,7	41,7
Bencenometanol	0,0949	35,7	34,4
Fenol, 2-metil-	0,0889	34,2	33,3
Tetradecano	0,2725	107,1	103,2
1,4- Ac. Bencenodicarboxilico	0,1798	202,7	197,0
Pentadecano	0,2967	122,7	118,3
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	0,1845	86,5	84,2
Benceno, 1-metil- 2-(fenilmetil)-	0,2006	101,6	99,0
Hexadecano	0,2808	88,7	84,9
Benceno, 1-metil-2-[(3-(fenilmetil)metil]-	0,2006	101,6	99,0
Benceno, 1,1'-metilenebis[4-metil]-	0,2368	129,7	126,2

En la tabla 5.92 se muestra el volumen molar del bitumen obtenido para cada uno de los solventes utilizados aplicando la ecuación 3.57. Al igual que cuando se aplica la ecuación de SRK se observan grandes diferencias entre los valores obtenidos, puede observarse como el volumen del sólido varía entre 0,166 L/mol, para el bitumen extraído con mezclas de tolueno-metanol del 40% en moles de metanol; hasta 0,231 L/mol para el bitumen extraído con metanol.

Además, si se comparan los valores de b cuando se utiliza la ecuación de SRK o la de PR, se muestra como son menores los obtenidos mediante la ecuación de PR. Esto era de esperar ya que, como se discutió anteriormente, la EoS de Peng-Robinson añade un nuevo factor para que las fuerzas atractivas tengan mayor efecto frente a las de repulsión representadas por el parámetro b .

Tabla 5.92. Valores de los parámetros b (m^3/kmol) y $a(T)$ ($\text{atmL}^2/\text{mol}^2$) calculados por PR para los compuestos extraídos con mezclas metanol-tolueno al 80% en moles de metanol.

Disolvente	v_2^s (L/mol)
Tolueno	0,1818
Metanol	0,2312
20% moles metanol	0,1794
40% moles metanol	0,1662
60% moles metanol	0,1967
80% moles metanol	0,1882

5.8.2.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD DEL SÓLIDO EN LA FASE GAS φ_2^V

Se definen los siguientes números adimensionales:

$$A_i = \frac{a_i P}{R^2 T^2} \quad (5.15)$$

$$B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (5.16)$$

donde a_i y b_i son los parámetros de la ecuación de estado PR tanto para el disolvente (subíndice 1), soluto (subíndice 2) como para la mezcla (subíndice m). Mientras que P y T son respectivamente la presión y temperatura de operación.

Para la determinación del parámetro de mezcla, a_m , se utiliza la regla de mezclas de Huron-Vidal, la cual aplicada a la ecuación de estado PR será:

$$a_m = b_m \left[\sum_{i=1}^n y_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g_\infty^E(T, y_i)}{(-0,62323)} \right] \quad (3.71)$$

donde, $g_\infty^E(T, y_i)$ es la energía libre de Gibbs en exceso a presión infinita anteriormente definida (capítulo 5.7.2.).

Asimismo, aplicando la regla de mezclas de Huron-Vidal y la EoS de Peng-Robinson, el coeficiente de fugacidad del sólido en la fase gaseosa vendrá dado por la expresión:

$$\ln \varphi_2^V = \frac{B_2}{B_m} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) - \frac{C_2}{2,82843} \ln \left[\frac{(Z_m + 0,24142B_m)}{(Z_m - 0,4142B_m)} \right] \quad (5.31)$$

donde Z_m es el factor de compresibilidad de la mezcla soluto–disolvente que se puede estimar resolviendo la siguiente ecuación cúbica:

$$Z_m^3 - (1 - B_m)Z_m^2 + (A_m - 2B_m - 3B_m^2)Z_m - (A_mB_m - B_m^2 - B_m^3) = 0 \quad (5.32)$$

Dado que la concentración de soluto en el gas supercrítico suele ser muy baja, los parámetros de mezcla para el sistema soluto-disolvente se pueden calcular por combinación lineal, de acuerdo con lo indicado anteriormente, es decir:

$$\frac{A_m}{B_m} = (1 - y_2) \frac{A_1}{B_1} + y_2 C_2 \quad (5.18)$$

donde A_m y B_m son los números adimensionales relacionados con los parámetros a_m y b_m respectivamente; C_2 es un parámetro relacionado con la interacción disolvente-soluto, que viene definido por la siguiente expresión:

$$C_2 \equiv \frac{A_2}{B_2} - \frac{\ln \gamma_2^\infty}{0,62323} \quad (5.33)$$

siendo γ_2^∞ el coeficiente de actividad del soluto a dilución infinita.

A partir de las ecuaciones anteriores y siguiendo un procedimiento de cálculo análogo al seguido cuando se aplica el modelo de Soave (fig. 5.63) se presenta el procedimiento de cálculo utilizado para estimar la concentración del soluto en el gas.

5.8.2.3. ALGORITMO DE CÁLCULO

Para cada presión y temperatura de operación se calculan los siguientes datos:

1. Parámetros del disolvente $C_1 = A_1/B_1$. Ecuaciones (5.15) y (5.16).

$$A_1 = \frac{a_1 P}{R^2 T^2} = 0,4572 \alpha_1 \frac{P_{r1}}{T_{r1}^2} \quad (5.34)$$

$$B_1 = \frac{b_1 P}{RT} = 0,07780 \frac{P_{r1}}{T_{r1}} \quad (5.35)$$

$$\alpha_1(T_{r1}) = [1 + m_1(1 - \sqrt{T_{r1}})]^2 \quad (5.36)$$

$$m_1 = 0,3746 + 1,5423\omega_1 - 0,2699\omega_1^2 \quad (5.37)$$

siendo T_r la temperatura reducida y ω el factor acéntrico.

2. Conocidos del soluto v_2^s y B_2 y suponemos P_2^{sub} y C_2 .

$$B_2 = v_2^s \frac{P}{RT} \quad (5.26)$$

Una vez calculados los parámetros del modelo el procedimiento a seguir es el siguiente:

- Se supone una solubilidad del sólido en el disolvente, o en nuestro caso se toman los datos hallados experimentalmente de y_2 .
- Se calculan los parámetros de mezcla A_m/B_m (Eq. 5.14) y B_m .

$$\frac{A_m}{B_m} = y_1 \frac{A_1}{B_1} + y_2 C_2 \quad (5.15)$$

$$B_m = \sum_i y_i B_i \quad (5.27)$$

- Resolver la ecuación cúbica (5.28) para el estado gas y obtener Z_m (factor de compresibilidad).

$$Z_m^3 - (1 - B_m)Z_m^2 + (A_m - 2B_m - 3B_m^2)Z_m - (A_mB_m - B_m^2 - B_m^3) = 0 \quad (5.32)$$

La resolución de la ecuación cúbica tiene tres soluciones, en nuestro caso dos de estas soluciones son imaginarias, por lo que se utiliza la solución real para el cálculo del coeficiente de fugacidad.

- Calcular el coeficiente de fugacidad.

$$\ln \phi_2^V = \frac{B_2}{B_m} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) - \frac{C_2}{2,82843} \ln \left[\frac{(Z_m + 0,24142B_m)}{(Z_m - 0,4142B_m)} \right] \quad (5.31)$$

Calcular la concentración de soluto y_2 de la ecuación de equilibrio.

$$\ln y_2 = \ln P_2^{\text{sub}} - \ln \phi_2^V + \frac{v_2^{\text{sl}} P}{RT} - \ln P \quad (5.14)$$

- Si ambas solubilidades coinciden, la experimental y la calculada, se daría por finalizado el procedimiento; en caso contrario se supondrían nuevos valores de P_2^{sub} y C_2 volviéndose a repetir todo el proceso de cálculo.

5.8.2.4. APLICACIÓN DE LA EOS DE PR A LA EXTRACCIÓN DE BITUMEN

Utilizando las ecuaciones dadas en el apartado anterior, junto con los datos de extracción del bitumen con los diferentes solventes utilizados en condiciones supercríticas a las diferentes temperaturas de operación se obtienen los valores de P_2^{sub} y C_2 dados en la tabla 5.93. En dicha tabla también se muestra la desviación que hay entre los datos experimentales y los calculados utilizando la ecuación de Peng-Robinson; esta desviación se valora mediante el error AARD.

Tabla 5.93. Parámetros del modelo utilizando PR.

Disolvente	T (K)	C_2	$P_2^{sub} (*10^{-3})$ [atm]	AARD (%)
TOLUENO	633	17,2	12,8	2,5
	623	18,2	9,35	2,1
	613	17,9	6,63	5,4
	603	18,5	4,56	5,4
METANOL	623	20,0	0,673	1,4
	603	21,1	0,280	1,8
	583	22,4	0,120	3,7
	553	25,9	0,041	3,9
20% MOL Metanol	623	13,7	6,86	2,1
	603	9,64	5,08	1,3
40% MOL Metanol	623	13,6	8,25	1,0
	603	10,9	4,68	1,7
60% MOL Metanol	623	17,5	3,51	0,6
	603	14,4	1,75	1,1
80% MOL Metanol	623	19,9	2,22	0,7
	603	14,2	1,37	0,9

Puede apreciarse como el modelo ajusta bien a los datos experimentales con sólo dos parámetros ajustables, ya que el error más elevado está en torno al 5% para el caso en que se trabaja con tolueno como disolvente y a temperaturas de 613 y 603K; mientras que en otros casos el error es inferior al 1%.

El valor de C_2 calculado utilizando la EoS de Peng-Robinson es en todos los casos superior al encontrado cuando se aplicó el modelo de Soave. Este hecho es lógico si se tiene en cuenta que, como se discutió anteriormente, la ecuación de PR introduce un término que hace que las fuerzas atractivas entre las moléculas tengan un mayor efecto.

En las figuras 5.79 a 5.84 se representan los datos experimentales (representados por puntos) frente a los calculados (línea continúa) utilizando los parámetros del modelo que utiliza la ecuación de estado de Peng-Robinson y la regla de mezclas de Huron-Vidal; como era de esperar en vista al error asociado, la curva teórica se ajusta con buena precisión a los datos experimentales, dándose las mayores desviaciones cuando se trabaja con presiones próximas a la crítica del disolvente.

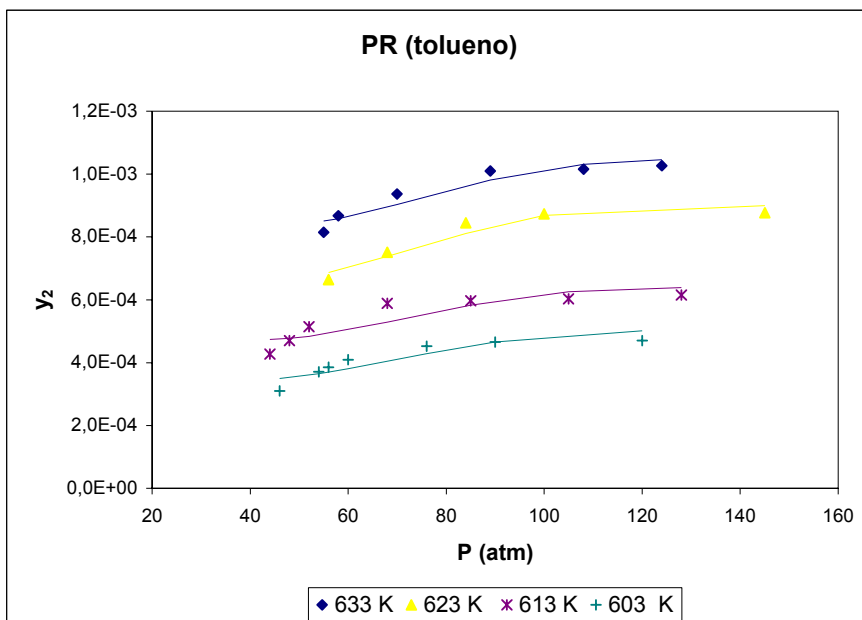


Figura 5.79. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (tolueno).

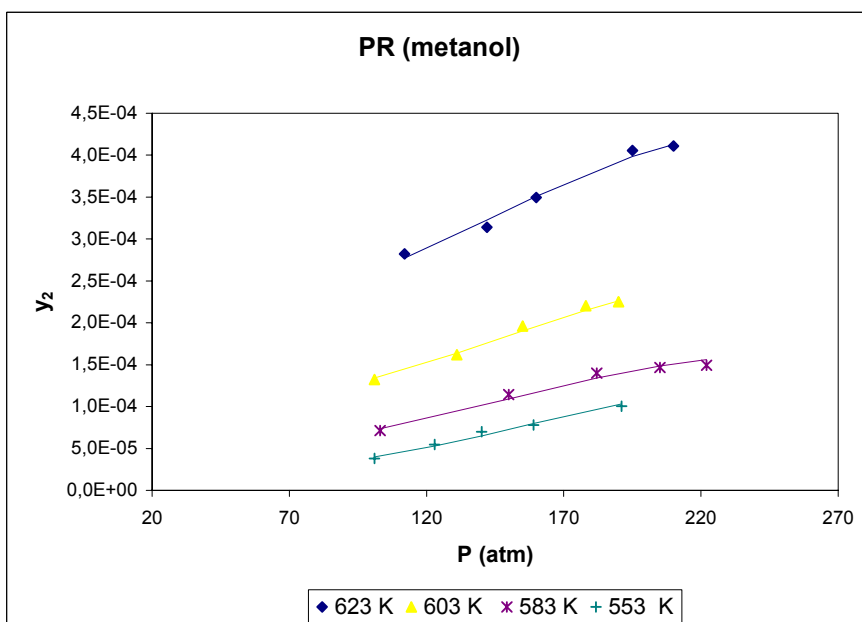


Figura 5.80. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (metanol).

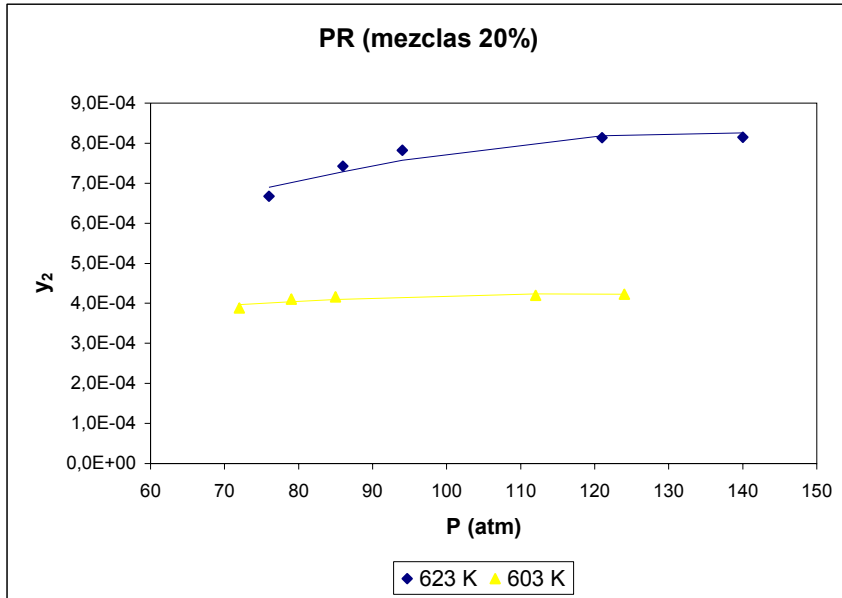


Figura 5.81. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (mezclas metanol-tolueno al 20% en moles de metanol).

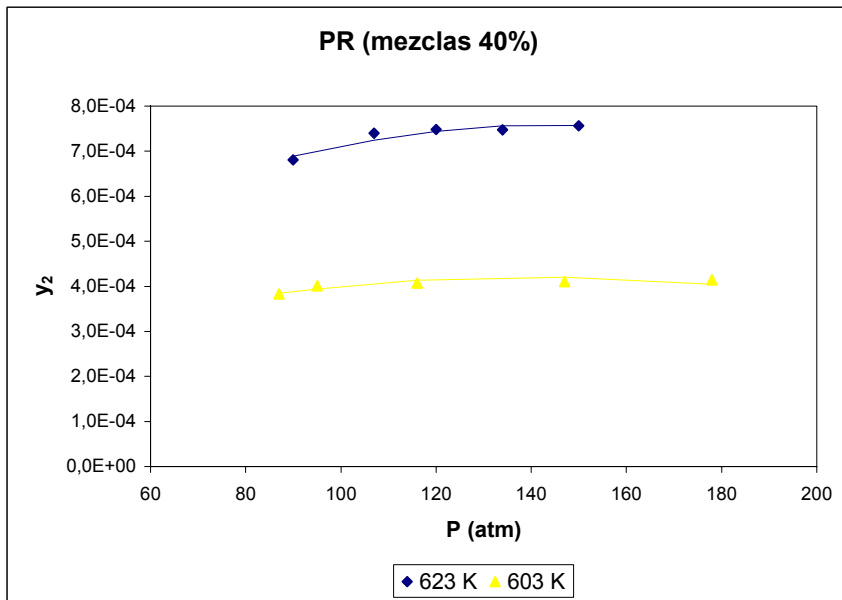


Figura 5.82. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (mezclas metanol-tolueno al 40% en moles de metanol).

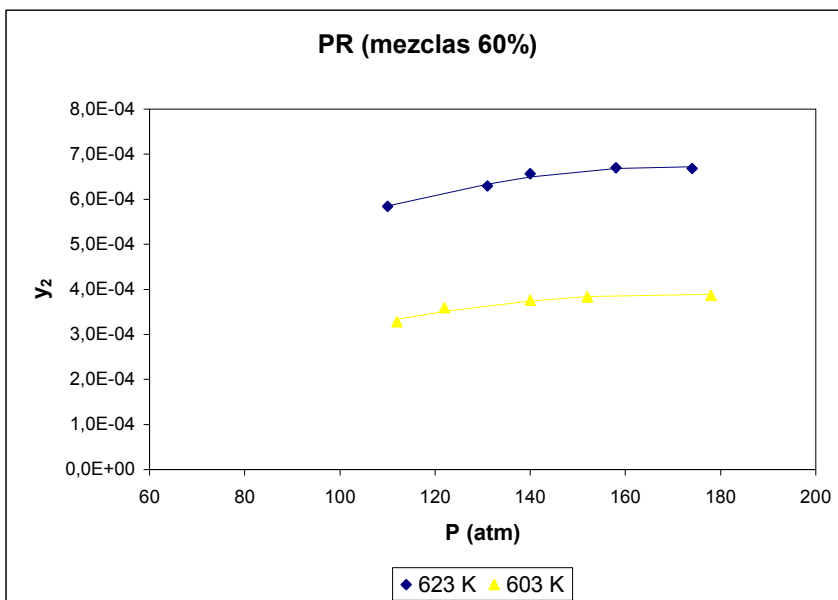


Figura 5.83. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (mezclas metanol-tolueno al 60% en moles de metanol).

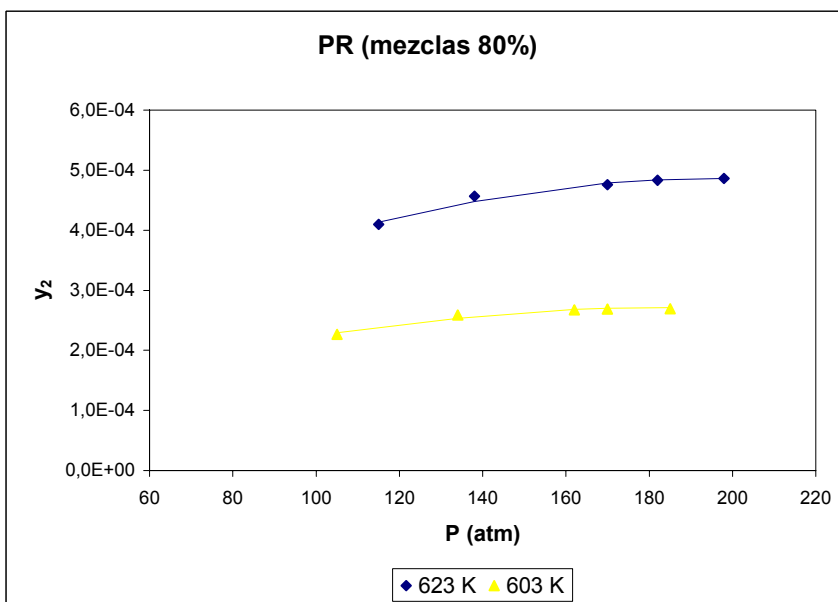


Figura 5.84. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante la ecuación de Peng-Robinson (mezclas metanol-tolueno al 80% en moles de metanol).

Para poder aplicar el modelo en condiciones diferentes de las estudiadas, y determinar la solubilidad del bitumen, se necesita conocer la relación de los parámetros P_2^{sub} y C_2 con la temperatura.

Suponiendo que la presión de sublimación sigue la ecuación de Clausius-Clapeyron; existirá una relación lineal entre el logaritmo de la presión de sublimación y la inversa de la temperatura:

$$\ln P_2^{sub} = A - B/T \quad (5.28)$$

siendo A y B dos constantes que dependen de la naturaleza del sólido, y T la temperatura expresada en grados Kelvin.

En la figura 5.85 se representa la inversa de la temperatura frente a los valores de P_2^{sub} obtenidos cuando se trabajó con tolueno y metanol a las diferentes temperaturas de operación.

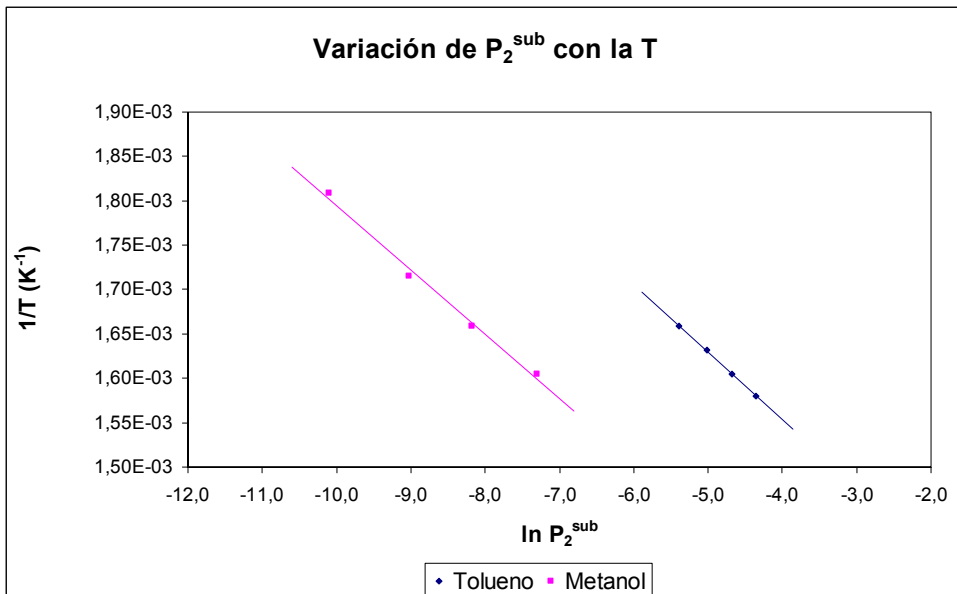


Figura 5.85. Variación de la presión de sublimación del bitumen extraído con tolueno y metanol con la temperatura (EoS Peng-Robinson).

En la tabla 5.94 se presentan los valores de los parámetros de la ecuación de Clausius-Clapeyron obtenidos a partir de la regresión lineal de los datos experimentales, así como el error asociado a los mismos y el coeficiente de regresión lineal R^2 . Puede observarse como los datos se ajustan con muy buena precisión a una línea recta. En este caso, las presiones de sublimación se ajustan mejor a la ecuación de Clausius-Clapeyron que las obtenidas cuando se utilizó el modelo de Soave.

Tabla 5.94. Parámetros de la ecuación de Clausius-Clapeyron para el tolueno y el metanol (EoS Peng-Robinson).

Disolvente	A ($\cdot 10^{-3}$)	Error de A ($\cdot 10^{-3}$)	B [K] ($\cdot 10^{-5}$)	Error de B ($\cdot 10^{-5}$)	R^2
Tolueno	1,250	0,006	7,6	0,1	0,9995
Metanol	1,07	0,04	7,2	0,4	0,9926

La variación del parámetro de interacción, C_2 , entre las moléculas de soluto sigue las mismas pautas que el obtenido con el modelo anterior; es decir, se observa poca variación con la temperatura excepto para el caso en que se utilizó metanol como disolvente.

Por otra parte, en los casos en que se utilizaron tolueno y metanol puros como disolventes C_2 aumenta a medida que disminuye la temperatura, lo cual no ocurre cuando se trabajó con las mezclas de ambos disolventes. Las razones serían análogas a las indicadas cuando se aplicó la ecuación de SRK.

En una primera aproximación, y con el fin de determinar la solubilidad del bitumen a diferentes condiciones de operación, se podría suponer C_2 constante con la temperatura. En la tabla 5.95 se muestran los valores

obtenidos para P_2^{sub} a partir del ajuste de los datos experimentales suponiendo C_2 igual al promedio de los valores dados en la tabla 5.93.

Se observa un pequeño aumento en el error AARD; el mayor incremento se da para el caso en que se trabajó con metanol a 553K, en el que error pasa del 3,9% hasta el 6,9%. Esto era de esperar dado que, como se indicó anteriormente, cuando se trabajó con metanol se observó una mayor dependencia de las interacciones moleculares (C_2) con la temperatura.

El hecho de suponer C_2 constante con la temperatura no supone una variación significativa de los valores de la presión de sublimación; por lo que esta suposición sería válida mientras no se extrapolen estos valores a condiciones muy diferentes a las estudiadas en el presente trabajo.

Tabla 5.95. Parámetros del modelo de Peng-Robinson suponiendo C_2 constante con la temperatura.

Disolvente	T (K)	$P_2^{sub} (*10^{-3})$	C_2	AARD (%)
		[atm]		
TOLUENO	633	11,9	17,9	3,2
	623	9,64		2,1
	613	6,61		5,4
	603	4,86		5,2
METANOL	623	0,561	22,3	3,0
	603	0,253		2,8
	583	0,121		3,7
	553	0,0574		6,9

5.8.2.5. ESTIMACIÓN DEL PARÁMETRO C_2

Aplicando la EoS de Peng-Robinson y la regla de mezclas de Huron-Vidal el parámetro C_2 se define como:

$$C_2 \equiv \frac{A_2}{B_2} - \frac{\ln \gamma_2^\infty}{0,062323} \quad (5.15)$$

Al igual que se estudió en el apartado 5.8.1.5., se puede calcular tanto $A_2 = a_2 P / R^2 T^2$ (Ec. 5.15) como $\ln \gamma_2^\infty$ (coeficiente de actividad del componente 2 a dilución infinita), a partir de la energía libre de Gibbs en exceso a presión infinita $g_\infty^E(T, x_i)$.

Como se indicó, la energía en exceso se calcula como suma de dos términos, un término combinatorio (g_{comb}^E) y un término residual (g_{res}^E):

$$g_\infty^E = g_{comb}^E + g_{res}^E \quad (5.9)$$

Una vez conocido $g_\infty^E(T, x_i)$ se obtuvieron los valores de a_2 y C_2 del bitumen extraído con los diferentes solventes a distintas temperaturas de operación. Estos valores se muestran en la tabla 5.96 junto con los de la presión de sublimación del soluto estimada a partir de los datos experimentales. En esta tabla también se muestra el valor del error AARD (%) que representa la desviación que hay entre los datos experimentales y calculados, se observa como el error aumenta desde aproximadamente el 5% cuando se aplica el modelo ajustando dos parámetros (presión de sublimación y C_2) hasta algo más del 10%.

En las figuras 5.86 a 5.91 se compara la solubilidad del bitumen experimental (representada por los puntos) y la calculada (representada por líneas continuas), utilizando el valor de los parámetros dados en la

tabla 5.75, frente a la presión para los distintos disolventes empleados en el presente trabajo.

En estas figuras se pone de manifiesto como las mayores desviaciones entre los datos experimentales y los calculados se dan para presiones próximas a las críticas de los disolventes, lo que era de esperar si se tiene en cuenta que las ecuaciones de estado presentan problemas para representar el equilibrio en las proximidades del punto crítico.

Tabla 5.96. Parámetros del modelo de Peng-Robinson con C_2 calculado.

Disolvente	T (K)	a_2 (atmL ² /mol ²)	C_2 (calculado)	$P_2^{\text{sub}} (*10^{-3})$ [atm]	AARD (%)
TOLUENO	633	84,1	14,1	18,1	8,1
	623	85,2	14,9	14,5	7,9
	613	86,2	16,0	8,06	7,8
	603	87,3	17,4	5,12	5,4
METANOL	623	131,4	18,0	0,785	3,3
	603	136,0	18,8	0,340	4,5
	583	140,8	19,6	0,158	6,0
	553	148,4	20,9	0,0652	9,4
20% MOL Metanol	623	86,3	9,26	13,6	8,4
	603	88,6	9,84	4,90	1,5
40% MOL Metanol	623	72,9	13,2	8,76	1,2
	603	74,7	15,1	2,20	10,3
60% MOL Metanol	623	98,1	15,9	4,32	1,9
	603	100,7	16,2	1,31	2,5
80% MOL Metanol	623	116,9	17,5	2,86	2,64
	603	120,1	17,6	0,879	5,95

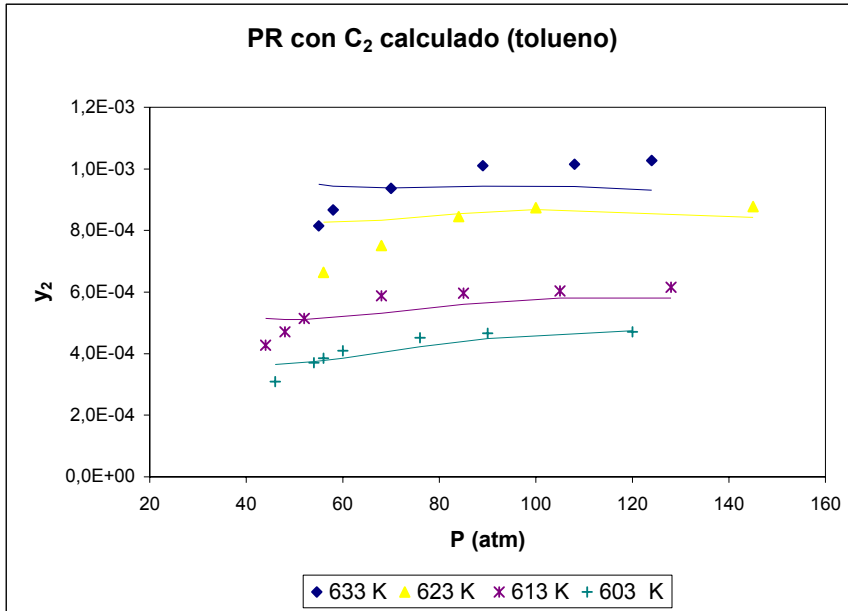


Figura 5.86. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C₂ calculado (tolueno).

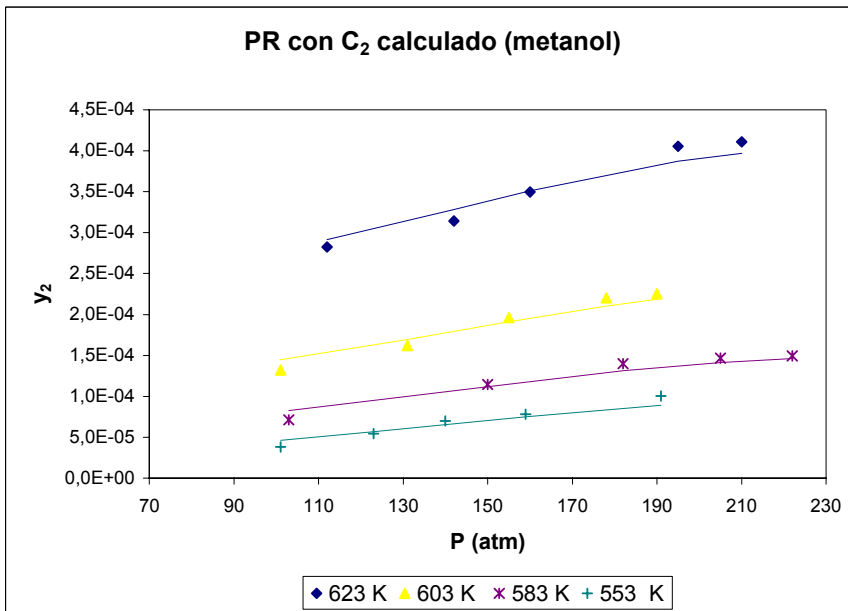


Figura 5.87. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C₂ calculado (metanol).

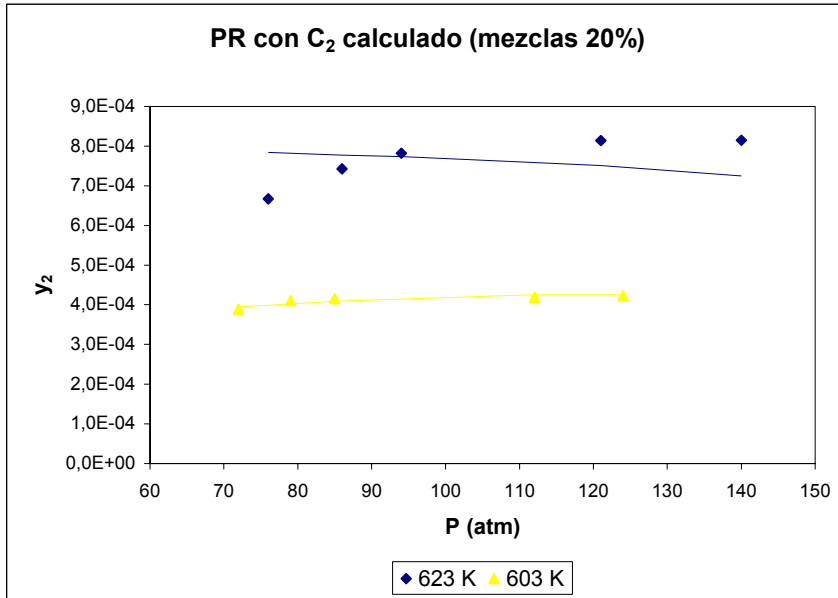


Figura 5.88. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C₂ calculado (mezclas al 20% en moles).

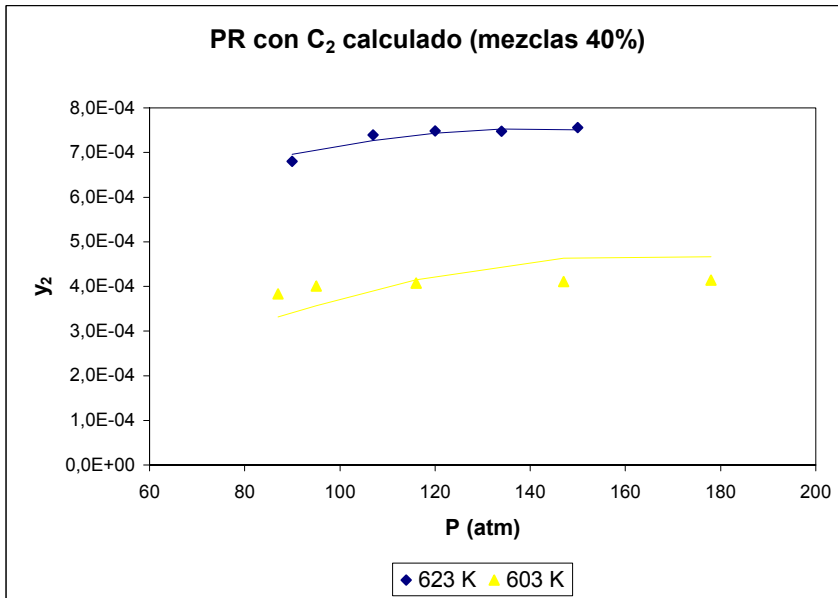


Figura 5.89. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C₂ calculado (mezclas al 40%).

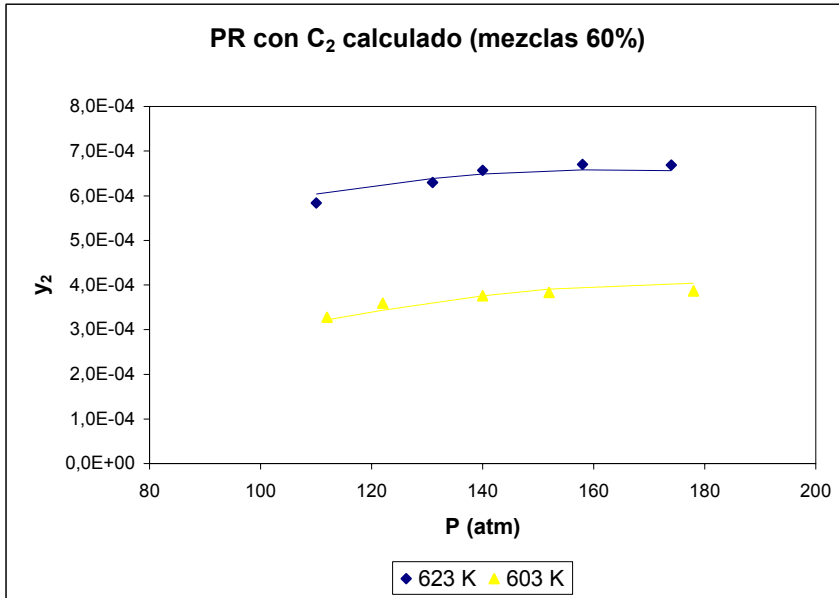


Figura 5.90. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C₂ calculado (mezclas al 60%).

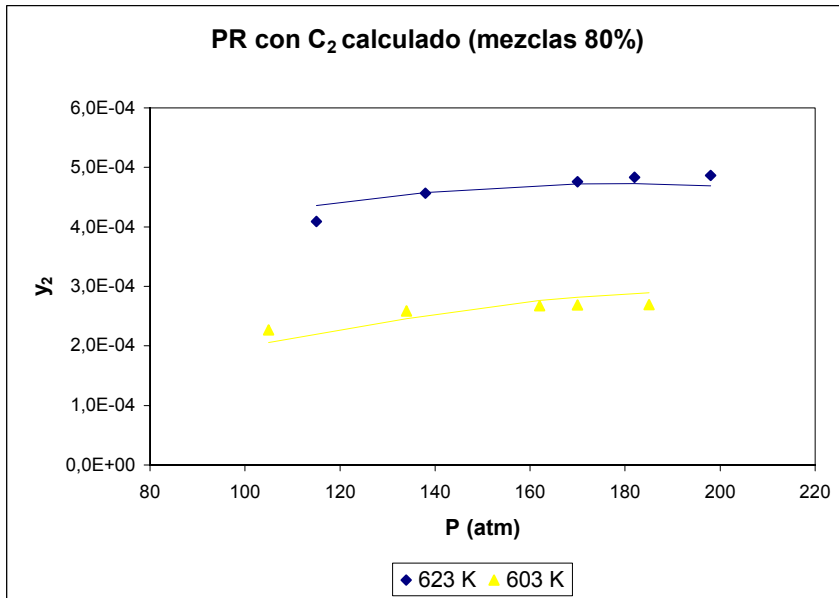


Figura 5.91. Comparación de la solubilidad experimental y la calculada mediante el modelo de Peng-Robinson con C₂ calculado (mezclas al 80%).

Los valores del parámetro C_2 (medida de las fuerzas de interacción entre las moléculas de bitumen) de la ecuación de Peng-Robinson calculados mediante el ajuste de datos experimentales y los calculados mediante métodos de contribución de grupos se comparan en la tabla 5.97. Gráficamente la comparación entre los valores experimentales (representados por puntos) y los calculados (representados por líneas) se muestra en la figura 5.92 cuando se trabajó con tolueno y metanol como disolventes, y en la figura 5.93 cuando los disolventes utilizados fueron las mezclas tolueno-metanol.

Tabla 5.97. Comparación del parámetro C_2 (calculado y experimental) PR.

PR		DISOLVENTE					
C_2	T (K)	Toluen	MeOH	20%	40%	60%	80%
Ajustada (experiment.)	633	17,2					
	623	18,2	20,0	13,7	13,6	17,5	19,9
	613	17,9					
	603	18,5	21,1	9,64	10,9	14,4	14,2
	583		22,4				
	553		25,9				
Calculada (contribución de grupos)	633	14,1					
	623	14,9	18,0	9,26	13,2	15,9	17,5
	613	16,0					
	603	17,4	18,8	9,84	15,1	16,2	17,6
	583		19,6				
	553		20,9				

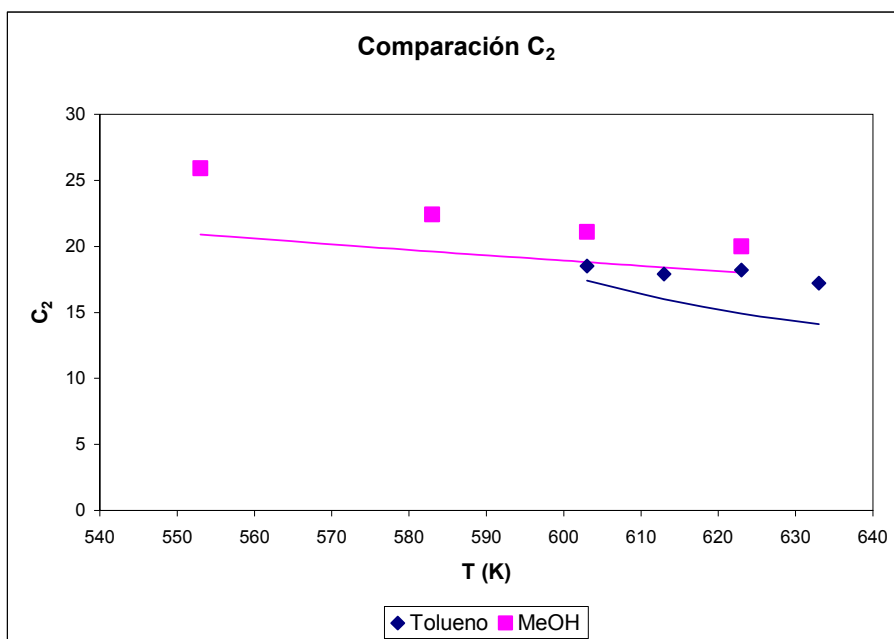


Figura 5.92. Comparación del parámetro C_2 de la EoS PR para el tolueno y el metanol (calculado-líneas y ajustado-puntos).

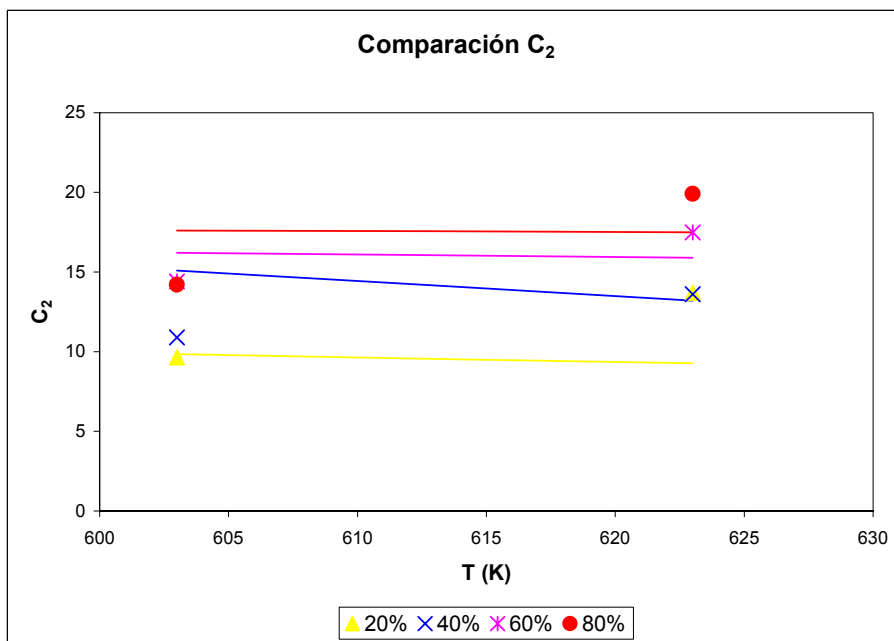


Figura 5.93. Comparación del parámetro C_2 de la EoS PR para el tolueno y el metanol (calculado-líneas y ajustado-puntos).

Teniendo en cuenta la figura 5.92 se observa como el valor del parámetro C_2 obtenido a partir del ajuste de los datos experimentales es mayor al obtenido mediante métodos de contribución de grupos; mientras que cuando se aplicó el modelo de Soave ocurría lo contrario; es decir, los valores hallados experimentalmente eran en todos los casos inferiores a los calculados utilizando el modelo UNIFAC. Cuando se trabajó con mezclas de disolventes los valores fueron intermedios (figura 5.93).

Cuando se aplicó la ecuación de Peng-Robinson en el modelo termodinámico para el ajuste de datos, el error definido como AARD fue en todos los casos inferior al hallado cuando se utilizó la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong. También se encontró que las presiones de sublimación cumplían mejor la ecuación de Clausius-Clapeyron cuando se calcularon mediante la ecuación de PR.

Cuando se utilizaron los modelos de Soave y PR con dos parámetros ajustables (P_2^{sub} y C_2), el primero predice una menor interacción entre las moléculas de bitumen (menores valores de C_2), mientras que en el de PR los valores de C_2 son más elevados ya que, como se discutió anteriormente, introduce un término para dar un mayor efecto a las fuerzas atractivas lo que supone una mejor predicción para la interacción entre las moléculas de soluto.

Todo lo anterior sirve de justificación al hecho de que cuando se utiliza el modelo de Soave, C_2 sea inferior a cuando se utiliza la EoS de Peng-Robinson, mientras que el método UNIFAC predice una interacción molecular (atractiva) intermedia entre ambos modelos.

La resolución del modelo termodinámico de solubilidad utilizando ecuaciones de estado y reglas de mezclas permite calcular el equilibrio con sólo dos parámetros ajustables; un parámetro medida de las fuerzas de

interacción entre las moléculas del soluto y la presión de sublimación (C_2 y P_2^{sub}). Una vez conocidos estos parámetros y su relación con la temperatura se podría predecir el equilibrio en diferentes condiciones de trabajo.

Sin embargo, y como se ha visto posteriormente, el parámetro C_2 se puede estimar mediante modelos de contribución de grupos, de manera que la predicción del equilibrio requeriría únicamente el conocimiento de la presión de sublimación del soluto. Esto supondría que en sistemas en que las propiedades del soluto son conocidas se podría hacer una primera aproximación del equilibrio sin necesidad de experimentación.

De hecho, y de acuerdo con el método anterior, Faúndez y colaboradores (Faúndez, 2007), lo utilizaron para calcular la presión de sublimación de diferentes sólidos a partir de los datos de solubilidad con distintos solventes en condiciones supercríticas. Sus resultados muestran que dicha presión de sublimación para un sólido dado, es independiente del disolvente utilizado. Además, el error entre la presión de sublimación calculada por este método y la experimental es, en todos los casos, inferior al 10%.

Lo anteriormente expuesto indica que, en una primera aproximación, se podría predecir el equilibrio de solubilidad de un sólido en cualquier disolvente en condiciones supercríticas sin necesidad de experimentación, únicamente conociendo la presión de sublimación del mismo y calculando el parámetro de interacción C_2 mediante métodos de contribución de grupos.

Como conclusión se puede indicar que, en el presente trabajo se ha estudiado la extracción en condiciones supercríticas del bitumen contenido en las pizarras de Puertollano (Ciudad Real) utilizando como disolventes tolueno, metanol y sus mezclas. Se ha encontrado que el bitumen extraído con los diferentes solventes tiene distinta composición.

De acuerdo con lo encontrado por Yanik (Yanik, 1995), que mostró que el tipo de proceso utilizado para extraer el bitumen influía en la naturaleza del mismo.

En este estudio se ha mostrado que la naturaleza del bitumen cambia en función del disolvente utilizado, aunque no para las distintas condiciones de operación, ya que en este caso siempre se trabajó con temperaturas inferiores a las de pirólisis y superiores a las críticas del disolvente. El hecho de que la composición del bitumen varíe con el disolvente pone de manifiesto que hay una interacción química, de manera que el disolvente ataca la estructura del bitumen contenido en las pizarras.

A lo largo de todo el trabajo se ha observado que los productos de extracción obtenidos cuando se utilizó como disolvente mezclas metanol-tolueno al 40% en moles de metanol, son más ligeros (menor peso molecular medio) y de tamaño inferior a los obtenidos con otros solventes. Asimismo hay que tener en cuenta que cuando se aplicó el modelo de Chrastil, se obtuvo un valor del parámetro de solvatación k menor para los casos en que se utilizaron mezclas tolueno-metanol al 20 y 40% en moles de metanol; es decir, se necesitan menos moléculas de disolvente para extraer el bitumen cuando se trabaja con estas mezclas. Por otro lado, también se observó una mayor influencia de la solubilidad del bitumen con la temperatura cuando se trabajó con las mezclas de disolventes al 20 y 40% (parámetro a).

Estos hechos hacen suponer que debe haber una interacción fuerte entre las moléculas de tolueno y metanol para composiciones cercanas al 40% en moles de metanol que hace que actúen de forma distinta en la extracción a como lo harían por separado, lo que se traduciría en una extracción de compuestos más ligeros, ya que las fuerzas de unión del metanol y tolueno harían que hubiera una interacción menor con las moléculas de bitumen.

En condiciones normales se ha observado un azeótropo de mínimo punto de ebullición (Burke, 1964; Ocón, 1969) para las mezclas metanol-tolueno al 88,5% en moles de metanol y con una temperatura de ebullición de 336,6K (figura 5.94). A nivel molecular un azeótropo de mínimo punto de ebullición refleja atracciones intermoleculares más energéticas entre pares de moléculas diferentes que entre moléculas iguales.

Al no disponer de datos experimentales de equilibrio para el sistema tolueno-metanol a otras temperaturas y presiones podemos deducir como variaría la composición del azeótropo con la presión y la temperatura de una manera cualitativa.

La ley de Vreski (Swietoslawski, 1963) enuncia que en el caso en que se encuentre un máximo en la presión de vapor (punto de ebullición mínimo), la concentración del componente que tiene una mayor entalpía de evaporación aumenta con la presión. Mientras que si se encuentra un mínimo en la presión de vapor (punto de ebullición máximo) en condiciones isotermas, el cambio en la presión produce una disminución en la concentración del componente que tiene una entalpía de evaporación más alta.

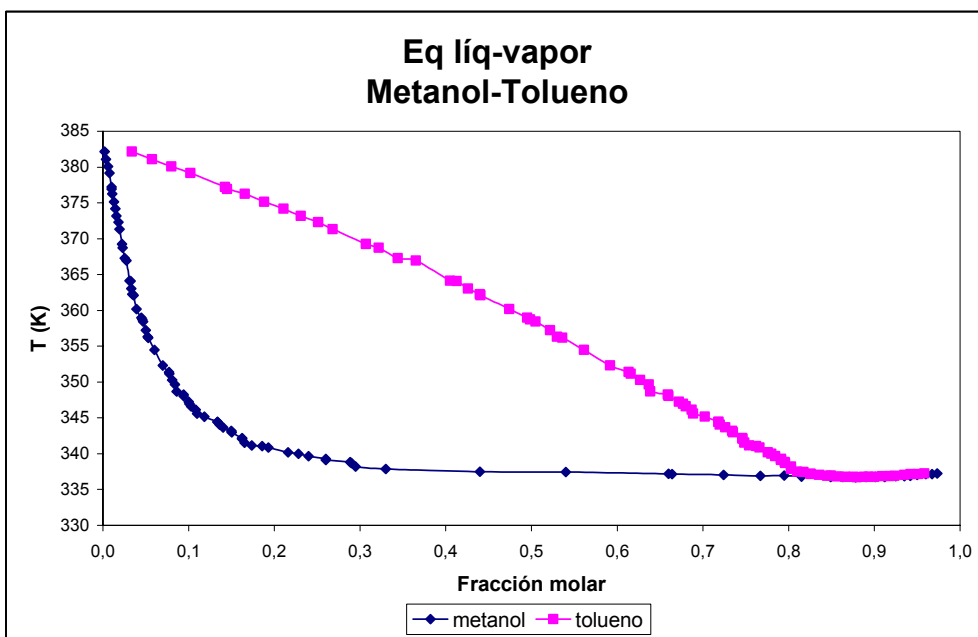


Figura 5.94. Equilibrio líquido-vapor de la mezcla metanol-tolueno a $P=1$ bar (Datos de Ocón, 1969).

Las entalpías de evaporación del tolueno y el metanol calculadas a 298K (Perry, 1999) son 38,275 kJ/mol y 38,035 kJ/mol, respectivamente. Esto quiere decir que según la ley de Vreski aumentaría la cantidad de tolueno en la concentración del azeótropo, o lo que es lo mismo disminuiría la de metanol, lo cual estaría de acuerdo con la suposición de que exista un azeótropo para concentraciones cercanas al 40% en moles de metanol.

En cuanto a la temperatura, Paulewski (Swietoslawski, 1963) encontró, en el caso más simple, una relación lineal entre el incremento de la temperatura crítica de mezclas líquidas binarias y el incremento en la concentración del componente que tiene la temperatura crítica más alta. El tolueno tiene una $T_c = 591,8\text{K}$ y el metanol de $T_c = 412,6\text{K}$; lo que hace suponer que las mezclas al 20 y al 40% en moles de metanol tendrán una temperatura crítica más alta que las del 60 u 80%.

Si representamos los tipos de equilibrio de fases binarios conocidos (Van Konynenburg, 1980) mostrados en la figura 3.2. y dado que un diagrama de tipo II se asocia a mezclas amoníaco-tolueno y un diagrama tipo III a mezclas etano-metanol, podría suponerse que el sistema estudiado se asemejará a uno de los dos diagramas (tipo II ó III). Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos diagramas se complicarían por la presencia de una línea azeotrópica, aunque la característica esencial de este tipo (y también de las mezclas de tipo IV) es la línea crítica continua líquido-vapor que es distinta de la línea crítica líquido-líquido. Como se muestra en el diagrama, la línea crítica comienza en C_2 y tiene una pendiente inicial negativa, pero no tiene que ser siempre así; la pendiente puede ser positiva al principio y hacerse negativa a altas presiones. Además, la línea de tres fases LLV puede, en algunos casos, aparecer por encima de la curva de presión de vapor del componente 1.

El cálculo de los diagramas de fases mediante ecuaciones de estado concuerda cuantitativamente, sólo para los diagramas de tipo I y II; por lo que es difícil predecir el comportamiento de mezclas que posean grandes diferencias en el tamaño molecular o en polaridad.

Lo anteriormente expuesto da una idea de la complejidad de los equilibrios de mezclas binarias y de la dificultad de conocer "*a priori*" el comportamiento de estas mezclas en estado supercrítico. Sin embargo, y a la vista de los resultados experimentales, se puede suponer que existe una interacción fuerte entre las moléculas de tolueno y metanol para mezclas con composiciones comprendidas entre el 20 y el 40 % en moles de metanol, y que es muy posible que las condiciones de trabajo sean próximas a las críticas de la mezcla, lo que se traduciría en una mayor influencia de la presión y la temperatura en la extracción.

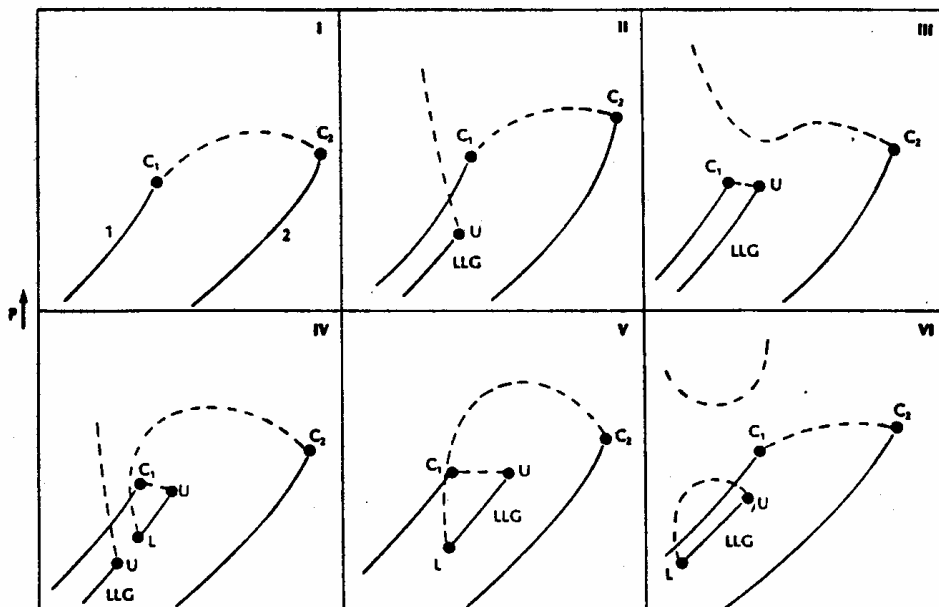


Figura 3.2. Diagramas bidimensionales PT derivados de los seis tipos de diagramas de fases tridimensionales de sistemas binario (Van Konynenburg, 1980).

Las relaciones que expresan la fugacidad en función de las propiedades macroscópicas fundamentales son exactas y bien conocidas; y se pueden resolver fácilmente con ordenadores. La dificultad está en la incapacidad de caracterizar y predecir con suficiente precisión las propiedades configuracionales (principalmente volumétricas) de los fluidos puros y, aún más, de las mezclas de fluidos; esta incapacidad es, a su vez, una consecuencia del insuficiente conocimiento de las fuerzas intermoleculares. Para mejorar este conocimiento se requieren, por un lado, nuevos resultados de la física teórica molecular y, por otro, datos experimentales más precisos de las propiedades de equilibrio de mezclas densas, especialmente, las que contienen uno o más componentes polares.

Para cálculos líquido-vapor a alta presión, necesitamos una ecuación de estado capaz de describir las propiedades de ambas fases. En las aplicaciones más frecuentes, se utiliza una ecuación de estado del tipo de van der Waals junto con las propiedades volumétricas. En el caso de una mezcla fluida se suponen las mismas que las de un fluido puro hipotético cuyas constantes características (a , b) son un promedio de la composición. El procedimiento para promediarlas viene dado por las reglas de mezcla (fundamentalmente empíricas). Se han propuesto muchas reglas de mezcla, pero no hay una conclusión clara para indicar cual es la mejor. Para obtener una buena concordancia con los valores experimentales, los detalles de la regla de mezcla suelen ser menos importantes que el número y fiabilidad de los parámetros binarios ajustables que aparecen en las reglas de mezcla.

Cuando la polaridad o la asociación química son importantes (por ejemplo, ácidos carboxílicos, alcoholes, fluoruro de hidrógeno), es necesario superponer sobre la ecuación de estado "física" la contribución de las fuerzas "químicas". La contribución principal de los efectos químicos a las propiedades termodinámicas se debe al cambio en el número de partículas; por ejemplo, en la dimerización, dos partículas se juntan para formar una sola partícula produciendo un descenso de entropía. El grado de asociación debido a los equilibrios químicos depende no sólo de la temperatura y la presión, sino también y frecuentemente, de forma muy importante, de la concentración. Como resultado, cuando las fuerzas "químicas" son importantes, suele observarse un comportamiento de fases complejo.

Aunque se conoce bien las relaciones termodinámicas fundamentales que gobiernan el equilibrio de fases a alta presión, estas relaciones no pueden llevarse a la práctica sin buenos modelos de termodinámica molecular. Los buenos modelos escasean, especialmente para

aplicaciones en las regiones cerca de las condiciones críticas. El desarrollo de las simulaciones moleculares puede mejorar nuestra comprensión de los fluidos y sus mezclas en distintas condiciones, incluyendo altas presiones. En aplicaciones prácticas, el desafío será traducir este mejor entendimiento en el establecimiento de modelos razonablemente simples y, a la vez, suficientemente precisos que permitan realizar cálculos fiables orientados a la ingeniería (Prausnitz, 2000).

En el presente trabajo se ha concluido que, en una primera aproximación, se podría predecir el equilibrio de solubilidad de un sólido en cualquier disolvente en condiciones supercríticas sin necesidad de datos experimentales, únicamente conociendo la presión de sublimación del mismo y calculando el parámetro de interacción C_2 mediante métodos de contribución de grupos.

VI. CONCLUSIONES

- Se ha estudiado la extracción supercrítica de bitumen de pizarras bituminosas procedentes de Puertollano (Ciudad Real) mediante el análisis del equilibrio utilizando como disolventes tolueno, metanol y mezclas tolueno-metanol al 20, 40, 60 y 80% en moles de metanol.
- Las pizarras de Puertollano (Ciudad Real) utilizadas en el presente trabajo eran de un tamaño medio de 1,20 mm (fracción comprendida entre 1,00 y 1,41 mm); contienen un 17,2% en peso de kerogeno y una humedad de 0,52%; la cantidad de gas ocluido es de 1,5%. Por otro lado, la cantidad de bitumen que es capaz de extraer el disolvente (tanto el tolueno como el metanol) en condiciones normales se consideró despreciable.
- Se realizaron una serie de experiencias previas con el objeto de determinar los parámetros que afectaban al equilibrio. Estos parámetros son la velocidad de agitación, la cantidad de muestra utilizada y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Se decide finalmente utilizar una cantidad de muestra de aproximadamente 4 g, una agitación moderada (entre 100 y 150 rpm) y un tiempo mínimo de operación de 4 h, tanto para los equilibrios estudiados con tolueno como con los de metanol o sus mezclas.
- El bitumen extraído con los diferentes disolventes y bajo las distintas condiciones de operación se analizó mediante cromatografía de gases asociada a un detector de masas. Se observó que el efecto de las condiciones afectaba únicamente a la cantidad que de cada compuesto se extraía, pero no a la naturaleza química del bitumen. Además el bitumen extraído con tolueno y el extraído con metanol presentaban diferencias notables en cuanto a su composición.
- A nivel cualitativo se vio que el bitumen obtenido utilizando tolueno era rico en compuestos aromáticos, tipo naftaleno o derivados del benceno, con muy poca proporción de hidrocarburos lineales (saturados e

insaturados). En el caso del metanol, la mayoría de las especies encontradas eran hidrocarburos lineales, saturados e insaturados, y algunas especies aromáticas.

- A nivel cuantitativo se realizaron análisis acerca de los compuestos extraídos y la cantidad relativa de los mismos. Esto permitió calcular los pesos moleculares de los bitúmenes extraídos, siendo de 157 g/mol cuando el disolvente contiene un 40% en moles de metanol, y de 202 g/mol cuando el disolvente utilizado es el metanol.

- Del análisis cromatográfico se dedujo que en el proceso de extracción del bitumen con fluidos supercríticos se producen dos efectos; por un lado, una rotura de enlaces que da lugar a hidrocarburos de más bajo peso molecular (el kerogeno pasa a bitumen). Y por otro, una interacción química entre el soluto y el disolvente.

- La cantidad máxima extraída con tolueno a 633K fue del orden al 25% del peso inicial de pizarra, mientras que cuando se estudió la pirólisis la máxima pérdida de peso debida a la cantidad de kerogeno, humedad y gases ocluidos que contenían las pizarras era de algo más del 19%; esto representaba más del 100% del kerogeno frente al 70% que se obtendría por pirólisis.

Otros autores obtuvieron rendimientos de hasta el 121% cuando trabajaron con tolueno supercrítico a 667K, estos autores justifican este resultando suponiendo que para esas temperaturas existen fenómenos de pirólisis dentro de las pizarras. Sin embargo, otra posible explicación es que el tolueno quedara embutido dentro de la estructura del bitumen produciéndose una interacción química entre ambos, como se pone de manifiesto en los análisis cromatográficos realizados.

- La extracción del bitumen con los diferentes disolventes aumentaba a medida que aumentaba la temperatura. El incremento de la presión

también favorecía la extracción de bitumen hasta un máximo, a partir del cual la cantidad extraída se mantenía prácticamente constante.

- El hecho de que para una misma temperatura la solubilidad sea mayor a medida que la presión es mayor, se explica por el aumento de densidad del fluido supercrítico al aumentar la presión. Sin embargo, a medida que aumenta la presión también se produce un aumento de viscosidad y una disminución de la difusividad, luego habrá un punto en que el fluido no sea capaz de extraer el solvente de la matriz de roca.

- Para explicar el aumento de solubilidad con la temperatura a presión constante, hay que tener en cuenta que el kerogeno presente en las pizarras es insoluble y que ha de pasar a bitumen el cual está constituido por sustancias de bajo peso molecular que son vaporizables; por lo tanto, es lógico suponer que el efecto de la presión de vapor del soluto es el factor predominante en la extracción, más que la disminución de la densidad del disolvente que provoca el aumento de temperatura.

- En cuanto a la capacidad de extracción de los disolventes utilizados, se observó que el solvente más adecuado para llevar a cabo la extracción era el tolueno, y el peor el metanol, y como a medida que van enriqueciéndose las mezclas en tolueno la cantidad de bitumen extraída era mayor. Esto era de esperar si se tiene en cuenta que en general y como primera aproximación, la solubilidad de una sustancia aumenta cuando aumenta la temperatura crítica del disolvente, o cuando decrece la diferencia entre las temperaturas críticas del soluto y disolvente.

- Se compararon las densidades del tolueno en condiciones supercríticas calculadas con diferentes ecuaciones de estado: Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong y Lee-Kesler; con datos de densidades experimentales encontrados en la bibliografía (Bazaev, 2001).

La ecuación de Soave (SRK) no reproducía con exactitud el comportamiento del tolueno supercrítico a pesar de que la tendencia sea la

misma. Para presiones relativamente bajas (hasta 125 atm a 633 K) los valores calculados mediante la correlación de Lee-Kesler se ajustan con buena exactitud a los experimentales. Para presiones más elevadas los datos experimentales se ajustan mejor a la ecuación de Peng-Robinson, pero se intuye que a presiones más altas la curva experimental transcurriría entre las curvas correspondientes a las ecuaciones de Lee-Kesler y Peng-Robinson.

Todo esto se explica debido a que a medida que aumenta la presión en un fluido las fuerzas de atracción moleculares tienden también a aumentar y por tanto, el volumen molar disminuye. Esto, en una EoS implica que el co-volumen (b) tenga menor importancia a la hora de evaluar la densidad. Frente a la EoS SRK, la EoS de Peng-Robinson añade un nuevo factor en el denominador del segundo término ($b^*(V-b)$) que hace que la densidad aumente más rápidamente con la presión, es decir, que las fuerzas atractivas tengan mayor efecto. De la misma manera los términos de la ecuación de Lee-Kesler $\frac{B}{V_r}$, $\frac{C}{V_r^2}$, etc., se relacionan con las atracciones entre pares de moléculas, tríos, etc., respectivamente.

- De la misma manera que se trabajó con el tolueno, se hizo con el metanol, con el que se utilizaron las ecuaciones de PR y SRK. Para presiones superiores a 150 atm las curvas relativas a las EoS se separan mucho de la curva de datos experimentales. Esto se debe a que el metanol es una molécula polar y es de esperar que al aumentar la presión aumentes fuertemente las interacciones moleculares.

- En cuanto a las densidades de mezclas calculadas mediante la ecuación de PR y SRK y las reglas de mezclas de Hurón-Vidal; se observó como la densidad aumentaba a medida que aumentaba la cantidad de tolueno en la mezcla. Sin embargo, las densidades de la mezcla al 80% en moles de metanol lejos del punto crítico son inferiores a la del metanol

puro; ello puede ser debido, a que como se discutió anteriormente, ninguna de estas ecuaciones de estado reproducen bien el comportamiento del metanol a presiones superiores a 150 atm.

- Para correlacionar los datos de solubilidad se utilizó el modelo de Chrastil, el cual es un modelo semiempírico que consta de 3 parámetros ajustables: un parámetro de solvatación (k), un parámetro relacionado con la variación de entalpía del proceso (a') y otro suma de una constante de integración y de los pesos moleculares del soluto y disolvente (b'). El modelo de Chrastil supone que el factor k es independiente con la temperatura.

Cuando se trabajó con tolueno como disolvente se encontró una variación de k comprendida entre $1,56 \pm 0,13$ a 603 K y $0,85 \pm 0,02$ a 613 K. Posteriormente se estudió el error que se cometería suponiendo k constante, observándose que la mayor desviación entre los datos experimentales y los calculados suponiendo k independiente de la temperatura correspondían a bajas presiones, menores de 60 atm.

- Una vez eliminados estos datos se observó que el modelo de Chrastil correlacionaba con buena exactitud los datos experimentales, en todos los casos el error AARD era inferior al 10%, y excepto para el caso del metanol y para la mezcla al 20% en moles de metanol, el error asociado era menor del 5%. También se observó como no había diferencia en el valor de los parámetros cuando se utilizó la ecuación de SRK o la de PR para el cálculo de las densidades de los disolventes.

- El parámetro de solvatación k , tiene un valor de 0,9 y de 1,0 para las mezclas al 20 y 40% en moles de metanol respectivamente; mientras que para el tolueno $k = 1,2$ y para el metanol $k = 1,5$. En el caso de las mezclas al 60 y 80% en moles de metanol los valores de k son de

aproximadamente 1,4 y 1,3 respectivamente, valores que son intermedios entre los del tolueno y los del metanol.

El hecho de que el parámetro de solvatación sea menor para las mezclas al 20 y 40%, parece indicar algún tipo de interacción entre el tolueno y metanol, de forma que esa interacción produciría una agregación de moléculas, una especie de azeótropo, por lo que se modificaría la interacción entre el solvente y el soluto.

- En cuanto a los parámetros a' y b' de la ecuación de Chrastil, y teniendo en cuenta su definición, permiten calcular la constante q y la variación de entalpía del proceso (ΔH).

La variación de entalpía ΔH del proceso es positiva en todos los casos estudiados, lo que indica que el proceso de extracción del bitumen en un fluido supercrítico es endotérmico, lo cual justificaría que al aumentar la temperatura aumente también la cantidad extraída.

Se obtuvieron valores más altos de ΔH cuando se trabajó con las mezclas que en el caso de utilizar los disolventes puros; los valores más elevados se dan para las mezclas al 20 y al 40% en moles de metanol. Este hecho parece ratificar la hipótesis, dada anteriormente, de que haya una cierta agregación molecular entre el tolueno y el metanol para esa composición.

El calor específico a presión constante relaciona la variación de entalpía con la temperatura y en las proximidades del punto crítico presenta un valor máximo y va disminuyendo a medida que la temperatura aumenta, lo que haría suponer, que las mezclas al 20 y al 40% en moles de metanol tendrían una temperatura crítica más alta que las de los disolventes puros o la de las mezclas al 60 ú 80%.

- Finalmente apuntar que el uso de la ecuación de Chrastil para el cálculo de la solubilidad del bitumen en diferentes solventes reproduce el

comportamiento del sistema con un error inferior al 10%. Teniendo en cuenta su sencillez y el escaso número de parámetros que se manejan, se concluye que es una buena forma de correlacionar los datos experimentales, aunque debe manejarse con reservas en amplios intervalos de temperatura y presiones cercanas a la crítica del disolvente.

- Se estudió la solubilidad del bitumen en los diferentes disolventes utilizando las EoS de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y la de Peng-Robinson (PR) junto con la regla de mezclas de Huron-Vidal. La resolución de la ecuación termodinámica de equilibrio permite correlacionar los datos experimentales con dos parámetros ajustables: la presión de sublimación del soluto (P_2^{sub}) y un parámetro que relaciona la interacción entre las moléculas del soluto (C_2).

- Cuando se utilizó el modelo propuesto por Soave se observó un buen ajuste de los datos experimentales, con errores comprendidos entre el 1 y el 4%. Cuando se trabajó con la ecuación de PR el error fue siempre menor del 5%.

- La aplicación de estos modelos en condiciones diferentes a las estudiadas experimentalmente requiere el conocimiento de la variación de P_2^{sub} y C_2 con la temperatura. En cuanto a la presión de sublimación se prueba que cumple con aceptable precisión la ecuación de Clausius-Clapeyron.

El valor de C_2 calculado utilizando la EoS de Peng-Robinson es en todos los casos superior al encontrado cuando se aplicó el modelo de Soave. Este hecho es lógico si se tiene en cuenta que la ecuación de P-R introduce un término que hace que las fuerzas atractivas entre las moléculas tengan un mayor efecto.

Se observó poca variación del parámetro C_2 con la temperatura, excepto para el caso en que se utilizó metanol como disolvente; esto

puede ser debido a que dado que C_2 indica las interacciones entre las moléculas de soluto y puesto que como se discutió anteriormente el bitumen extraído con metanol está constituido por moléculas con un marcado carácter polar (debido a que es muy probable que el metanol reaccione con el bitumen); es lógico pensar que las interacciones debido a cargas eléctricas tendrán una mayor influencia con la temperatura que las interacciones debidas a otro tipo de fuerzas más débiles.

- Se consideró a C_2 constante con la temperatura e igual al promedio de los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales, se observó como el error AARD aumenta de un 4% hasta el 9,5%; lo que indica que se podrían extrapolar los datos a otras condiciones de presión y temperatura siempre y cuando no se alejasen mucho de las condiciones para las cuales se ha calculado C_2 .

- Se estimó el valor del parámetro C_2 para cada uno de los disolventes y para cada temperatura, mediante métodos de contribución de grupos y empleando la regla de mezclas de Huron-Vidal.

Cuando se utilizó la ecuación de SRK el error AARD llegó hasta el 20%. Mientras que cuando se utilizó la ecuación de PR el error aumentaba desde aproximadamente el 5% cuando se aplicó el modelo ajustando dos parámetros hasta algo más del 10% cuando se sustituyó el valor de C_2 calculado al modelo y se ajustó únicamente la presión de sublimación.

Representando la solubilidad del bitumen experimental y la calculada utilizando el valor de los parámetros dados, frente a la presión se puso de manifiesto como las mayores desviaciones entre los datos experimentales y los calculados se dan para presiones próximas a las críticas de los disolventes.

- A lo largo de todo el trabajo se ha observado como los productos de extracción obtenidos cuando se utilizaron mezclas metanol-tolueno al 40% en moles de metanol son más ligeros (menor peso molecular medio) y de

tamaño inferior a los obtenidos con otros solventes. Esto puede ser debido a una interacción entre los solventes; al igual que se ha observado un azeótropo de mínimo punto de ebullición para las mezclas metanol-tolueno al 88,5% en moles de metanol en condiciones normales, podría pensarse que en las condiciones supercríticas y para composiciones cercanas al 40% hay una interacción fuerte entre los disolventes que hace que actúen de forma distinta en la extracción a como lo harían por separado, lo que se traduciría en una extracción de compuestos más ligeros.

- Utilizando ecuaciones de estado y métodos de contribución de grupos se podría predecir el equilibrio de solubilidad de un sólido en cualquier disolvente en condiciones supercríticas sin necesidad de datos experimentales, únicamente conociendo la presión de sublimación del mismo y calculando el parámetro de interacción C_2 .

VII. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- **Abbott, M.M., Prausnitz, J.M.;** “*Generalized van der Waals Theory: A Classical Perspective*”, *Fluid Phase Equilibria*, 37, 29 (1987).
- **Adachi, Y., Lu, B.C.Y.;** “*Supercritical Fluid Extraction with Carbon Dioxide and Ethylene*”, *Fluid Phase Equilibria*, 14, 147 (1983).
- **Adachi, Y., Sugie, H.;** “*A New Mixing Rule-Modified Conventional Mixing Rule*”; *Fluid Phase Equilib.*, 28, 103 (1986).
- **Akar, A., Ekinci, E.;** “*Production of Chemicals from Oil Shales*”. *Fuel* 74(8), 1113 (1995).
- **Al-Sharrab, G.K., Ali, S.H., Fahim, M.A.;** “*Solubility of Anthracene in Two Binary Solvents Containing Toluene*”; *Fluid Phase Equilibria*, 193, 191 (2002).
- **Alonso, G.E.;** “*Estudio de la Regeneración de un Suelo Industrial Contaminado de Hidrocarburos Mediante Extracción con Fluidos Supercríticos y Destrucción de los Contaminantes por Oxidación en Agua Supercrítica*”. Tesis doctoral, Universidad de Valladolid (2001).
- **Anderko, A.;** “*Equation-of-State Methods for the Modelling of Phase Equilibria*”; *Fluid Phase Equilib.*, 61, 145 (1990).
- **Anisimov, M.A., Povodyrev, A.A., Sengers, J.V.;** “*Crossover Critical Phenomena in Complex Fluids*”; *Fluid Phase Equilib.*, 158-60, 537 (1999).
- **Anitescu, G., Tavlarides, L.L.;** “*Supercritical Extraction of Contaminants from Soils and Sediments*”; *Journal of Supercritical Fluids*, 38, 167 (2006).
- **Ashour, I., Aly, G.;** “*Effect of Computation Techniques for Equation of State Binary Interaction Parameters on the Prediction of Binary VLE Data*”; *Comput. Chem. Eng.*, 20, 79 (1996).

- **Ashour, I., Almehaideb, R., Fateen, S.-E., Aly, G.;** *“Representation of Solid-Supercritical Fluid Phase Equilibria using Cubic Equations of State”*; Fluid Phase Equilibria, 167, 41 (2000).
- **ASTM D2887;** *“Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography”*; (2001).
- **Avaullee, L., Trassy, L., Neau, E., Jaubert, J.N.;** *“Thermodynamic Modeling for Petroleum Fluids I. Equation of State and Group Contribution for the Estimation of Thermodynamic Parameters of Heavy Hydrocarbons”*; Fluid Phase Equilibria, 139, 155 (1997).
- **Avaullee, L., Neau, E., Jaubert, J.N.;** *“Thermodynamic Modeling for Petroleum Fluids II. Prediction of PVT Properties of Oils and Gases by Fitting One or Two Parameters to the Saturation Pressures of Reservoir Fluids”*; Fluid Phase Equilibria, 139, 171 (1997).
- **Avaullee, L., Neau, E., Jaubert, J.N.;** *“Thermodynamic Modeling for Petroleum Fluids III. Reservoir Fluid Saturation Pressures. A Complete PVT Property Estimation. Application to Swelling Test”*; Fluid Phase Equilibria, 141, 87 (1997).
- **Avaullee, L., Duchet-Suchaux, P., Durandeau, M., Jaubert, J.N.;** *“A new Approach in Correlating the Oil Thermodynamic Properties”*; Journal of Petroleum Science and Engineering, 30, 43 (2001).
- **Avlonitis, D., Danesh, A., Todd, A.C.;** *“Prediction of VL and VLL Equilibria of Mixtures Containing Petroleum Reservoir Fluids and Methanol with a Cubic EoS”*; Fluid Phase Equilibria, 94, 181 (1994).
- **Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Reverón, H., Garrabos, Y., Cansell, F.;** *“Review of Supercritical Fluids in Inorganic Materials Science”*; Journal of Supercritical Fluids, 38, 242 (2006).
- **Baldwin, R.M., Lane, G.S., Chen, K.W.;** *“Pyrolysis of Oil Shale in Supercritical Toluene: Reaction Mechanism and Role of Hydrogen”*; Fuel Processing Technology, 13, 103 (1986).

- **Ballice, L.** “*Solvent Swelling Studies of Goynuk (Kerogen Type- I) and Beypazari Oil Shales (Kerogen Type- II)*”. *Fuel*, 82, 1317 (2003).
- **Banaszak, M., Chiew, Y.C., O’Lenick, R., Radosz, M.;** “*Thermodynamic Perturbation Theory: Lennard-Jones Chains*”; *J. Chem. Phys.*, 100, 3803 (1994).
- **Bazaev, A. R., Abdulagatov, I.M., Magee, J.W., Bazaev, E.A., Rabezkii, M.G.;** “*PVT Measurements for Toluene in the Near-Critical and Supercritical Regions*”; *J. Chem. Eng. Data*, 46, 1089 (2001).
- **Benedict, M., Johnson, C.A., Solomon, E., Rubin, L.C.;** “*Extractive and Azeotropic Distillation II. Separation of Toluene from Paraffins by Azeotropic Distillation with Methanol*”; *American Institute of Chemical Engineers*, 4, 371 (1945).
- **Beret, S., Prausnitz, J.M.;** “*Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules*”; *AIChE J.*, 23, 1123 (1975).
- **Bolz, U., Stephan, K.;** “*A New Synthetic Method for High Pressure Phase Equilibria of Ternary Mixtures*”; *Proceedings of the 2nd International Symposium on Supercritical Fluids, Boston USA, May 20-22*, 510 (1991).
- **Boublick, T.;** “*Hard-Sphere Equation of State*”; *J. Chem. Phys.*, 53, 471 (1970).
- **Boublick, T.;** “*Statistical Thermodynamics of Nonspherical Molecule Fluids*”; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85, 1038 (1981).
- **Brunner, G.;** “*Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*”; *Darmstadt: Steinkopff; New York: Springer* (1994).
- **Burke, D.E., Williams, G.C., Plank, C.A.;** “*Vapor-Liquid Equilibria for the Methanol-Toluene System*”; *J. Chem. Eng. Data*, 9 (2), 212 (1964).

- **Butcher, K.L., Medani, M.S.;** *“Thermodynamic Properties of Metanol + Benzene Mixtures at Elevated Temperaturas”*; J. Appl. Chem., 18, 100 (1968).
- **Calame, J.P., Stenier, R.;** *“CO₂ Extraction in the Flavour and Perfumery Industries”*; Chem. Ind., 12, 399 (1982).
- **Campbell, J.H.;** *“Modified In Situ Retorting: Results from LLNL Pilot Retorting Experiments”*; Lawrence Livermore Laboratory UCRL-53168 (1981).
- **Carnahan, N.F., Starling, K.E.;** *“Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres”*; J. Chem. Phys., 51, 635 (1969).
- **Carnahan, N.F., Starling, K.E.;** *“Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids”*; AIChE J., 18, 1184 (1972).
- **Cassel, E., Matt, M., Rogalski, M., Solimando, R.;** *“Phase Equilibria Modelling for Binary Systems that Contain CO₂”*; Fluid Phase Equilibria, 134, 63 (1997).
- **Cháfer, A., Berna, A., Montón, J.B., Muñoz, R.;** *“High-Pressure Solubility Data of System Etanol (1) + Epicatechin (2) + CO₂ (3)”*; Journal of Supercritical Fluids, 24, 103 (2002).
- **Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G., Radosz, M.;** *“Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids”*; Fluid Phase Equilibria, 52, 31 (1989).
- **Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G., Radosz, M.;** *“New Reference Equation of State for Associating Liquids”*; Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1709 (1990).
- **Chen, J., Fischer, K., Gmehling, J.;** *“Modification of PSRK Mixing Rules and Results for Vapor-Liquid Equilibria, Enthalpy of Mixing and Activity Coefficients at Infinite Dilution”*; Fluid Phase Equilibria, 200, 411 (2002).

- **Chen, S.S., Kreglewski, A.;** *“Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids”*; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 1048 (1977).
- **Cheng, J-S, Tang, M., Chen, Y-P;** *“Correlation of Solid Solubility for Biological Compounds in Supercritical Carbon Dioxide: Comparative Study Using Solution Model and Other Approaches”*; Fluid Phase Equilibria, 194-197, 483 (2002).
- **Cheng, K-W, Tang, M., Chen, Y-P;** *“Calculations of Solid Solubility in Supercritical Fluids Using a Simplified Cluster Solvation Model”*; Fluid Phase Equilibria, 214, 169 (2003).
- **Cheng, L., Zhang, R., Bi, J.;** *“Pirólisis of a Low-Rank Coal in Sub- and Supercritical Water”*; Fuel Processing Technology, 85, 921 (2004).
- **Chou, G.F., Prausnitz, J.M.;** *“A Phenomenological Correction to an Equation of State for the Critical Region”*; AIChE J., 35, 1487 (1989).
- **Chrastil, J.;** *“Solubilities of Solids and Liquids in Supercritical Gases”*, J. Phys. Chem., 86, 3016 (1982).
- **Christoforakos, M., Franck, E.U.;** *“An Equation of State for Binary Fluid Mixtures to High Temperatures and High Pressures”*; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 90, 780 (1986).
- **Christov, M., Dohrn, R.;** *“High-Pressure Fluid Phase Equilibria. Experimental Methods and Systems Investigated (1994-1999)”*, Fluid Phase Equilibria, 202, 153 (2002).
- **Cotterman, R.L.;** *“Phase Equilibria for Complex Fluid Mixtures at High Pressures. Development and Application of Continuous Thermodynamics”*; Ph.D. Dissertation, University of California, Berkeley (1985).
- **Coutsikos, P., Magoulas, K., Kontogeorgis, G.M.;** *“Prediction of Solid-Gas Equilibria with the Peng-Robinson Equation of State”*; Journal of Supercritical Fluids, 25, 197 (2003b).

- **Coutsikos, P., Voutsas, E., Magoulas, K., Tassios, D.P.;** *“Prediction of Vapor-Pressures of Solid Organic Compounds with a Group-Contribution Method”*; Fluid Phase Equilibria, 207, 263 (2003b).
- **Curl, R.F., Pitzer, K.S.;** *“Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids – Enthalpy, Free Energy, and Entropy”*; Ind. Eng. Chem., 50, 265 (1958).
- **Danesh, A., Xu, D.-H., Tehrani, D.H., Todd, A.C.;** *“Improving Predictions of Equation of State by Modifying its Parameters for Supercritical Components of Hydrocarbon Reservoir Fluids”*; Fluid Phase Equilibria, 112, 45 (1995).
- **Darr, J.A., Poliakoff, M.;** *“New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids”*, Chemical Reviews, 99, 495 (1999).
- **Debenedetti, P.G., Kumar, S.K.;** *“The Molecular Basis of Temperature Effects in Supercritical Extraction”*; AIChE J., 34 (4), 645 (1988).
- **Deiters, U.K.;** *“Remarks on Publications Dealing with Equations of State”*; Fluid Phase Equilibria, 161, 205 (1999).
- **Deo, M.D., Hwang, J., Hanson, F.V.;** *“Supercritical Fluid Extraction of a Crude Oil, Bitumen-Derived Liquid and Bitumen by Carbon Dioxide and Propane”*; Fuel, 71, 1519 (1992).
- **Deo, M.D., Hwang, J., Hanson, F.V.;** *“The Effect of Cosolubilizing Lighter Components on the Asphaltene Content of Heavy Oils”*; Fuel Processing Technology, 34, 217 (1993).
- **Diefenbacher, A., Türk, M.;** *“Phase Equilibria of Organic Solid Solutes and Supercritical Fluids with Respect to the RESS Process”*; Journal of Supercritical Fluids, 22, 175 (2002).
- **Dohrn, R., Brunner, G.;** *“High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1998-1993)”*; Fluid Phase Equilibria 106, 213 (1995).

- **Donohue, M.D., Prausnitz, J.M.;** *“Perturbed Hard Chain Theory for Fluids Mixtures: Thermodynamic Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology”*; AIChE J., 24, 849 (1978).
- **Durand, B.;** *“Kerogen. Insoluble Organic Matter in Sedimentary Rocks”*, Editions Technip. Paris (1980).
- **Eckert, C.A., Johnston, K.P.;** *“An Analytical Carnahan-Starling-van der Waals Model for Solubility of Hydrocarbon Solids in Supercritical Fluids”*, AIChE J., 27, 773 (1981).
- **Eckert, C.A., Jonston, K.P., Ziger, D.H.;** *“Solubilities of Hydrocarbon Solids in Supercritical Fluids. The Augmented van der Waals Treatment”*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 21, 191 (1982).
- **Economou, I.G., Donohue, M.D.;** *“Equations of State for Hydrogen Bonding System”*, Fluid Phase Equilib., 116, 518 (1996).
- **Edison, T.A., Anisimov, M.A., Sengers, J.V.;** *“Critical Scaling Laws and an Excess Gibbs Energy Model”*; Fluid Phase Equilibria, 150-151, 429 (1998).
- **Edwards, W.F., Thies, M.C.;** *“Fractionation of Pitches by Molecular Weight using Continuous and Semibatch Dense-Gas Extraction”*; Carbon, 44, 243 (2006).
- **El Harfi, K.;** *“Supercritical Extraction of Moroccan (Timahdit) Oil Shale with Water”*; J. Anal. App. Pyrol., 50, 163 (1999).
- **Elliott, J.R., Daubert, T.E.;** *“Revised Procedures for Phase Equilibrium Calculations with the Soave Equation of State”*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 743 (1985).
- **Elliott, J.R., Daubert, T.E.;** *“Evaluation of an Equation of State Method for Calculating the Critical Properties of Mixtures”*; Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1686 (1987).
- **Ely, J.F., Baker, J.K.;** *“A Review of Supercritical Fluid Extraction”*; N.B.S. Technical Note 1070, U.S. Government Printing Office, Washington (1983).

- **Erol, M.;** “*Supercritical Fluid Extraction of Turkish Lignites and Oil Shale with Toluene Mixtures*”; Fuel Science and Technol. Int., 12, 947 (1994).
- **Escobedo-Alvarado G.N., Sandler, S.I., Scurto, A.M.;** “*Modeling of Solid-Supercritical Fluid Phase Equilibria with a Cubic Equation of State-Gex Model*”; J. of Supercritical Fluids, 21, 123 (2001).
- **Faúndez, C.A., Díaz-Valdés, J., Valderrama, J.O.;** “*Detemining Sublimation Pressures from Solubility Data of Solids in Different Solvents*”; Thermochemica Acta, 402, 25 (2007).
- **Fogh, R., Rasmussen, P.;** “*Detection of High-Pressure Dew and Bubble Points Using a Microwave Technique*”; Ind. Eng. Chem. Res., 28, 371 (1989).
- **Fornari, R.E., Alessi, P., Kikie, I.;** “*High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1978-1987)*”, Fluid Phase Equilibria, 57, 1 (1990).
- **Foransiero, F., Lue, L., Bertucco, A.;** “*Improving Cubic EoSs near the Critical Point by a Phase-Space Cell Approximation*” AIChE J., 33, 729 (1999).
- **Fornari, T.;** “*Revision and Summary of the Group Contribution Equation of State Parameter Table: Application to Edible Oil Constituents*”; Fluid Phase Equilibria, 262, 187 (2007).
- **Foster, N.R., Singh, H., Yun, S.L.J., Tomasko, D.L., Macnaughton, S.J.;** “*Polar and Nonpolar Cosolvent Effects on the Solubility of Cholesterol in Supercritical Fluids*”; Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2849 (1993).
- **Fotouh, K., Shukla, K.;** “*A Comparative Study of Numerical Methods for Calculating Phase Equilibria in Fluid Mixtures from an Equation of State*”; Chemical Engineering Science, 51 (15), 3763 (1996).
- **Fox, J.R.;** “*Method of Construction of Nonclassical Equations of State*”; Fluid Phase Equilibria, 14, 45 (1983).

- **Francis, A.W.;** *“Ternary Systems of Liquids Carbon Dioxide”*; J. Phys. Chem., 58, 1099 (1954).
- **Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P.;** *“Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC”*; eds. Elsevier, New York (1977).
- **Fredenslund, A.;** *“UNIFAC and Related Group-Contribution models for Phase Equilibria”*; Fluid Phase Equilibria, 52, 135 (1989).
- **Galán, M.A. and Smith, J.M.;** *“Pyrolysis of Oil Shale. Experimental Study of Transport Effects”*; AIChE Journal, **29**, 604 (1983).
- **Galán, M.A.;** *“Cinética y Modelo de Descomposición Piroclítica en Pizarras Bituminosas”*; Anales de la Real Sociedad Española de Química, 82(2), 265 (1986).
- **Gani, R., Hytoft, G., Jaksland, C.;** *“Design and Analysis of Supercritical Extraction Processes”*; Applied Thermal Engineering, 17 889 (1997).
- **García, R., Arenillas, A., Rubiera, F., Moinelo, S.R.;** *“Supercritical Gas Extracts from Low-Quality Coals: on the Search of New Precursors for Carbon Materials”*; Fuel Processing Technology, 86, 205 (2004).
- **García-González, J., Molina, M.J., Rodríguez, F., Mirada, F.;** *“Solubilities of Hydroquinone and p-quinone in Supercritical Carbon Dioxide”*; Fluid Phase Equilibria, 200, 31 (2002).
- **Garnier, S., Neau, E., Alessi, P., Cortesi, A., Kikic, I.;** *“Modelling Solubility of Solids in Supercritical Fluids Using Fusion Properties”*; Fluid Phase Equilibria, 158-160, 491 (1999).
- **Gasem, K.A.M., Gao, W., Pan, Z., Robinson Jr, R.L.;** *“A Modified Temperature Dependence for the Peng-Robinson Equation of State”*; Fluid Phase Equilibria, 181, 113 (2001).
- **Gearhart, J.A., Darwin, L.;** *“Resid-Extraction Process Offers Flexibility”*; Oil Gas J., 74, 63 (1976).
- **Giorgio, D., Reverchon, E., Tuffano, V.;** *“Extraction of Natural Substances”*; ICP, 14, 85 (1986).

- **Ghosh, P.;** *“Prediction of Vapor-Liquid Equilibria Using Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong Equations of State”*; Chem. Eng. Technol., 22, 379 (1999).
- **Giddings, J.C., Myers, N.M., King, J.W.;** *“Dense Gas Chromatography at Pressures up to 2000 atm”*; J. Chromat. Sci., 7, 276 (1969).
- **Gmehling, J.;** *“From UNIFAC to Modified UNIFAC to PSRK with the Help of DDB”*; Fluid Phase Equilibria, 107, 1 (1995).
- **Gmehling, J.;** *“Present Status of Group-Contribution Methods for the Synthesis and Design of Chemical Processes”*; Fluid Phase Equilibria, 144, 37 (1997).
- **Gmehling, J.;** *“Potential of Thermodynamic Tools (Group Contribution Methods, Factual Data Banks) for the Development of Chemical Processes”*; Fluid Phase Equilibria, 210, 161 (2003).
- **Gómez-Prieto, M.A., Ruiz del Castillo, M.L., Flores, G., Santa-María, G., Blanch, G.P.;** *“Application of Chrastil’s Model to the Extraction in SC-CO₂ of β -Carotene and Lutein in Mentha Spicata L.”*; Journal of Supercritical Fluids, 43, 32 (2007).
- **Goodwin, R.D.;** *“Methanol Thermodynamic Properties from 176 to 673 K at Pressures to 700 Bar”*; J. Phys. Chem. Ref. Data, 16 (4), 799 (1987).
- **Gordillo, M.D., Blanco, M.A., Molero, A., Martínez de la Ossa, E.;** *“Solubility of the Antibiotic Penicillin G in Supercritical Carbon Dioxide”*; Journal of Supercritical Fluids, 15, 183 (1999).
- **Gubbins, K.E.;** *“Equations of State – New Theories”*; Fluid Phase Equilib., 13, 35 (1983).
- **Güçlü-Üstündağ, Ö., Temelli, F.;** *“Correlating the Solubility Behavior of Minor Lipid Components in Supercritical Carbon Dioxide”*; The Journal of Supercritical Fluids, 31 (3), 235 (2004).
- **Hála, E., Pick, J., Fried, V., Vilím, O.;** *“Vapour-Liquid Equilibrium”*; Pergamon Press, 2^a ed. (1967).

- **Han, S.J., Lin, H.M., Chao, K.C.;** “*Vapour-Liquid Equilibrium of Molecular Fluid Mixtures by Equation of State*”; Chem. Eng. Sci., 43, 2327 (1988).
- **Han, B.X., Peng, D.Y., Fu, C.T., Vilcsak, G.;** “*An Apparatus and Phase Equilibrium Studies of CO₂ and Heavy Hydrocarbon Systems*”; Can. J. Chem. Eng., 70, 1164 (1992).
- **Han, B.X., Yang, G., Ke, J., Mao, Can., Yan, H.;** “*Phase Equilibria of Supercritical Propane-Fengcheng Bitumen System, and the Density and Viscosity of the Liquid Phase*”; Fluid Phase Equilib., 143, 205 (1998).
- **Hannay, J.B., Hogart, J.;** “*On the Solubility of Solids in Gases*”; J. Proc. Roy. Soc. (London), 29, 324 (1879).
- **Hannay, J.B., Hogart, J.;** “*On the Solubility of Solids in Gases*”; J. Proc. Roy. Soc. (London), 30, 178 (1880a).
- **Hannay, J.B., Hogart, J.;** “*On the Solubility of Solids in Gases*”; J. Proc. Roy. Soc. (London), 30, 484 (1880b).
- **Haoquan Hu;** “*Extraction of Huandian Oil Shale with Water in Sub and Supercritical States*”, Fuel, 78, 645 (1999).
- **Hartono, R., Mansoori, G.A., Suwono, A.;** “*Prediction of Solubility of Biomolecules in Supercritical Solvents*”; Chemical Engineering Science, 56, 6949 (2001).
- **Hauthal, W.H.;** “*Advances with Supercritical Fluids [Review]*”; Chemosphere, 43, 123 (2001).
- **Heilig, M., Franck, E.U.;** “*Calculation of Thermodynamic Properties of Binary Fluid Mixtures to High Temperatures and High Pressures*”; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 93, 898 (1989).
- **Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., Bird, R.B.;** “*Molecular Theory of Gases and Liquids*”; John Wiley & Sons, Inc. (1964).
- **Hölscher, I.F., Schneider, G.M., Ott, J.B.;** “*Liquid + Liquid Equilibria of Binary Mixtures of Methanol with Hexane, Nonane and Decane at Pressures up to 150 MPa*”; Fluid Phase Equilibria, 27, 153 (1986).

- **Horstmann, S., Jabloniec, A., Krafczyk, J., Fischer, K., Gmehling, J.;** *“PSRK Group Contribution Equation of State: Comprehensive Revision and Extension IV, Including Critical Constants and α -function Parameters for 1000 Components”*, Fluid Phase Equilibria, 227, 157 (2005).
- **Hu, H., Sha, G., Chen, G.;** *“Effect of Solvent Swelling on Liquefaction of Xinglon Coal at less Severe Conditions”*. Fuel Processing Technology, 68, 33 (2000).
- **Huang, S.H., Radosz, M.;** *“Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. Extension to Fluid Mixtures”*; Ind. Eng. Chem. Res., 29, 2284 (1990).
- **Huang, Z., Guo, Y-H., Sun, G-B., Chiew, Y.C., Kawi, S.;** *“Representing Dyestuff Solubility in Supercritical Carbon Dioxide with Several Density-Based Correlations”*; Fluid Phase Equilibria, 236, 136 (2005).
- **Hubbard, A.B., Robinson, W.E.;** *“A Thermal Decomposition Study of Colorado Oil Shale”*; U.S, Bureau of Mines, Report of Investigation 4744 (1950).
- **Huron, M.J., Vidal, J.;** *“New Mixing Rules in Simple Equation of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Nonideal Mixtures”*; Fluid Phase Equilib., 3, 255 (1979).
- **Hutchenson, K.W., Roebers, J.R., Thies, M.C.;** *“Vapor-Liquid Equilibrium for Phenantrene-Toluene Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures”*; Fluid Phase Eq., 60, 309 (1990).
- **Japas, M.L., Chai Kao, C.P., Paulatis, M.E.;** *“Experimental Determination of H₂ Solubilities in Liquid Fluorocarbons”*; J. Chem. Eng. Data, 37, 423 (1992).
- **Jessop, P.G.;** *“Homogeneous Catalysis Using Supercritical Fluids: Recent Trends and Systems Studied”*; Journal of Supercritical Fluids, 38, 211 (2006).

- **Jezko, J., Gray, D., Kershaw, J.R.;** *“The Effect of Solvent Properties on the Supercritical Gas Extraction of Coal”*; Fuel Processing Technology, 5, 229 (1982).
- **Jiang, C., Pan, Q., Pan, Z.;** *“Solubility Behaviour of Solids and Liquids in Compressed Gases”*; Journal of Supercritical Fluids, 12, 1 (1998).
- **Jouyban, A., Chan, H-K., Foster, N.R.;** *“Mathematical Representation of Solute Solubility in Supercritical Carbon Dioxide Using Empirical Expressions”*; Journal of Supercritical Fluids, 24, 19 (2002).
- **Kaiser, T., Vonmerbäumer, C., Schweiger, G.;** *“A New Approach to the Determination of Fluid Phase Equilibria: Concentration Measurements by Raman Spectroscopy”*; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96, 976 (1992).
- **Kalospiros, N.S., Tzouvaras, N., Coutsikos, P., Tassios, D.P.;** *“Análisis of zero-reference pressures EoS/G^E models”*; AIChE Journal, 41, 928 (1995).
- **Kemmere, M.F., Meyer, T.;** *“Supercritical Carbon Dioxide in Polymer Reaction Engineering”*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2005).
- **Kershaw, J.R.;** *“Process Effects on the Nature of Coal Liquefaction Products”*; Fuel, 59, 413 (1980).
- **Kershaw, J.R.;** *“Solvent Effect on the Supercritical Gas Extraction of Coal. The Role of Mixed Solvents”*; Fuel Processing Technology, 5, 241 (1982a).
- **Kershaw, J.R., Jezko, J.;** *“Supercritical Gas Extraction of South African Coals”*, Sep. Sci. Technol., 17, 1 (1982b).
- **Kershaw, J.R.;** *“Supercritical Fluids in Coal Processing”*; The Journal of Supercritical Fluids, 2, 35 (1989).
- **Kershaw, J.R.;** *“Comments on the Role in Supercritical Fluid Extraction of Coal”*; Fuel, 76(5), 453 (1997).

- **Kim, C.H., Vimalchand, P., Donohue, M.D., Sandler, S.I.;** *“Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory”*; AIChE J., 32, 1726 (1986).
- **Kim, K.H., Hong, J.;** *“Equilibrium Solubilities of Spearmint Oil Components in Supercritical Carbon Dioxide”*; Fluid Phase Equilibria, 164, 107 (1999).
- **King, M.B., Kassim, K., Bott, T.R.;** *“Mass Transfer into Near-Critical Extractants”*; Fluid Phase Equilibria, 10, 249 (1983).
- **Kirk, R.E., Othmer, F.;** *“Encyclopedia of Chemical Technology”*; 18 (1979).
- **Kiselev, S.B.;** *“Cubic Crossover Equation of State”*; Fluid Phase Equil., 147, 7 (1998).
- **Kiser, R.W., Johnson, G.D., Shetlar, M.D.;** *“Solubilities of Various Hydrocarbons in Methanol”*; J. Chem. Eng. Data, 6 (3), 338 (1961).
- **Kinas, K.;** *“Influence of Size and Shape Effects on the Solubility of Hydrocarbons: The Role of Combinatorial Entropy”*; Fluid Phase Equilibria, 68, 35 (1991).
- **Kontogeorgis, G.M., Vlamos, P.M.;** *“An Interpretation of the Behavior of EoS/GE Models for Asymmetric Systems”*; Chemical Engineering Science, 55, 2351 (2000).
- **Kraska, T., Gubbins, K.E.;** *“Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water”*; Ind. Eng. Chem. Res., 35, 4727 (1996a).
- **Kraska, T., Gubbins, K.E.;** *“Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 2. Binary Mixtures of n-Alkanes, 1-Alkanols, and Water”*; Ind. Eng. Chem. Res., 35, 4738 (1996b).
- **Kraska, T., Leonhard, K.O., Tuma, D., Schneider, G.M.;** *“Correlation of the Solubility of Low-Volatile Organic Compounds in Near- and Supercritical Fluids. Part I: Applications to Adamantane and β -Carotene”*; Journal of Supercritical Fluids, 23, 209 (2002).

- **Ksibi, H.;** *“The Solvent-Solute Interaction in Supercritical solution at Equilibrium: Modeling and Related Industrial Applications”*; Int.J. Thermodynamics, 7, 134 (2004).
- **Kuenen, J.P.;** *“Die Theorie der Verdampfung und Verflüssigung vor Gemischen”*; Barth, Leipzig (1982).
- **Labadie, J.A., Luks, K.D.;** *Solid-Fluid Phase Equilibria of Compositionally Complex Mixtures: Contrast of Equilibrium and Process Treatments*; Fluid Phase Equilibria, 205, 215 (2003).
- **Larsen, B.L., Rasmussen, P., Fredenslund, A.;** *“A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing”*; Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2274 (1987).
- **Larson, K.A.; King, M.I.;** *“Evaluation of Supercritical Fluid Extraction in the Pharmaceutical Industry”*; Biotech. Progress, 2(2), 73 (1986).
- **Lee, B.I., Kesler, M.G.;** *“A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding State”*; AIChE Journal, 21, 510 (1975).
- **Lee, H.S., Mum, S.Y., Lee, H.;** *“High-Pressure Phase Equilibria of Binary and Ternary Mixtures Containing the Methyl-Substituted Butanols”*; Fluid Phase Equilib., 167, 131 (2000).
- **Lee, R.J., Chao, K.C.;** *“Extraction of 1-Methylnaphthalene and m-Cresol with Supercritical Carbon Dioxide and Ethane”*; Fluid Phase Eq., 43, 329 (1988).
- **Lermite, C., Vidal, J.;** *“A Group Contribution Equation of State for Polar and non-Polar Compounds”*; Fluid Phase Equilibria, 72, 110 (1992).
- **Liphard, K.G., Scheneider, G.M.;** *“Phase Equilibria and Critical Phenomena in Fluid Mixtures of Carbon Dioxide 2, 6, 10, 15, 19, 23 Hexamethyltetracosana up to 423 K and 100Mpa”*; J. Chem. Thermodyn., 7, 805 (1975).

- **Loos, Th. W. de, Poot, W., Swaan Arons, J. de;** *“Vapour-Liquid Equilibria and Critical Phenomena in Methanol + n-Alkane Systems”*; Fluid Phase Equilibria, 42, 209 (1988).
- **López, J.A., Trejos, V.M., Cardona, C.A.;** *“Objective Functions Análisis in the Minimization of Binary VLE Data for Asymmetric Mixtures at High Pressures”*; Fluid Phase Equilibria, 248, 147 (2006).
- **Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F.;** *“Possible Methods for Biodiesel Production”*; Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 1300 (2007).
- **Marcilla, A., Conesa, J.A., Olaya, M.M.;** *“Comments on the Problematic of the Calculation of Solid-Liquid Equilibrium”*; Fluid Phase Equilibria, 135, 169 (1997).
- **Martin, J.J.;** *“Cubic Equations of State – Which?”*; Ind. Eng. Chem. Fundam., 18, 81 (1979).
- **Martin, T.G., Williams, D.F.;** *“Gaseous Solvent Extraction of Oil Shale and Tar Sands”*; U.S. Patent 4,108,760 (1978).
- **Martínez de la Ossa, E., Galán, M.A.;** *“Extracción con Fluidos Supercríticos. (I) Fundamentos”*, Ingeniería Química, Julio, 169 (1990a).
- **Martínez de la Ossa, E., Galán, M.A.;** *“Extracción con Fluidos Supercríticos. (II) Termodinámica del Equilibrio de Fases”*, Ingeniería Química, Agosto, 125 (1990b).
- **Mathias, P.M., Klotz, H.C., Prausnitz, J.M.;** *“Equation-of-State Mixing Rules for Multicomponent Mixtures: the Problem of Invariance”*; Fluid Phase Equilibria, 67, 31 (1991).
- **Matsuda, H., Kurihara, K., Ochi, K., Kojima, K.;** *“Prediction of Liquid-Liquid Equilibria at High Pressure for Binary Systems Using EOS-GE Models: Methanol + Hydrocarbon Systems”*; Fluid Phase Equilibria, 203, 269 (2002).
- **Maurer, G.;** *“Phase Equilibria in Chemical Reactive Fluid Mixtures”*; Fluid Phase Equilibria, 116, 39 (1996).

- **McHugh, M.A., Malett, M.W., Kohn, J.P.;** *“High Pressure Fluid Phase Equilibria of Alcohol-Water-Supercritical Solvent Mixtures”*; In: *“Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions”*. 113-137. Paulaitis, M.B. et al. (eds.), Ann Arbor Sciences, Michigan (1983).
- **McHugh, M.A., Krukonis, V.J.;** *“Supercritical Fluid Extraction-Principles and Practice”*, Butterworths, Boston (1986).
- **McKay, J.F., Blanche, S.;** “ “, *Liquids Fuels Tech.*, 3, 489 (1985).
- **Mendiola, J.A., Herrero, M., Cifuentes, A., Ibáñez, E.;** *“Use of Compressed Fluids for Sample Preparation: Food Applications”*; *Journal of Chromatography A*, 1152, 234 (2007).
- **Messmore, H.E.;** *“Asphaltic Materials”*; U.S. Patent 2420185 (1943).
- **Metecan, İ. H.; Sağlam, M., Yanik, J., Ballice, L., Yüksel, M.;** *“The Effect of Pyrite Catalyst on the Hydroliquefaction of Göynük (Turkey) Oil Shale in the Presence of Toluene”*; *Fuel*, 78, 619 (1999).
- **Methakup, S., Ngamprasertsith, S., Prasassarakich, P.;** *“Improvement of Oil Yield and its Distribution from Coal Extraction Using Sulfid Catalysts”*; *Fuel*, 86, 2485 (2007).
- **Michelsen, M.L.;** *“A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equations of State!”*, *Fluid Phase Equilibria*, 60, 213 (1990).
- **Mollerup, J.;** *“A Note on the Derivation of Mixing Rules from Excess Gibbs Free Energy Models”*; *Fluid Phase Equilibria*, 60, 213 (1986).
- **Mühlbauer, A.L., Raal, J.D.;** *“Computation and Thermodynamic Interpretation of High-Pressure Vapour-Liquid Equilibrium- A Review”*; *The Chemical Engineering Journal*, 60, 1 (1995).
- **Mukhopadhyay, M., Raghuram Rao, G.V.;** *“Thermodynamic Modeling for Supercritical Fluid Process Design”*; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 922 (1993).
- **Murga, R., Sanz, M.T., Beltrán, S., Cabezas, J.L.;** *“Solubility of Some Phenolic Compounds Contained in Grape Seeds in Supercritical Carbon Dioxide”*; *Journal of Supercritical Fluids*;23, 113 (2002).

- **Nagakama, K.;** *“Application of Supercritical Extraction to the Organic Chemical Industry”*; Kagaku Kogyo, 38, 502 (1987).
- **Nazzal, J.M.;** *“Influence of Heatinf Rate on Pyrolysis of Jordan Oil Shale”*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62, 225 (2002).
- **Nicolas, C., Neau, E., Meradji, S., Raspo, I.;** *“The Sánchez-Lacombe Lattice Fluid Model for Modeling of Solids in Supercritical Fluids”*; Fluid Phase Equilibria, 232, 219 (2005).
- **Ocón, J., Tojo, G., Espada, L.;** *“Equilibrio Vapor-Líquido X. Sistema Metanol-Tolueno”*; Anales de Química, 641 (1969).
- **Olson, J.D.;** *“Measurement of a Vapor-Liquid Equilibria by Ebulliometry”*; Fluid Phase Equilibria., 52, 209 (1989).
- **Olubunmi, M.;** *“Extraction of Oil Shales with sub and near Critical Water”*, Fuel Processing Technology, 45, 95 (1995).
- **Olucku, N.;** *“Liquefaction of Beypazari Oil Shale by Pyrolysis”*; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 64, 29 (2002).
- **Orbey, H., Sandler, S.I.;** *“Reformulation of the Wong-Sandler Mixing Rule for Cubic Equations o State”*; AIChE J., 41, 683 (1995a).
- **Orbey, H., Sandler, S.I.;** *“On the Combination of Equation of State and Excess Free Energy Models”*; Fluid Phase Equilibria, 111, 53 (1995b).
- **Orbey, H., Sandler, S.I.;** *“Modeling Vapor-Liquid Equilibria”*; Cambridge Univ. Press (1998).
- **Ott, J.B., Hölscher, I.F., Schneider, G.M.;** *“(Liquid + Liquid) Phase Equilibria in (Methanol + Heptane) and (Methanol + Octane) at Pressures from 0,1 to 150 MPa”*; J. Chem. Thermodynamics, 18, 815 (1986).
- **Pasquali, I., Bettini, R., Giordano, F.;** *“Solid-State Chemistry and Particle Engineering with Supercritical Fluids in Pharmaceutics”*; European Journal of Pharmaceutical Sciences, 27, 299 (2006).
- **Paulatis, M.E., McKay, M.;** *“Solid Solubilities of Heavy Hydrocarbons in Supercritical Solvents”*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 18, 149 (1979).

- **Paulatis, M.E., McHugh, M.;** “*Solid Solubilities of Naphtalene and Biphenyl in Supercritical Carbon Dioxide*”, J. Chem. Eng. Data, 25, 327 (1980).
- **Paulatis, M.E., Chai, C.P.;** “*Gas Solubilities of CO₂ in Heavy Hydrocarbons*”, J. Chem. Eng. Data, 26, 277 (1981).
- **Paulatis, M.E., Krukonis, V.J., Kurnik, R.T., Reid, R.C.;** “*Supercritical Fluid Extraction*”, Reviews in Chemical Engineering, 1(2), 181 (1983a).
- **Paulatis, M.E., Penninger, J.M.L., Gray, R.D., Dadvidson, P.;** “*Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*”, Ann Arbor Science, Michigan (1983b).
- **Pauly, J., Daridon, J.L., Coutinho, J.A.P., Lindeloff, N., Andersen, S.I.;** “*Prediction of Solid-Fluid Phase Diagrams of Light Gases-Heavy Paraffin Systems up to 200 Mpa Using an Equation of State- G^E Model*”, Fluid Phase Equilibria, 167, 145 (2000).
- **Peng, D.Y., Robinson, D.B.;** “*A New Two-Constant Equation of State*”, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59 (1976).
- **Penninger, J.M.L., Radosz, M., McHugh, M.A., Krukonis, V.J.;** “*Supercritical Fluid Technology*”, Elsevier Science, Amsterdam (1985).
- **Pereira, P.J., Coto, B., Menduiña, C., Gomes de Azevedo, E., Nunes da Ponte, M.;** “*High Pressure Phase Equilibrium for δ -tocopherol + CO₂*”, Fluid Phase Equilibria, 216 (1), 53 (2004).
- **Perry, R.H., Green, D.W., O’Har4a Maloney, J.;** “*Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*”, Mc Graw-Hill, 7^a ed. (1999).
- **Peter, S.;** “*Chemical Engineering Application of Supercritical Solvents*”, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 875 (1984).
- **Pitzer, K.S., Lippmann, D.Z., Curl, R.F., Huggins, C.M., Peterson, D.E.;** “*The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization*”, J. Am. Chem. Soc., 77, 3433 (1955).

- **Pitzer, K.S., Curl, R.F.;** *“The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. III. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient”*; J. Am. Chem. Soc., 79, 2369 (1957).
- **Pitzer, K.S., Scheiber, D.R.;** *“Improving Equation of State Accuracy in the Critical Region; Equations for Carbon Dioxide and Neopentane as Examples”*; Fluid Phase Equilibria, 41, 1 (1988)
- **Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O’Connell, J.P.;** *“The Properties of Gases and Liquids”*; The McGraw-Hill Companies, Inc., 5th Edition (2001).
- **Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Gomes de Azevedo, E.;** *“Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases”*; 3^a ed., Prentice Hall Iberia, Madrid, (2000).
- **Quin, K.Z.;** *“Chemical Structure Investigation of Maoming Oil Shale Kerogen by Supercritical Gas Extraction”*, Energy Sources, 7, 237 (1984).
- **Rathore, V., Madras, G.;** *“Synthesis of Biodiesel from Edible and Non-Edible Oils in Supercritical Alcohols and Enzymatic Synthesis in Supercritical Carbon Dioxide”*; Fuel, 86, 2650 (2007).
- **Redlich, O., Kwong, J.N.S.;** *“On the Thermodynamics of Solutions. V: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions”*; Chem. Rev., 44, 233 (1949).
- **Renon, H., Prausnitz, J.M.;** *“Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures”*; AIChE J., 14, 135 (1968).
- **Reverchon, E., Adami, R.;** *“Nanomaterials and Supercritical Fluids”*; Journal of Supercritical Fluids, 37, 1 (2006a)
- **Reverchon, E., De Marco, I.;** *“Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Natural Matter”*; Journal of Supercritical Fluids, 38, 146 (2006b).

- **Richardson, J.H.; Huss, L.B.; Taylor, J.R.; Bishop, M.O. and Ott, L.L.;** *“Retorting Kinetics for Oil Shale from Fluidized-Bed Pyrolysis”*; Lawrence Livermore Laboratory UCRL-86587 (1981).
- **Rogner, H.H.;** *“An Assessment of World Hydrocarbon Resources”*; Annual Review of Energy and the Environment, 22, 271 (1977).
- **Rowlinson, J.S., Swinton, F.L.;** *“Liquids and Liquids Mixtures”*; 3rd. ed., Butterworths, London (1982).
- **Rowlinson, J.S.;** *“Critical and Supercritical Fluids”*; Fluid Phase Equilibria, 110, 43 (1983).
- **Sadus, R.J.;** *“High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures”*; Elsevier, Amsterdam (1992).
- **Sadus, R.J.;** *“Calculating Critical Transitions of Fluid Mixtures: Theory vs. Experiment”*; AIChE J., 40, 1376 (1994).
- **Saito, S.;** *Research Activities on Supercritical Fluid Science and Technology in Japan – A Review”*; The Journal of Supercritical Fluids, 8, 177 (1995).
- **Salim, P.H., Trebble, M.A.;** *“A Generalized Equation of State Approach to the Prediction of Phase Behavior in CO₂-Bitumen Systems”*; Journal of Supercritical Fluids, 8, 6 (1995).
- **Sandler, S.I.;** *“Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations”*; Marcel Dekker, New York (1994).
- **Sandoval, R., Wilczek-Vera, G., Vera, J.H.;** *“Prediction of Ternary Vapour-Liquid Equilibria with the PRSV Equation of State”*; Fluid Phase Equilib., 52, 119 (1989).
- **Sangon, S., Ratanavaraha, S., Ngamprasertsith, S., Prasassarakich, P.;** *“Coal Liquefaction Using Supercritical Toluene-Tetralin Mixture in a Semi-Continuous Reactor”*; Fuel Processing Technology, 87, 201 (2006).

- **Sarrade, S., Guizard, C., Rios, G.M.;** *“New Applications of Supercritical Fluids and Supercritical Fluids Processes in Separation”*; Separation and Purification Technology, 32, 57 (2003).
- **Sasaki, T., Takeishi, H., Yoshida, Z.;** *“Interpretation of Solubility and Solvation of Phenol Blue in Supercritical Carbon Dioxide Based on Solute–Solvent Interaction Evaluated by Solvatochromism”*; Journal of Supercritical Fluids, 15 (1), 23 (1999).
- **Sauceau, M., Letourneau, J-J-, Richon, D., Fages, J.;** *“Enhanced Density-Based Models for Solid Compound Solubilities in Supercritical Carbon Dioxide with Cosolvents”*; Fluid Phase Equilibria, 208, 99 (2003).
- **Saykhedkar, S.S., Singhal, R.S.;** *“Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Griseofulvin from the Solid Matrix Obtained after Solid-State Fermentation”*; Biotechnol. Prog., 20, 818 (2004).
- **Schneider, G.M.;** *“High Pressures Phase Diagrams and Critical Properties of Fluid Mixtures”*. In: “Specialist Periodical Reports”, vol. 2, pp. 105. The Chemical Society, London (1978).
- **Schneider, G.M., Stahl, E., Wilke, G.;** *“Extraction with Supercritical Gases”*; Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- **Schultze, C., Donohue, M.D.;** *“Equation of State Calculations of Supercritical Fluid Behavior: Effects of Size and Interaction Energy”*; Fluid Phase Equilibria, 116, 465 (1996).
- **Schwartzentruber, J., Galivel-Solastiouk, F., Renon, H.;** *“Representation of the Vapor-Liquid Equilibrium of the Ternary System Carbon Dioxide-Propane-Methanol and Its Binaries with a Cubic Equation of State: A New Mixing Rule”*; Fluid Phase Equilib., 38, 217 (1987).
- **Shah, V.M., Lin, Y.-L., Cochran, H.D.;** *“A Generalized Quartic Equation of State”*; Fluid Phase Equilibria, 116, 87 (1996).

- **Shibata, S.K., Sandler, S.I.;** *“Critical Evaluation of Equations of State Mixing Rules for the Prediction of High Pressure Phase Equilibria”*; Ind. Eng. Chem. Res., 28 1893 (1989).
- **Shuyuan, L., Changtao, Y.;** *“Study of Pyrolysis Kinetics of Oil Shale”*; Fuel, 82, 337 (2003).
- **Smart, N. G., Carleson, T., Kast, T., Clifford, A.A., Burford, M.D., Wai, C.H.;** *“Solubility of Chelating Agents and metal-Containing Compounds in Supercritical Fluid Carbon Dioxide”*; Talanta, 44, 137 (1997).
- **Smith, J.M.; Van Ness, H.C., Abbott, M.M.;** *“Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”*; McGraw Hill, México, 5ª ed. (1997).
- **Soave, G.;** *“Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State”*; Chem. Eng. Sci., 27, 1197 (1972).
- **Soave, G.;** *“Rigorous and Simplified Procedures for Determining the Pure-Component Parameters in the Redlich-Kwong-Soave Equation of State”*; Chem. Eng. Sci., 35, 1725 (1980).
- **Soave, G.;** *“Improvement of the van der Waals Equation of State”*; Chem. Eng. Sci., 39, 357 (1984).
- **Soave, G.;** *“Application of Equations of State and the Theory of Group Solutions to Phase Equilibrium Prediction”*; Fluid Phase Equilibria, 87, 23 (1993).
- **Soave G.;** *“A simple Model for the Supercritical Extraction of Solids”*; J. of Supercritical Fluids, 19, 19 (2000).
- **Solimando, R., Rogalski, M., Neau, E., Peneloux, A.;** *“Modifying the Peng Robinson Equation for a Homogeneous Representation of Pure Fluid PVT Properties”*; Fluid Phase Equilibria, 106, 59 (1995).
- **Sondreal, E.A., Benson, S.A., Hurley, J.P., Mann, M.D., Pavlish, J.H., Swqanson, M.L., Weber, G.F., Zygarlicke, C.J.;** *“Review of Advances*

- in Combustión Technology and Biomasa Cofiring*"; Fuel Processing Technology, 71, 7 (2001).
- **Staby, A., Mollerup, J.;** "Measurement of Solubilities of 1-Pentanol in Supercritical Ethene"; J. Supercritical Fluids, 4, 233 (1991).
 - **Stryjek, R., Vera, J.H.;** "PRSV: An Improved Peng-Robison Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Non Ideal Mixtures"; Can. J. of Chem. Eng., 64, 334 (1986).
 - **Subramanian, M.;** "Supercritical Fluid Extraction of Oil Sand from the Uinta Basin, Utah"; Ph.D. Dissertation, University of Utah (1996).
 - **Subramanian, M., Hanson, F.V.;** "Supercritical Fluid Extraction of Bitumens from Utah Oil Sands"; Fuel Processing Technology, 55, 35 (1998).
 - **Suppes, G.J., McHugh, M.A.;** "Phase Behaviour of the Carbon Dioxide-Styrene System"; J. Chem. Eng. Data, 34, 310 (1989).
 - **Swietoslowski, W.;** "Azeotropy and Polyazeotropy"; Pergamon Press (1963).
 - **Takenouchi, S., Kennedy, G.C.;** "The Binary System H₂O-CO₂ at High Temperatures and Pressures"; (1964).
 - **Tanaka, H., Yamaki, Y., Kato, M.;** "Solubility of Carbon Dioxide in Pentadecane, Hexadecane, and Pentadecane + Hexadecane"; J. Chem. Eng. Data, 38, 386 (1993).
 - **Tandya, A., Mammucari, R., Dehghani, F., Foster, N.R.;** "Dense Gas Processing of Polymeric Controlled Release Formulations"; International Journal of Pharmaceutics, 328, 1 (2007).
 - **Tang, S., Sengers, J.V.;** "Thermodynamic Behaviour of Fluids in the Supercritical Region"; J. Supercritical Fluids, 4, 209 (1991).
 - **Taniguchi, M., Kamihira, M., Tsuji, T., Kobayashi, T.;** "Application of Supercritical CO₂ Extraction to Food Processing"; Proc. 3th World Congr. Chem. Eng., 1040 (1986).

- **Tochigi, K.;** *“Prediction of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria Using ASOG”*; Fluid Phase Equilib., 104, 253 (1995).
- **Torrente, M.C.;** *“Estudio de la Cinética de Descomposición Piroclítica de las Pizarras Bituminosas de Puertollano (Ciudad Real)”*; Trabajo de grado. Universidad de Salamanca (1999).
- **Torrente, M.C., Galán, M.A.;** *“Kinetics of the Thermal Decomposition of Oil Shale from Puertollano (Spain)”*, Fuel, 80, 327 (2001).
- **Trebble, M.A., Bishnoi, P.R.;** *“Accuracy and Consistency Comparisons of Ten Cubic Equations of State for Polar and nonPolar Compounds”*; Fluid Phase Equilibria, 29, 465 (1986).
- **Triday, J.;** *“Supercritical Extraction of Kerogen from Oil-shale”*; Ph.D. Dissertation, University of California, Davis (1987).
- **Tsiklis, D.S.;** *“Handbook of Techniques in High-Pressure Research and Engineering”*; Plenum, New York (1968).
- **Tsonopoulos, C., Heidman, J.L.;** *“From Redlich-Kwong to the Present”*; Fluid Phase Equilib., 40, 1 (1985).
- **Tumakaka, F., Gross, J., Sadowski, G.;** *“Thermodynamic Modeling of Complex Systems Using PC-SAFT”*; Fluid Phase Equilibria, 228, 89 (2005).
- **Valderrama, J.O., De la Puente, H., Ibrahim, A.A.;** *“Generalization of a Polar-Fluid Soave-Redlich-Kwong Equation of State”*; Fluid Phase Equilibria, 93, 373 (1994).
- **Valderrama, J.O.;** *“The State of The Cubic Equations of State”*; Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1603 (2003).
- **Valle, J.M. del, Jiménez, M., Fuente, J.C. del;** *“Extraction Kinetics of pre-Pelletized Jalapeño Peppers with Supercritical CO₂”*; Journal of Supercritical Fluids, 25, 33 (2003).
- **Van Konynenburg, P.H., Scott, R.L.;** *“Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van der Waals Mixtures”*; Philos. Trans. Roy. Soc. (London), 29, 495 (1980).

- **Vázquez da Silva, M., Barbosa, D.;** *“Prediction of the Solubility of Aromatic Components of Wine in Carbon Dioxide”*; Journal of Supercritical Fluids, 31, 9 (2004).
- **Vetere, A.;** *“An Empirical Method to Evaluate the Enhancement Factors of Solids in Supercritical Gases”*; Journal of Supercritical Fluids, 12, 129 (1998).
- **Villard, D.;** *“Solubility of Liquids and Solids in Gas”*; J. Phys., 5, 455 (1896).
- **Voutsas, E., Pappa, G.D., Magoulas, K., Tassios, D.;** *“Vapor Liquid Equilibrium Modeling of Alkane Systems with Equations of State: Simplicity versus Complexity”*; Fluid Phase Equilibria, 240, 127 (2006a).
- **Voutsas, E., Louli, V., Boukouvalas, C., Magoulas, K., Tassios, D.;** *“Thermodynamic Property Calculations with the universal Mixing Rule for EoS/ G^E Models: Results with the Peng-Robinson EoS and a UNIFAC model”*; Fluid Phase Equilibria, 241, 216 (2006b).
- **Walas, S.M.;** *“Phase Equilibria in Chemical Engineering”*; Butterworth-Heinemann, Boston (1985).
- **Wäterling, U., Zheng, D., Knapp, H.;** *“Vapor-Liquid Equilibria at High Temperatures and Pressures in Binary Mixtures Containing H₂, CH₄ and CO₂ with High Boiling Hydrocarbons: Experimental Equipment and Results”*; Chem. Eng. Process., 29, 155 (1991).
- **Wei, Y.S., Sadus, R.J.;** *“Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria”*; AIChE J., 46, 169 (2000).
- **Weidlich, U., Gmehling, J.;** *“A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ ”*; Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1372 (1987).
- **Wibawa, G., Takishima, S., Sato, Y., Masuoka, H.;** *“Revision of UNIFAC Group Interaction Parameters of Group Contribution Models to Improve Prediction Results of Vapor-Liquid Equilibria for Solvent-Polymer Systems”*; Fluid Phase Equilibria, 202, 367 (2002).

- **Wichterle, I., Linek, J., Hála, E.;** *“Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography”*; Elsevier Scientific (1973).
- **Wichterle, I., Linek, J., Hála, E.;** *“Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography: Supplement I”*; Elsevier Scientific (1976).
- **Willians, D.F.;** *“Extraction with Supercritical Gases”*; Chem. Eng. Sci., 36(11), 1769 (1981).
- **Willians, P.T.;** *“Investigation of Oil Shale Pyrolysis Processing Conditions Using Thermogravimetric Analysis”*. Applied Energy, 66, 113 (2002).
- **Wisniak, J., Apelblat, A., Segura, H.;** *“Prediction of Gas-Solid Equilibrium using Equations of State”*; Fluid Phase Equilibria, 147, 45 (1998).
- **Wong, S.S.H., Sandler, S.I.;** *“A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State”*; AIChE J., 38, 671 (1992).
- **Worthy, W.;** *“Supercritical Fluid Extraction Applied to Coal Liquefaction”*; Chem. Eng. Progress, 29, 18 (1983).
- **Wu, W., Li, W., Han, B., Jiang, T., Shen, D., Zhang, Z., Sun, D., Wang, B.;** *“Effect of Organic Cosolvents on the Solubility of Ionic Liquids in Supercritical CO₂”*; J. Chem. Eng. Data. 49(6), 1597 (2004).
- **Xie, K.C., Li, F., Feng, J., Liu, J.;** *“Study on the Structure and Reactivity of Swollen Coal”*. Fuel Processing Technology 64,241 (2000).
- **Yanik, J., Yüksel, M., Sağlam, M., Olukçu, N.;** *“Characterization of the Oil Fractions of Shale Oil Obtained by Pyrolysis and Supercritical Water Extraction”*; Fuel, 74, 46 (1995).
- **Yeo, S.D., Kiran, E.;** *“Formation of Polymer Particles with Supercritical Fluids: A Review”*; The Journal of Supercritical Fluids, 34, 287 (2005).
- **York, P., Kompella, U.B., Shekunov, B.Y.;** *“Supercritical Fluid Technology for Drug Product Development”*; Marcel Dekker, Inc. (2004).

- **Yousef, A.M., Elkanzi, E.M., Singh, H.;** *“Prediction of Supercritical CO₂ Solubility Using the Krichevsky-Ilinskaya Equation with $\overline{v_2^\infty}$ as an Adjustable Parameter”*; Journal of Supercritical Fluid, 20, 105 (2001).
- **Yu, J.M., Huang, S.H., Radosz, M.;** *“Phase Behavior of Reservoir Fluids: VI Co-solvents effects on bitumen fractionation with Supercritical CO₂”*; Fluid Phase Equilibria, 93, 353 (1994).
- **Yuan, Q., Zhang, Q., Hu, H., Guo, S.;** *“Investigation of Extracts of Coal by Supercritical Extraction”*; Fuel, 77 (11), 1237 (1998).
- **Yurum, Y.;** *“Thermochemical Reactions in Subcritical and Supercritical Interaction between Mishor Rotem Oil Shale and Toluene”*, Thermochimica Acta, 105, 51 (1986).
- **Zawisza, A.;** *“High-Pressure Liquid-Vapour Equilibria, Critical State, and $p(V_m, T, x)$ to 448,15K and 4,053 Mpa for $(x \text{ C}_6\text{H}_{14} + (1-x) \text{ CH}_3\text{OH})$ ”*; J. Chem. Thermodynamics, 17, 941 (1985).
- **Zhang, Y., Erkey, C.;** *“Preparation of Supported Metallic nanoparticles Using Supercritical Fluids: A Review”*; Journal of Supercritical Fluids, 38, 252 (2006).
- **Zhao, S., Kotlyar, L.S., Woods, J.R., Sparks, B.D., Hardacre, K., Chung, K.H.;** *“Molecular Transformation of Athabasca Bitumen End-Cuts During Coking and Hydrocracking”*; Fuel, 80, 1155 (2001).
- **Zhenglu, P, Feng, H.Y.; Smith, J.M.;** *“Rates of Pyrolysis of Colorado Oil Shale”*; AIChE Journal, 31, 722 (1985).
- **Zhuze, T.P., Yushkavich, G.N.;** *“Compressed Hydrocarbons Gases as Solvents for Crude Oils and Residuum”*; Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Odel. Tekh. Nauk., 11, 63 (1957).
- **Zhuze, T.P.;** *“Use of Compressed Hydrocarbons Gases as Solvents”*; Petroleum (London), 23, 298 (1960).
- **Zosel, K.;** *“Decaffeinizng Coffee”*; Fr. Demande 2079261 (1971).
- **Zosel, K.;** *“Caffeine from Crude Coffee”*; Ger. Offen. 2221560 (1972).

- **Zosel, K.;** *“Extraction of Oils from Animals and Plants Materials”*; Ger. Offen. 2363418 (1974).
- **Zosel, K.;** *“Simultaneous Hydrogenation and Deodorization of Fats and/or Oils”*; Ger. Offen. 2441152 (1975).
- **Zosel, K.;** *“Process for the Separation of Mixtures of Substances”*; U.S. Patent. 3969196 (1976).
- **Zosel, K.;** *“Separation with Supercritical Gases: Practical Applications”*; Agnew. Chem. Int., Ed. Engl., 17, 702 (1978).

ANEXO A

ANEXO A

Tablas de datos.

A.1

Tabla A.I. Datos de extracción con tolueno a 603K

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{hit}	x_{hit} promedio	Media	Desvest	Error
603	46	350	4,7314	Gas	0,622	1	0,181	3,14E-04	3,14E-04			
	46	350	4,7314	Líquido	0,615	1	0,179	3,11E-04				
	46	350	4,7314	Reactor	0,628	1	0,183	3,17E-04				
603	46	350	4,0411	Gas	0,621	1	0,181	3,14E-04	3,12E-04			
	46	350	4,0411	Líquido	0,617	1	0,180	3,12E-04				
	46	350	4,0411	Reactor	0,616	1	0,180	3,11E-04				
603	46	350	4,9258	Gas	0,644	1	0,188	3,25E-04	3,02E-04	3,09E-04	6,5E-06	2,1
	46	350	4,9258	Líquido	0,623	1	0,182	3,15E-04				
	46	350	4,9258	Reactor	0,263	2	0,153	2,66E-04				
603	54	450	5,2983	Gas	0,368	2	0,276	3,72E-04	3,70E-04	3,70E-04		
	54	450	5,2983	Líquido	0,361	2	0,271	3,65E-04				
	54	450	5,2983	Reactor	0,371	2	0,278	3,75E-04				
603	56	500	11,4632	Gas	0,399	2	0,333	4,03E-04	3,89E-04			
	56	500	11,4632	Líquido	0,379	2	0,316	3,83E-04				
	56	500	11,4632	Reactor	0,376	2	0,313	3,80E-04				
603	56	500	4,9490	Gas	0,382	2	0,318	3,86E-04	3,81E-04	3,85E-04	5,0E-06	1,3
	56	500	4,9490	Líquido	0,389	2	0,324	3,93E-04				
	56	500	4,9490	Reactor	0,362	2	0,302	3,66E-04				
603	60	600	2,7611	Gas	0,409	2	0,409	4,13E-04	4,09E-04			
	60	600	2,7611	Líquido	0,387	2	0,387	3,91E-04				
	60	600	2,7611	Reactor	0,418	2	0,418	4,22E-04				
603	60	600	4,7952	Gas	0,417	2	0,417	4,21E-04	4,11E-04	4,10E-04	1,4E-06	0,3
	60	600	4,7952	Líquido	0,395	2	0,395	3,99E-04				
	60	600	4,7952	Reactor	0,408	2	0,408	4,12E-04				
603	75	650	3,3448	Gas	0,457	2	0,495	4,62E-04	4,59E-04			
	75	650	3,3448	Líquido	0,468	2	0,507	4,73E-04				
	75	650	3,3448	Reactor	0,439	2	0,476	4,43E-04				
603	75	650	4,4248	Gas	0,448	2	0,485	4,53E-04	4,44E-04	4,52E-04	1,1E-05	2,4
	75	650	4,4248	Líquido	0,460	2	0,498	4,65E-04				
	75	650	4,4248	Reactor	0,411	2	0,445	4,15E-04				
603	90	680	2,7675	Gas	0,476	2	0,539	4,81E-04	4,68E-04			
	90	680	2,7675	Líquido	0,461	2	0,522	4,66E-04				
	90	680	2,7675	Reactor	0,452	2	0,512	4,57E-04				
603	90	680	4,6957	Gas	0,484	2	0,549	4,89E-04	4,64E-04	4,66E-04	2,4E-06	0,5
	90	680	4,6957	Líquido	0,442	2	0,501	4,46E-04				
	90	680	4,6957	Reactor	0,453	2	0,513	4,58E-04				
603	120	715	5,7490	Gas	0,237	4	0,565	4,79E-04	4,77E-04			
	120	715	5,7490	Líquido	0,221	4	0,527	4,46E-04				
	120	715	5,7490	Reactor	0,502	2	0,598	5,07E-04				
603	120	715	4,3337	Gas	0,456	2	0,543	4,61E-04	4,63E-04	4,70E-04	1,0E-05	2,1
	120	715	4,3337	Líquido	0,462	2	0,551	4,67E-04				
	120	715	4,3337	Reactor	0,458	2	0,546	4,63E-04				

ANEXO A

A.2

Tablas de datos.

Tabla A.II. Datos de extracción con tolueno a 613K

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
613	44	300	4,0131	Gas	0,833	1	0,208	4,21E-04	4,28E-04	4,28E-04		
	44	300	4,0131	Líquido	0,852	1	0,213	4,30E-04				
	44	300	4,0131	Reactor	0,855	1	0,214	4,32E-04				
613	48	400	4,2398	Gas	0,482	2	0,321	4,87E-04	4,77E-04			
	48	400	4,2398	Líquido	0,461	2	0,307	4,66E-04				
	48	400	4,2398	Reactor	0,473	2	0,315	4,78E-04				
613	48	400	4,0268	Gas	0,913	1	0,304	4,61E-04	4,55E-04			
	48	400	4,0268	Líquido	0,894	1	0,298	4,52E-04				
	48	400	4,0268	Reactor	0,894	1	0,298	4,52E-04				
613	48	400	4,1234	Gas	0,469	2	0,313	4,74E-04	4,79E-04	4,70E-04	1,4E-05	2,9
	48	400	4,1234	Líquido	0,479	2	0,319	4,84E-04				
	48	400	4,1234	Reactor	0,476	2	0,317	4,81E-04				
613	52	450	4,3397	Gas	0,512	2	0,384	5,17E-04	5,12E-04			
	52	450	4,3397	Líquido	0,509	2	0,382	5,14E-04				
	52	450	4,3397	Reactor	0,501	2	0,376	5,06E-04				
613	52	450	4,2967	Gas	0,511	2	0,383	5,16E-04	5,15E-04	5,14E-04	2,1E-06	0,4
	52	450	4,2967	Líquido	0,526	2	0,385	5,31E-04				
	52	450	4,2967	Reactor	0,494	2	0,371	4,99E-04				
613	67	600	4,4915	Gas	0,608	2	0,608	6,14E-04	6,01E-04			
	67	600	4,4915	Líquido	0,597	2	0,597	6,03E-04				
	67	600	4,4915	Reactor	0,581	2	0,581	5,87E-04				
613	67	600	4,3895	Gas	0,533	2	0,533	5,38E-04	5,75E-04	5,88E-04	1,9E-05	3,2
	67	600	4,3895	Líquido	0,578	2	0,578	5,84E-04				
	67	600	4,3895	Reactor	0,477	2,5	0,596	6,02E-04				
613	85	650	4,0411	Gas	0,486	2,5	0,658	6,14E-04	5,94E-04			
	85	650	4,0411	Líquido	0,467	2,5	0,632	5,90E-04				
	85	650	4,0411	Reactor	0,459	2,5	0,622	5,80E-04				
613	85	650	4,0567	Gas	0,489	2,5	0,662	6,17E-04	5,99E-04	5,97E-04	3,4E-06	0,6
	85	650	4,0567	Líquido	0,481	2,5	0,651	6,07E-04				
	85	650	4,0567	Reactor	0,378	3	0,614	5,73E-04				
613	105	700	4,0916	Gas	0,626	2	0,730	6,35E-04	6,14E-04			
	105	700	4,0916	Líquido	0,611	2	0,713	1,74E-04				
	105	700	4,0916	Reactor	0,392	3	0,686	1,68E-04				
613	105	700	4,0499	Gas	0,569	2	0,664	1,60E-04	5,92E-04	6,03E-04	1,6E-05	2,7
	105	700	4,0499	Líquido	0,597	2	0,697	1,62E-04				
	105	700	4,0499	Reactor	0,394	3	0,690	1,70E-04				
613	128	720	4,0308	Gas	0,364	3	0,655	5,52E-04	6,07E-04			
	128	720	4,0308	Líquido	0,506	2,5	0,759	6,39E-04				
	128	720	4,0308	Reactor	0,500	2,5	0,750	6,31E-04				
613	128	720	4,3071	Gas	0,414	3	0,745	6,27E-04	6,23E-04	6,15E-04	1,1E-05	1,8
	128	720	4,3071	Líquido	0,412	3	0,742	6,24E-04				
	128	720	4,3071	Reactor	0,408	3	0,734	6,18E-04				

ANEXO A

Tablas de datos.

A.3

Tabla A.III. Datos de extracción con tolueno a 623K

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
623	56	350	10,6624	Gas	0,614	2	0,358	6,20E-04	6,24E-04			
	56	350	10,6624	Liquido	0,638	2	0,372	6,44E-04				
	56	350	10,6624	Reactor	0,401	3	0,351	6,08E-04				
623	56	350	5,0723	Gas	0,672	2	0,392	6,79E-04	6,76E-04			
	56	350	5,0723	Liquido	0,652	2	0,380	6,59E-04				
	56	350	5,0723	Reactor	0,684	2	0,399	6,91E-04				
623	56	350	2,4954	Gas	0,631	2	0,368	6,37E-04	6,98E-04			
	56	350	2,4954	Liquido	0,724	2	0,422	7,31E-04				
	56	350	2,4954	Reactor	0,717	2	0,418	7,24E-04				
623	56	350	1,1992	Gas	0,429	3	0,375	6,50E-04	6,70E-04			
	56	350	1,1992	Liquido	0,449	3	0,393	6,80E-04				
	56	350	1,1992	Reactor	0,448	3	0,392	6,79E-04				
623	56	350	1,0464	Gas	0,286	4	0,334	5,78E-04	6,55E-04	6,64E-04	2,7E-05	4,1
	56	350	1,0464	Liquido	0,299	4	0,349	6,04E-04				
	56	350	1,0464	Reactor	0,387	4	0,452	7,82E-04				
623	68	500	9,8504	Gas	0,485	3	0,606	7,35E-04	7,51E-04			
	68	500	9,8504	Liquido	0,496	3	0,620	7,52E-04				
	68	500	9,8504	Reactor	0,506	3	0,633	7,67E-04				
623	68	500	5,3629	Gas	0,799	2	0,666	8,07E-04	7,85E-04			
	68	500	5,3629	Liquido	0,784	2	0,653	7,92E-04				
	68	500	5,3629	Reactor	0,498	3	0,623	7,55E-04				
623	68	500	4,8590	Gas	0,747	2	0,623	7,55E-04	7,22E-04			
	68	500	4,8590	Liquido	0,443	3	0,554	6,71E-04				
	68	500	4,8590	Reactor	0,734	2	0,612	7,41E-04				
623	68	500	4,7701	Gas	0,759	2	0,633	7,67E-04	7,46E-04	7,51E-04	2,6E-05	3,4
	68	500	4,7701	Liquido	0,457	3	0,571	6,92E-04				
	68	500	4,7701	Reactor	0,771	2	0,643	7,79E-04				
623	84	600	5,0834	Gas	0,826	2	0,826	8,34E-04	8,76E-04			
	84	600	5,0834	Liquido	0,883	2	0,883	8,92E-04				
	84	600	5,0834	Reactor	0,892	2	0,892	9,01E-04				
623	84	600	5,9710	Gas	0,384	4	0,768	7,76E-04	7,90E-04			
	84	600	5,9710	Liquido	0,780	2	0,780	7,88E-04				
	84	600	5,9710	Reactor	0,798	2	0,798	8,06E-04				
623	84	600	4,4742	Gas	0,863	2	0,863	8,72E-04	8,72E-04			
	84	600	4,4742	Liquido	0,842	2	0,842	8,51E-04				
	84	600	4,4742	Reactor	0,885	2	0,885	8,94E-04				
623	84	600	1,6517	Gas	0,554	3	0,831	8,39E-04	8,42E-04	8,45E-04	4,0E-05	4,7
	84	600	1,6517	Liquido	0,571	3	0,857	8,65E-04				
	84	600	1,6517	Reactor	0,542	3	0,813	8,21E-04				
623	100	650	4,8320	Gas	0,549	3	0,892	8,32E-04	8,76E-04			
	100	650	4,8320	Liquido	0,865	2	0,937	8,74E-04				
	100	650	4,8320	Reactor	0,912	2	0,988	9,21E-04				
623	100	650	2,6322	Gas	0,973	2	1,054	9,83E-04	8,94E-04			
	100	650	2,6322	Liquido	0,889	2	0,963	8,98E-04				
	100	650	2,6322	Reactor	0,528	3	0,858	8,00E-04				
623	100	650	3,7801	Gas	0,842	2	0,912	8,51E-04	8,51E-04	8,73E-04	2,1E-05	2,4
	100	650	3,7801	Liquido	0,835	2	0,905	8,43E-04				
	100	650	3,7801	Reactor	0,851	2	0,922	8,60E-04				

ANEXO A

A.4

Tablas de datos.

Tabla A.III. Datos de extracción con tolueno a 623K (Continuación).

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
623	145	700	3,5784	Gas	0,828	2	0,966	8,36E-04	8,44E-04			
	145	700	3,5784	Líquido	0,832	2	0,971	8,40E-04				
	145	700	3,5784	Reactor	0,848	2	0,989	8,57E-04				
623	145	700	3,3801	Gas	0,865	2	1,009	8,74E-04	8,74E-04			
	145	700	3,3801	Líquido	0,874	2	1,020	8,83E-04				
623	145	700	3,3801	Reactor	0,858	2	1,001	8,67E-04	9,13E-04	8,77E-04	3,4E-05	3,9
	145	700	1,9349	Gas	0,902	2	1,052	9,11E-04				
	145	700	1,9349	Líquido	0,891	2	1,040	9,00E-04				
145	700	1,9349	Reactor	0,918	2	1,071	9,27E-04					
623	158	720	1,7905	Gas	0,601	3	1,082	9,11E-04	9,19E-04			
	158	720	1,7905	Líquido	0,611	3	1,100	9,26E-04				
	158	720	1,7905	Reactor	0,608	3	1,094	9,21E-04				
623	158	720	2,2302	Gas	0,416	4	0,998	8,40E-04	8,81E-04			
	158	720	2,2302	Líquido	0,872	2	1,046	8,81E-04				
623	158	720	2,2302	Reactor	0,913	2	1,096	9,22E-04	8,46E-04	8,83E-04	3,0E-05	3,4
	158	720	2,8087	Gas	0,572	3	1,030	8,67E-04				
	158	720	2,8087	Líquido	0,559	3	1,006	8,47E-04				
623	158	720	2,8087	Reactor	0,545	3	0,981	8,26E-04	8,84E-04			
	158	720	5,1391	Gas	0,417	4	1,001	8,42E-04				
	158	720	5,1391	Líquido	0,451	4	1,082	9,11E-04				
158	720	5,1391	Reactor	0,445	4	1,068	8,99E-04					

ANEXO A

Tablas de datos.

A.5

Tabla A.IV. Datos de extracción con tolueno a 633K.

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
633	42	200	4,1220	Gas	1,012	1	0,169	5,11E-04	5,40E-04			
	42	200	4,1220	Líquido	1,069	1	0,178	5,40E-04				
	42	200	4,1220	Reactor	0,563	2	0,188	5,69E-04				
633	42	200	4,1053	Gas	0,612	2	0,204	6,18E-04	5,90E-04			
	42	200	4,1053	Líquido	0,538	2	0,179	5,43E-04				
	42	200	4,1053	Reactor	0,603	2	0,201	6,09E-04				
633	42	200	4,0183	Gas	0,543	2	0,181	5,48E-04	5,39E-04	5,56E-04	2,9E-05	5,3
	42	200	4,0183	Líquido	0,525	2	0,175	5,30E-04				
	42	200	4,0183	Reactor	0,533	2	0,178	5,38E-04				
633	55	300	4,0565	Gas	0,768	2	0,384	7,76E-04	8,01E-04			
	55	300	4,0565	Líquido	0,812	2	0,406	8,20E-04				
	55	300	4,0565	Reactor	0,798	2	0,399	8,06E-04				
633	55	300	4,4510	Gas	0,401	4	0,401	8,10E-04	8,30E-04	8,15E-04	2,1E-05	2,5
	55	300	4,4510	Líquido	0,409	4	0,409	8,26E-04				
	55	300	4,4510	Reactor	0,422	4	0,422	8,53E-04				
633	58	400	4,3060	Gas	0,558	3	0,558	8,45E-04	8,53E-04			
	58	400	4,3060	Líquido	0,552	3	0,552	8,36E-04				
	58	400	4,3060	Reactor	0,347	5	0,578	8,76E-04				
633	58	400	4,5634	Gas	0,583	3	0,583	8,83E-04	8,84E-04			
	58	400	4,5634	Líquido	0,571	3	0,571	8,65E-04				
	58	400	4,5634	Reactor	0,597	3	0,597	9,05E-04				
633	58	400	4,0567	Gas	0,891	2	0,594	9,00E-04	8,65E-04	8,67E-04	1,6E-05	1,8
	58	400	4,0567	Líquido	0,844	2	0,563	8,53E-04				
	58	400	4,0567	Reactor	0,833	2	0,555	8,41E-04				
633	70	500	4,0575	Gas	0,607	3	0,759	9,20E-04	9,35E-04			
	70	500	4,0575	Líquido	0,618	3	0,773	9,36E-04				
	70	500	4,0575	Reactor	0,627	3	0,784	9,50E-04				
633	70	500	4,0478	Gas	0,607	3	0,759	9,20E-04	9,37E-04	9,36E-04	1,4E-05	0,2
	70	500	4,0478	Líquido	0,636	3	0,795	9,64E-04				
	70	500	4,0478	Reactor	0,613	3	0,766	9,29E-04				
633	89	600	4,1667	Gas	0,649	3	0,974	9,83E-04	9,95E-04			
	89	600	4,1667	Líquido	0,663	3	0,995	1,00E-03				
	89	600	4,1667	Reactor	0,659	3	0,989	9,98E-04				
633	89	600	4,1388	Gas	0,687	3	1,031	1,04E-03	1,02E-03	1,01E-03	2,1E-05	2,1
	89	600	4,1388	Líquido	0,665	3	0,998	1,01E-03				
	89	600	4,1388	Reactor	0,677	3	1,016	1,03E-03				
633	108	650	4,2921	Gas	0,684	3	1,112	1,04E-03	1,02E-03			
	108	650	4,2921	Líquido	0,671	3	1,090	1,02E-03				
	108	650	4,2921	Reactor	0,661	3	1,074	1,00E-03				
633	108	650	4,2239	Gas	0,658	3	1,069	9,97E-04	1,01E-03	1,02E-03	3,6E-06	0,4
	108	650	4,2239	Líquido	0,689	3	1,120	1,04E-03				
	108	650	4,2239	Reactor	0,659	3	1,071	9,98E-04				
633	124	670	4,2382	Gas	0,482	4	1,076	9,74E-04	1,01E-03			
	124	670	4,2382	Líquido	0,502	4	1,121	1,01E-03				
	124	670	4,2382	Reactor	0,693	3	1,161	1,05E-03				
633	124	670	4,2282	Gas	0,681	3	1,141	1,03E-03	1,04E-03	1,03E-03	2,0E-05	1,9
	124	670	4,2282	Líquido	0,679	3	1,137	1,03E-03				
	124	670	4,2282	Reactor	0,701	3	1,174	1,06E-03				

ANEXO A

A.6

Tablas de datos.

Tabla A.V. Datos de extracción con metanol a 553 K.

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
553	101	200	4,2150	Gas	0,120	2,8	1,5	3,95E-05				
	101	200	4,2150	Líquido	0,105	3,4	2,0	3,90E-05	3,93E-05			
553	101	200	4,4293	Gas	0,131	3,2	1,5	3,77E-05				
	101	200	4,4293	Líquido	0,149	4,8	2,0	3,91E-05	3,84E-05			
553	101	200	4,1965	Gas	0,117	3,0	1,5	3,58E-05				
	101	200	4,1965	Líquido	0,102	3,4	2,0	3,79E-05	3,68E-05	3,82E-05	1,2E-06	3,2
553	123	300	4,5400	Gas	0,197	3,2	1,5	5,67E-05				
	123	300	4,5400	Líquido	0,159	3,7	2,0	5,29E-05	5,48E-05			
553	123	300	4,0255	Gas	0,220	3,7	1,5	5,66E-05				
	123	300	4,0255	Líquido	0,206	5,3	2,0	5,06E-05	5,36E-05			
553	123	300	4,2760	Gas	0,200	3,2	1,5	5,76E-05				
	123	300	4,2760	Líquido	0,191	4,4	2,0	5,35E-05	5,56E-05	5,46E-05	1,0E-06	1,8
553	140	400	4,3724	Gas	0,279	4,1	1,5	6,73E-05				
	140	400	4,3724	Líquido	0,281	5,0	2,0	7,16E-05	6,94E-05			
553	140	400	4,5647	Gas	0,283	4,4	1,5	6,57E-05				
	140	400	4,5647	Líquido	0,330	6,0	2,0	7,57E-05	7,07E-05	7,01E-05	8,7E-07	1,2
553	159	500	4,4365	Gas	0,314	5,0	2,0	8,00E-05				
	159	500	4,4365	Líquido	0,298	4,8	2,0	7,81E-05	7,91E-05			
553	159	500	4,2857	Gas	0,296	3,7	1,5	7,61E-05				
	159	500	4,2857	Líquido	0,306	5,0	2,0	7,80E-05	7,71E-05	7,81E-05	1,4E-06	1,8
553	191	600	4,3225	Gas	0,351	3,2	1,5	1,01E-04				
	191	600	4,3225	Líquido	0,378	4,7	2,0	1,01E-04	1,01E-04			
553	191	600	4,0105	Gas	0,381	3,6	1,5	9,99E-05				
	191	600	4,0105	Líquido	0,373	4,6	2,0	1,01E-04	1,00E-04			
553	191	600	4,3778	Gas	0,467	5,2	1,5	1,00E-04				
	191	600	4,3778	Líquido	0,349	4,3	2,0	9,98E-05	1,00E-04	1,00E-04	3,8E-07	0,4

ANEXO A

Tablas de datos.

A.7

Tabla A.VI. Datos de extracción con metanol a 583 K.

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
583	103	200	4,0427	Gas	0,129	5,0	3,6	7,04E-05				
	103	200	4,0427	Líquido	0,261	4,8	2,0	6,84E-05	6,94E-05			
583	103	200	4,1162	Gas	0,344	5,0	1,5	7,51E-05				
	103	200	4,1162	Líquido	0,294	5,5	2,0	7,06E-05	7,29E-05	7,12E-05	2,4E-06	3,4
583	150	300	4,0258	Gas	0,515	5,2	1,5	1,11E-04				
	150	300	4,0258	Líquido	0,394	4,0	2,0	1,20E-04	1,16E-04			
583	150	300	4,0928	Gas	0,442	4,0	1,5	1,08E-04				
	150	300	4,0928	Líquido	0,452	5,1	2,0	1,14E-04	1,11E-04			
583	150	300	4,2880	Gas	0,528	5,0	1,5	1,15E-04				
	150	300	4,2880	Líquido	0,431	4,5	2,0	1,19E-04	1,17E-04	1,14E-04	3,2E-06	2,8
583	182	400	4,0672	Gas	0,602	4,5	1,5	1,38E-04				
	182	400	4,0672	Líquido	0,374	3,5	2,0	1,33E-04	1,36E-04			
583	182	400	4,1175	Gas	0,751	5,4	1,2	1,48E-04				
	182	400	4,1175	Líquido	0,645	5,0	1,5	1,41E-04	1,44E-04	1,40E-04	6,0E-06	4,3
583	205	500	4,0685	Gas	0,603	4,0	1,5	1,48E-04				
	205	500	4,0685	Líquido	0,695	5,6	1,5	1,45E-04	1,46E-04			
583	205	500	4,0261	Gas	0,574	3,8	1,5	1,45E-04				
	205	500	4,0261	Líquido	0,558	5,0	2,0	1,42E-04	1,44E-04			
583	205	500	4,0283	Gas	0,686	4,9	1,5	1,51E-04				
	205	500	4,0283	Líquido	0,586	5,0	2,0	1,49E-04	1,50E-04	1,47E-04	3,3E-06	2,3
583	222	600	4,4192	Gas	0,707	5,1	1,5	1,53E-04				
	222	600	4,4192	Líquido	0,562	4,5	2,0	1,55E-04	1,54E-04			
583	222	600	4,0324	Gas	0,656	5,1	1,5	1,42E-04				
	222	600	4,0324	Líquido	0,483	4,0	2,0	1,48E-04	1,45E-04	1,49E-04	6,4E-06	4,3

ANEXO A

A.8

Tablas de datos.

Tabla A.VII. Datos de extracción con metanol a 603K

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
603	101	150	4,0216	Gas	0,491	2,7	1,2	1,35E-04				
	101	150	4,0216	Liquido	0,502	3,6	1,5	1,32E-04	1,33E-04			
603	101	150	4,1459	Gas	0,411	2,8	1,5	1,35E-04				
	101	150	4,1459	Liquido	0,337	3,2	2,0	1,37E-04	1,36E-04			
603	101	150	4,3086	Gas	0,511	3,8	1,5	1,29E-04				
	101	150	4,3086	Liquido	0,308	3,2	2,0	1,26E-04	1,27E-04	1,32E-04	4,6E-06	3,5
603	131	200	4,7051	Gas	0,561	4,0	2,0	1,72E-04				
	131	200	4,7051	Liquido	0,539	4,0	2,0	1,65E-04	1,68E-04			
603	131	200	4,6695	Gas	0,532	2,5	1,2	1,56E-04				
	131	200	4,6695	Liquido	0,608	3,5	1,5	1,63E-04	1,60E-04			
603	131	200	4,5987	Gas	0,453	2,7	1,5	1,56E-04				
	131	200	4,5987	Liquido	0,528	3,0	1,5	1,61E-04	1,59E-04	1,62E-04	5,3E-06	3,2
603	155	250	4,7420	Gas	0,870	3,5	1,2	2,02E-04				
	155	250	4,7420	Liquido	0,746	3,8	1,5	1,88E-04	1,95E-04			
603	155	250	4,0504	Gas	0,459	3,1	2,0	1,98E-04				
	155	250	4,0504	Liquido	0,567	3,4	2,0	2,11E-04	2,04E-04			
603	155	250	4,0882	Gas	0,685	2,7	1,2	1,89E-04				
	155	250	4,0882	Liquido	0,657	3,2	1,5	1,89E-04	1,89E-04	1,96E-04	7,7E-06	3,9
603	178	300	4,5277	Gas	0,889	3,2	1,2	2,17E-04				
	178	300	4,5277	Liquido	0,681	3,8	2,0	2,20E-04	2,19E-04			
603	178	300	4,0943	Gas	0,515	3,2	2,0	2,10E-04				
	178	300	4,0943	Liquido	0,612	3,5	2,0	2,18E-04	2,14E-04			
603	178	300	4,5318	Gas								
	178	300	4,5318	Liquido	0,328	2,6	2,0	2,17E-04	2,17E-04			
603	178	300	4,7058	Gas	0,781	2,5	1,2	2,30E-04				
	178	300	4,7058	Liquido	0,758	3,0	1,5	2,32E-04	2,31E-04	2,20E-04	7,3E-06	3,3
603	190	350	4,7643	Gas	0,729	4,0	2,0	2,23E-04				
	190	350	4,7643	Liquido	0,757	4,0	2,0	2,31E-04	2,27E-04			
603	190	350	4,0893	Gas	0,713	3,0	1,5	2,18E-04				
	190	350	4,0893	Liquido	0,764	4,0	2,0	2,34E-04	2,26E-04			
603	190	350	4,4404	Gas	0,802	3,4	1,5	2,19E-04				
	190	350	4,4404	Liquido	0,901	5,1	2,0	2,27E-04	2,23E-04	2,25E-04	2,1E-06	0,9
603	223	400	4,4488	Gas	0,944	3,8	1,5	2,38E-04				
	223	400	4,4488	Liquido	0,905	4,7	2,0	2,41E-04	2,40E-04			
603	223	400	4,1777	Gas	0,966	4,0	1,5	2,36E-04				
	223	400	4,1777	Liquido	0,940	5,0	2,0	2,40E-04	2,38E-04			
603	223	400	4,0742	Gas	0,954	3,5	1,5	2,55E-04				
	223	400	4,0742	Liquido	0,878	5,0	2,0	2,24E-04	2,40E-04			
603	223	400	4,7395	Gas	0,993	4,0	1,5	2,43E-04				
	223	400	4,7395	Liquido	0,951	4,8	2,0	2,49E-04	2,46E-04	2,41E-04	3,6E-06	1,5

ANEXO A

Tablas de datos.

A.9

Tabla A.VIII. Datos de extracción con metanol a 623 K.

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
623	112	150	4,5453	Gas	0,512	5,6	4,0	2,74E-04				
	112	150	4,5453	Líquido	0,992	3,2	1,5	2,86E-04	2,80E-04			
623	112	150	4,1207	Gas	0,529	7,7	5,5	2,83E-04				
	112	150	4,1207	Líquido	0,780	6,0	3,5	2,86E-04	2,85E-04	2,82E-04	3,5E-06	1,2
623	142	200	4,0073	Gas	0,602	7,4	5,2	3,10E-04				
	142	200	4,0073	Líquido	0,748	5,0	3,2	3,18E-04	3,14E-04			
623	142	200	4,2097	Gas	0,992	6,0	3,0	3,03E-04				
	142	200	4,2097	Líquido	0,853	5,0	3,0	3,26E-04	3,15E-04	3,14E-04	7,5E-07	0,2
623	160	250	4,1245	Gas	0,395	12,6	10,4	3,46E-04				
	160	250	4,1245	Líquido	0,563	6,0	4,5	3,44E-04	3,45E-04			
623	160	250	4,1269	Gas	1,381	3,8	1,5	3,49E-04				
	160	250	4,1269	Líquido	1,174	4,0	2,0	3,59E-04	3,54E-04	3,50E-04	6,2E-06	1,8
623	195	300	4,4485	Gas	0,642	4,0	3,0	3,93E-04				
	195	300	4,4485	Líquido	0,943	2,3	1,5	4,15E-04	4,04E-04			
623	195	300	4,2824	Gas	0,651	5,3	4,0	4,06E-04				
	195	300	4,2824	Líquido	0,618	5,2	4,0	4,09E-04	4,08E-04	4,06E-04	2,9E-06	0,7
623	210	350	4,1197	Gas	0,833	6,0	4,0	3,82E-04				
	210	350	4,1197	Líquido	0,950	4,4	2,8	4,18E-04	4,00E-04			
623	210	350	4,7164	Gas	0,468	6,6	5,5	4,29E-04				
	210	350	4,7164	Líquido	0,943	9,8	6,4	4,16E-04	4,22E-04	4,11E-04	1,6E-05	3,9

ANEXO A

A.10

Tablas de datos.

Tabla A.IX. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno al 20% mol a 603 K.

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
603	72	400	4,0455	Gas	0,287	4,5	3,1	3,83E-04	3,77E-04			
	72	400	4,0455	Líquido	0,522	3,0	1,2	3,61E-04				
	72	400	4,0455	Reactor	0,930	1,0	0,0	3,86E-04				
603	72	400	4,4609	Gas	0,291	6,2	4,3	3,94E-04	4,01E-04	3,89E-04	1,7E-05	4,5
	72	400	4,4609	Líquido	0,591	3,0	1,2	4,09E-04				
	72	400	4,4609	Reactor	0,420	6,2	3,5	4,00E-04				
603	79	500	4,3114	Gas	0,176	3,9	3,2	4,07E-04	4,02E-04			
	79	500	4,3114	Líquido	0,596	3,0	1,1	3,90E-04				
	79	500	4,3114	Reactor	0,423	7,2	4,1	4,08E-04				
603	79	500	4,2969	Gas	0,334	6,7	4,5	4,22E-04	4,19E-04	4,10E-04	1,2E-05	3,0
	79	500	4,2969	Líquido	0,407	3,0	1,8	4,22E-04				
	79	500	4,2969	Reactor	0,663	6,0	2,0	4,13E-04				
603	85	550	4,0379	Gas	0,372	7,8	5,0	4,30E-04	4,04E-04			
	85	550	4,0379	Líquido	0,624	2,8	1,0	4,03E-04				
	85	550	4,0379	Reactor	0,343	7,2	4,5	3,80E-04				
603	85	550	4,3577	Gas	0,519	6,8	3,3	4,18E-04	4,27E-04	4,16E-04	1,7E-05	4,0
	85	550	4,3577	Líquido	0,566	3,0	1,4	4,41E-04				
	85	550	4,3577	Reactor	0,408	6,0	3,6	4,23E-04				
603	112	600	4,2419	Gas	0,332	7,3	5,0	4,37E-04	4,33E-04			
	112	600	4,2419	Líquido	0,669	4,2	1,5	4,32E-04				
	112	600	4,2419	Reactor	0,860	7,0	1,2	4,31E-04				
603	112	600	4,1430	Gas	0,419	6,4	3,7	4,12E-04	4,06E-04	4,20E-04	1,9E-05	4,6
	112	600	4,1430	Líquido	0,811	6,5	1,0	3,98E-04				
	112	600	4,1430	Reactor	0,762	6,7	1,5	4,08E-04				
603	124	650	4,1531	Gas	0,383	8,0	5,0	4,24E-04	4,13E-04			
	124	650	4,1531	Líquido	0,700	3,0	1,0	4,36E-04				
	124	650	4,1531	Reactor	0,458	7,0	3,5	3,80E-04				
603	124	650	4,1434	Gas	0,591	6,5	3,0	4,55E-04	4,33E-04	4,23E-04	1,4E-05	3,3
	124	650	4,1434	Líquido	0,847	5,0	1,0	4,39E-04				
	124	650	4,1434	Reactor	0,525	6,5	3,0	4,04E-04				

ANEXO A

Tablas de datos.

A.11

Tabla A.X. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno al 40% mol a 603 K

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
603	87	350	4,0599	Gas	0,611	3,2	1,2	3,79E-04	3,78E-04			
	87	350	4,0599	Líquido	0,622	3,0	1,0	3,62E-04				
	87	350	4,0599	Reactor	0,506	3,0	1,5	3,92E-04				
603	87	350	4,0485	Gas	0,885	7,0	1,0	4,00E-04	3,89E-04	3,83E-04	7,8E-06	2,0
	87	350	4,0485	Líquido	0,648	4,5	1,5	3,77E-04				
	87	350	4,0485	Reactor	0,765	4,2	1,0	3,89E-04				
603	95	400	4,1921	Gas	0,699	6,5	2,0	3,91E-04	3,92E-04			
	95	400	4,1921	Líquido	0,564	4,8	2,0	3,75E-04				
	95	400	4,1921	Reactor	0,966	6,0	0,5	4,08E-04				
603	95	400	4,3232	Gas	0,546	2,1	1,0	4,04E-04	4,10E-04	4,01E-04	1,3E-05	3,3
	95	400	4,3232	Líquido	0,625	3,4	1,4	4,12E-04				
	95	400	4,3232	Reactor	0,734	3,5	1,1	4,15E-04				
603	116	500	4,1475	Gas	0,634	2,6	1,0	3,99E-04	4,04E-04			
	116	500	4,1475	Líquido	0,714	3,3	1,0	3,97E-04				
	116	500	4,1475	Reactor	0,831	4,5	1,0	4,14E-04				
603	116	500	4,3646	Gas	1,009	5,5	0,5	4,30E-04	4,11E-04	4,07E-04	5,1E-06	1,3
	116	500	4,3646	Líquido	0,946	6,0	0,5	4,00E-04				
	116	500	4,3646	Reactor	0,830	2,5	0,5	4,02E-04				
603	147	600	4,1686	Gas	0,789	6,0	1,5	4,08E-04	4,07E-04			
	147	600	4,1686	Líquido	0,905	8,0	1,0	4,01E-04				
	147	600	4,1686	Reactor	0,918	7,2	1,0	4,13E-04				
603	147	600	4,1293	Gas	0,934	6,9	1,0	4,23E-04	4,25E-04			
	147	600	4,1293	Líquido	0,851	5,0	1,0	4,12E-04				
	147	600	4,1293	Reactor	0,954	6,3	1,0	4,40E-04				
603	147	600	4,3271	Gas	0,612	3,7	1,5	3,99E-04	3,99E-04	4,10E-04	1,3E-05	3,3
	147	600	4,3271	Líquido	0,744	4,1	1,0	3,81E-04				
	147	600	4,3271	Reactor	0,841	4,6	1,0	4,17E-04				
603	178	650	4,3934	Gas	0,839	4,8	1,0	4,11E-04	4,24E-04			
	178	650	4,3934	Líquido	0,906	5,3	1,0	4,33E-04				
	178	650	4,3934	Reactor	0,882	5,0	1,0	4,27E-04				
603	178	650	4,0908	Gas	0,925	7,3	1,0	4,15E-04	4,05E-04	4,14E-04	1,3E-05	3,1
	178	650	4,0908	Líquido	0,788	5,0	1,0	3,82E-04				
	178	650	4,0908	Reactor	0,648	2,5	1,0	4,19E-04				

ANEXO A

A.12

Tablas de datos.

Tabla A.XI. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno al 60% mol a 603 K

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
603	112	175	2,2941	Gas	0,398	1,5	1,0	3,45E-04	3,35E-04			
	112	175	2,2941	Líquido	0,532	1,8	1,0	3,46E-04				
	112	175	2,2941	Reactor	0,618	7,0	3,0	3,13E-04				
603	112	175	2,1232	Gas	0,988	3,5	0,5	3,33E-04	3,21E-04	3,28E-04	9,4E-06	2,9
	112	175	2,1232	Líquido	0,974	3,5	0,5	3,28E-04				
	112	175	2,1232	Reactor	0,784	2,0	0,5	3,02E-04				
603	122	200	2,0807	Gas	0,833	1,8	0,5	3,33E-04	3,51E-04			
	122	200	2,0807	Líquido	0,435	3,0	2,0	3,77E-04				
	122	200	2,0807	Reactor	0,750	6,0	2,2	3,42E-04				
603	122	200	2,1417	Gas	0,762	6,0	2,5	3,78E-04	3,67E-04	3,59E-04	1,2E-05	3,2
	122	200	2,1417	Líquido	0,456	4,2	2,5	3,26E-04				
	122	200	2,1417	Reactor	0,863	4,0	1,5	3,99E-04				
603	140	225	2,3751	Gas	0,545	7,8	4,5	3,72E-04	3,81E-04			
	140	225	2,3751	Líquido	0,412	3,6	2,5	3,90E-04				
	140	225	2,3751	Reactor	0,577	8,0	4,5	3,81E-04				
603	140	225	2,1538	Gas	0,515	2,0	1,2	3,72E-04	3,70E-04	3,76E-04	7,5E-06	2,0
	140	225	2,1538	Líquido	0,586	3,0	1,6	3,63E-04				
	140	225	2,1538	Reactor	0,682	2,1	1,0	3,76E-04				
603	152	250	2,1438	Gas	0,585	4,0	2,1	3,56E-04	3,71E-04			
	152	250	2,1438	Líquido	0,262	4,0	3,2	3,79E-04				
	152	250	2,1438	Reactor	0,656	8,0	4,0	3,79E-04				
603	152	250	2,3678	Gas	0,782	3,0	1,2	3,77E-04	3,95E-04	3,83E-04	1,7E-05	4,4
	152	250	2,3678	Líquido	0,276	5,0	4,0	3,99E-04				
	152	250	2,3678	Reactor	0,946	3,0	1,0	4,10E-04				
603	178	275	2,3099	Gas	0,592	4,6	2,5	3,75E-04	3,79E-04			
	178	275	2,3099	Líquido	0,887	3,0	1,0	3,85E-04				
	178	275	2,3099	Reactor	0,882	4,6	1,5	3,78E-04				
603	178	275	2,0587	Gas	0,780	8,0	3,5	4,01E-04	3,94E-04	3,87E-04	1,1E-05	2,8
	178	275	2,0587	Líquido	0,666	6,0	3,0	3,85E-04				
	178	275	2,0587	Reactor	0,458	6,0	4,0	3,97E-04				

ANEXO A

Tablas de datos.

A.13

Tabla A.XII. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno al 80% mol a 603 K.

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
603	105	125	2,1587	Gas	0,138	4,0	3,5	2,25E-04	2,32E-04			
	105	125	2,1587	Líquido	0,294	4,0	3,0	2,40E-04				
	105	125	2,1587	Reactor	0,563	4,0	2,0	2,30E-04				
603	105	125	2,1740	Gas	0,992	1,0	0,0	2,02E-04	2,22E-04	2,27E-04	6,6E-06	2,9
	105	125	2,1740	Líquido	0,608	4,5	2,0	2,23E-04				
	105	125	2,1740	Reactor	0,778	3,0	1,0	2,41E-04				
603	134	150	2,4858	Gas	0,657	2,2	1,0	2,46E-04	2,51E-04			
	134	150	2,4858	Líquido	0,599	3,0	1,5	2,44E-04				
	134	150	2,4858	Reactor	0,862	3,0	1,0	2,64E-04				
603	134	150	2,0828	Gas	0,654	2,0	1,0	2,67E-04	2,66E-04	2,59E-04	1,0E-05	4,0
	134	150	2,0828	Líquido	0,633	2,0	1,0	2,58E-04				
	134	150	2,0828	Reactor	0,669	2,0	1,0	2,73E-04				
603	162	200	2,0248	Gas	0,707	2,0	1,0	2,89E-04	2,68E-04			
	162	200	2,0248	Líquido	0,624	3,0	1,5	2,55E-04				
	162	200	2,0248	Reactor	0,856	3,0	1,0	2,62E-04				
603	162	200	2,1826	Gas	0,595	3,0	1,7	2,80E-04	2,67E-04	2,68E-04	9,1E-07	0,3
	162	200	2,1826	Líquido	0,513	4,2	2,5	2,59E-04				
	162	200	2,1826	Reactor	0,772	2,5	1,0	2,63E-04				
603	170	400	4,3906	Gas	1,100	6,0	1,0	2,69E-04	2,71E-04			
	170	400	4,3906	Líquido	0,963	6,0	1,5	2,62E-04				
	170	400	4,3906	Reactor	0,766	5,6	2,5	2,82E-04				
603	170	400	4,0694	Gas	1,305	1,0	0,0	2,66E-04	2,67E-04	2,69E-04	3,2E-06	1,2
	170	400	4,0694	Líquido	0,989	5,0	1,2	2,66E-04				
	170	400	4,0694	Reactor	1,096	6,0	1,0	2,68E-04				
603	185	225	2,2885	Gas	0,802	3,0	1,2	2,73E-04	2,68E-04			
	185	225	2,2885	Líquido	0,559	3,5	2,0	2,66E-04				
	185	225	2,2885	Reactor	0,711	2,2	1,0	2,66E-04				
603	185	225	2,1998	Gas	0,639	2,0	1,0	2,61E-04	2,70E-04	2,69E-04	1,5E-06	0,5
	185	225	2,1998	Líquido	0,431	3,0	2,0	2,64E-04				
	185	225	2,1998	Reactor	0,702	2,0	1,0	2,87E-04				

ANEXO A

A.14

Tablas de datos.

Tabla A.XIII. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno al 20% mol a 623 K

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
623	76	400	4,3171	Gas	0,512	4,0	2,8	7,08E-04	6,74E-04			
	76	400	4,3171	Líquido	0,633	3,3	2,0	6,67E-04				
	76	400	4,3171	Reactor	0,584	4,0	2,5	6,46E-04				
623	76	400	4,1842	Gas	0,361	5,2	4,0	6,49E-04	6,84E-04			
	76	400	4,1842	Líquido	0,382	7,7	6,0	7,18E-04				
	76	400	4,1842	Reactor	0,453	8,0	5,8	6,84E-04				
623	76	400	4,4279	Gas	0,775	5,8	3,0	6,66E-04	6,45E-04	6,67E-04	2,0E-05	3,0
	76	400	4,4279	Líquido	0,525	3,8	2,5	6,37E-04				
	76	400	4,4279	Reactor	0,576	3,2	2,0	6,32E-04				
623	86	450	4,0471	Gas	0,854	3,0	1,6	7,59E-04	7,56E-04			
	86	450	4,0471	Líquido	0,997	3,3	1,5	7,58E-04				
	86	450	4,0471	Reactor	0,724	2,5	1,5	7,51E-04				
623	86	450	4,1908	Gas	0,815	3,7	2,0	7,36E-04	7,28E-04	7,42E-04	2,0E-03	2,6
	86	450	4,1908	Líquido	0,962	4,0	1,8	7,26E-04				
	86	450	4,1908	Reactor	0,654	8,0	5,0	7,24E-04				
623	94	500	4,1100	Gas	1,023	6,3	3,0	8,10E-04	8,04E-04			
	94	500	4,1100	Líquido	0,389	6,3	5,0	7,82E-04				
	94	500	4,1100	Reactor	0,929	6,6	3,5	8,21E-04				
623	94	500	4,2124	Gas	0,396	6,4	5,0	7,51E-04	7,60E-04	7,82E-04	3,1E-05	4,0
	94	500	4,2124	Líquido	0,468	5,4	4,0	7,49E-04				
	94	500	4,2124	Reactor	0,676	8,9	5,7	7,80E-04				
623	121	600	4,0979	Gas	1,217	2,6	1,0	8,20E-04	8,29E-04			
	121	600	4,0979	Líquido	0,812	8,3	5,0	8,47E-04				
	121	600	4,0979	Reactor	0,737	9,1	5,7	8,18E-04				
623	121	600	4,3554	Gas	0,411	6,4	5,0	7,80E-04	7,98E-04	8,14E-04	2,1E-05	2,6
	121	600	4,3554	Líquido	0,639	6,7	4,5	8,07E-04				
	121	600	4,3554	Reactor	0,715	7,9	5,0	8,08E-04				
623	140	650	4,0329	Gas	0,688	7,6	5,0	8,34E-04	8,36E-04			
	140	650	4,0329	Líquido	0,719	4,7	3,0	8,25E-04				
	140	650	4,0329	Reactor	0,856	8,6	5,0	8,49E-04				
623	140	650	4,0761	Gas	0,370	6,2	5,0	7,93E-04	7,94E-04	8,15E-04	3,0E-05	3,6
	140	650	4,0761	Líquido	0,549	4,9	3,5	7,97E-04				
	140	650	4,0761	Reactor	0,653	7,6	5,0	7,92E-04				

ANEXO A

Tablas de datos.

A.15

Tabla A.XIV. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno al 40% mol a 623 K

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
623	90	350	4,0038	Gas	0,855	6,0	3,0	6,63E-04	6,72E-04	6,80E-04	1,1E-05	1,6
	90	350	4,0038	Líquido	0,422	6,6	5,0	6,75E-04				
	90	350	4,0038	Reactor	0,831	9,5	5,0	6,80E-04				
623	90	350	4,4160	Gas	0,919	8,5	4,0	6,73E-04	6,88E-04	6,80E-04	1,1E-05	1,6
	90	350	4,4160	Líquido	0,465	6,1	4,5	6,87E-04				
	90	350	4,4160	Reactor	0,796	8,9	5,0	7,04E-04				
623	107	400	4,2444	Gas	0,561	4,2	3,0	7,61E-04	7,52E-04	7,39E-04	1,7E-05	2,3
	107	400	4,2444	Líquido	0,385	6,2	5,0	7,71E-04				
	107	400	4,2444	Reactor	0,793	8,7	5,0	7,23E-04				
623	107	400	4,3743	Gas	0,636	7,5	5,0	7,40E-04	7,27E-04	7,39E-04	1,7E-05	2,3
	107	400	4,3743	Líquido	0,769	4,3	2,5	7,12E-04				
	107	400	4,3743	Reactor	1,047	4,5	2,0	7,30E-04				
623	120	450	4,0104	Gas	0,608	7,4	5,0	7,27E-04	7,33E-04	7,48E-04	2,1E-05	2,9
	120	450	4,0104	Líquido	0,315	7,2	6,0	7,33E-04				
	120	450	4,0104	Reactor	0,848	9,0	5,0	7,40E-04				
623	120	450	4,1439	Gas	0,497	8,0	6,0	7,71E-04	7,63E-04	7,48E-04	2,1E-05	2,9
	120	450	4,1439	Líquido	0,612	4,4	3,0	7,46E-04				
	120	450	4,1439	Reactor	0,887	9,0	5,0	7,74E-04				
623	134	500	4,3133	Gas	0,984	7,0	3,5	7,63E-04	7,47E-04	7,48E-04	1,2E-06	0,2
	134	500	4,3133	Líquido	0,732	3,3	2,0	7,20E-04				
	134	500	4,3133	Reactor	0,855	8,0	4,5	7,57E-04				
623	134	500	4,1109	Gas	0,456	5,9	4,5	7,45E-04	7,49E-04	7,48E-04	1,2E-06	0,2
	134	500	4,1109	Líquido	0,834	8,0	4,5	7,39E-04				
	134	500	4,1109	Reactor	0,767	8,2	5,0	7,62E-04				
623	150	550	4,1040	Gas	0,668	8,0	5,3	7,67E-04	7,55E-04	7,56E-04	2,0E-06	0,3
	150	550	4,1040	Líquido	0,649	3,0	2,0	7,55E-04				
	150	550	4,1040	Reactor	0,814	8,0	4,6	7,42E-04				
623	150	550	4,1011	Gas	0,939	6,6	3,5	7,75E-04	7,58E-04	7,56E-04	2,0E-06	0,3
	150	550	4,1011	Líquido	0,907	4,0	2,1	7,40E-04				
	150	550	4,1011	Reactor	1,117	6,3	2,7	7,58E-04				

ANEXO A

A.16

Tablas de datos.

Tabla A.XV. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno al 60% mol a 623K.

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{hit}	x_{hit} promedio	Media	Desvest	Error	
623	110	150	2,0671	Gas	0,526	6,0	4,5	6,08E-04	5,99E-04				
	110	150	2,0671	Líquido	0,665	7,3	5,0	6,10E-04					
	110	150	2,0671	Reactor	0,753	3,2	2,0	5,80E-04					
	623	110	150	2,3695	Gas	1,079	2,2	1,0	5,72E-04	5,68E-04	5,84E-04	2,2E-05	3,8
		110	150	2,3695	Líquido	0,894	4,5	2,5	5,81E-04				
		110	150	2,3695	Reactor	0,954	2,0	1,0	5,51E-04				
623	131	175	2,1685	Gas	0,659	6,5	4,5	6,19E-04	6,09E-04				
	131	175	2,1685	Líquido	0,447	5,7	4,5	6,14E-04					
	131	175	2,1685	Reactor	0,959	7,5	4,0	5,94E-04					
	623	131	175	2,0110	Gas	0,385	6,6	5,5	6,68E-04	6,50E-04	6,29E-04	2,9E-05	4,6
		131	175	2,0110	Líquido	0,767	7,0	4,5	6,21E-04				
		131	175	2,0110	Reactor	0,654	7,0	5,0	6,62E-04				
623	140	200	2,0379	Gas	0,856	6,0	3,8	6,75E-04	6,59E-04				
	140	200	2,0379	Líquido	1,010	5,4	3,0	6,57E-04					
	140	200	2,0379	Reactor	0,958	7,0	4,0	6,46E-04					
	623	140	200	2,1590	Gas	0,931	13,9	8,2	6,56E-04	6,54E-04	6,57E-04	3,5E-06	0,5
		140	200	2,1590	Líquido	0,571	5,6	4,2	6,60E-04				
		140	200	2,1590	Reactor	0,559	6,0	4,5	6,46E-04				
623	158	225	2,0923	Gas	0,755	3,0	2,0	6,55E-04	6,47E-04				
	158	225	2,0923	Líquido	0,696	6,4	4,5	6,78E-04					
	158	225	2,0923	Reactor	0,570	4,8	3,5	6,08E-04					
	623	158	225	2,3959	Gas	0,904	8,0	5,0	6,97E-04	6,93E-04	6,70E-04	3,3E-05	4,9
		158	225	2,3959	Líquido	0,533	5,1	4,0	7,14E-04				
		158	225	2,3959	Reactor	0,556	7,9	6,0	6,68E-04				
623	174	250	2,0800	Gas	0,754	4,5	3,0	6,54E-04	6,46E-04				
	174	250	2,0800	Líquido	0,610	5,5	4,0	6,46E-04					
	174	250	2,0800	Reactor	0,829	4,0	2,5	6,39E-04					
	623	174	250	2,0942	Gas	0,686	5,6	4,0	6,94E-04	6,90E-04	6,68E-04	3,1E-05	4,7
		174	250	2,0942	Líquido	0,507	5,1	4,0	6,79E-04				
		174	250	2,0942	Reactor	0,994	1,7	1,0	6,98E-04				

ANEXO A

Tablas de datos.

A.17

Tabla A.XVI. Datos de extracción con mezclas metanol-tolueno al 80% mol a 623 K.

T (K)	P (atm)	Tolueno (mL)	Pizarra (g)	Muestra	Abs	Dilución	Conc. (g/L)	x_{bat}	x_{bat} promedio	Media	Desvest	Error
623	115	125	2,1048	Gas	0,502	5,3	4,0	4,18E-04	4,19E-04	4,09E-04	1,4E-05	3,3
	115	125	2,1048	Líquido	0,997	2,0	1,0	4,07E-04				
	115	125	2,1048	Reactor	0,960	6,4	3,5	4,32E-04				
	115	125	2,2824	Gas	0,781	8,3	5,0	4,01E-04				
	115	125	2,2824	Líquido	0,915	9,5	5,0	3,94E-04				
	115	125	2,2824	Reactor	0,583	8,5	6,0	4,05E-04	4,00E-04			
623	142	150	2,2346	Gas	0,512	7,0	5,5	4,88E-04	4,58E-04	4,56E-04	1,2E-05	2,6
	142	150	2,2346	Líquido	0,653	6,5	4,5	4,33E-04				
	142	150	2,2346	Reactor	0,987	9,0	5,0	4,53E-04				
	142	150	2,1119	Gas	0,514	6,5	5,0	4,55E-04				
	142	150	2,1119	Líquido	0,771	3,0	2,0	4,72E-04				
	142	150	2,1119	Reactor	0,388	7,2	6,0	4,75E-04	4,67E-04			
	142	150	2,1384	Gas	1,013	2,8	1,5	4,45E-04				
	142	150	2,1384	Líquido								
	142	150	2,1384	Reactor	1,102	6,1	3,0	4,43E-04	4,44E-04			
623	170	175	2,1199	Gas	0,547	4,0	3,0	4,47E-04	4,62E-04	4,76E-04	2,0E-05	4,2
	170	175	2,1199	Líquido	0,783	6,0	4,0	4,79E-04				
	170	175	2,1199	Reactor	0,750	9,0	6,0	4,59E-04				
	170	175	2,0403	Gas	0,611	6,8	5,0	4,71E-04				
	170	175	2,0403	Líquido	0,744	7,2	5,0	4,97E-04				
	170	175	2,0403	Reactor	0,614	6,0	4,5	5,01E-04	4,90E-04			
623	182	200	2,0113	Gas	0,719	8,5	6,0	4,99E-04	4,98E-04	4,83E-04	2,2E-05	4,5
	182	200	2,0113	Líquido	0,554	7,8	6,0	4,90E-04				
	182	200	2,0113	Reactor	0,620	4,0	3,0	5,06E-04				
	182	200	2,0699	Gas	0,598	6,7	5,0	4,81E-04				
	182	200	2,0699	Líquido	0,711	7,3	5,0	4,61E-04				
	182	200	2,0699	Reactor	1,280	2,3	1,0	4,62E-04	4,68E-04			
623	198	225	2,3403	Gas	0,828	7,8	5,0	4,71E-04	4,88E-04	4,87E-04	2,5E-06	0,5
	198	225	2,3403	Líquido	1,194	2,0	1,0	4,87E-04				
	198	225	2,3403	Reactor	0,609	5,3	4,0	5,07E-04				
	198	225	2,0124	Gas	0,981	6,7	4,0	4,97E-04				
	198	225	2,0124	Líquido	0,569	8,0	6,0	4,64E-04				
	198	225	2,0124	Reactor	0,604	8,0	6,0	4,93E-04	4,85E-04			

ANEXO B

ANEXO B

Contribución de grupos

B.1

Tabla B.I. Volúmenes (R_k) y Superficies (Q_k) de van der Waals para los grupos utilizados.

GRUPO PRINCIPAL	SUBGRUPO	Nomenclatura	R_k	Q_k
1	1	CH3	0,9011	0,848
1	2	CH2	0,6744	0,540
1	3	CH	0,4469	0,228
1	4	C	0,2195	
2	5	CH2=CH	1,3454	1,176
2	6	CH=CH	1,1167	0,867
2	7	CH2=C	1,1173	0,988
2	8	CH=C	0,8886	0,676
2	9	C=C	0,6605	0,485
3	10	AcH	0,5313	0,400
3	11	Ac	0,3652	0,120
4	12	AcCH3	1,2663	0,968
4	13	AcCH2	1,0396	0,660
4	14	AcCH	0,8121	0,348
5	15	OH	1,0000	1,200
6	16	CH3OH	1,4311	1,432
7	17	H2O	0,9200	1,400
8	18	AcOH	0,8952	0,680
9	19	CH3CO	1,6724	1,448
9	20	CH2CO	1,4457	1,180
10	21	CHO	0,9980	0,948
11	22	CH3COO	1,9031	1,728
11	23	CH2COO	1,6764	1,420
12	24	HCOO	1,2420	1,188
13	25	CH3O	1,1450	1,088
13	26	CH2O	0,9183	0,780
13	27	CH-O	0,6908	0,468
14	30	CH2NH2	1,3692	1,236
14	31	CHNH2	1,1417	0,924
15	32	CH3NH	1,4337	1,244
15	33	CH2NH	1,2070	0,936
15	34	CHNH	0,9795	0,624
16	35	CH3N	1,1865	0,940
16	36	CH2N	0,9597	0,632
17	37	AcNH2	1,0600	0,816
20	43	COOH	1,3013	1,224

ANEXO B

Contribución de grupos

B.3

Tabla B.III. Grupos de los compuestos extraídos con tolueno.

Compuesto	CH3	CH2	CH	CH2=CH	CH=CH	AcH	Ac	AcCH3
Benzaldehido	0	0	0	0	0	5	1	0
Bencenometanol	1	0	0	0	0	5	0	0
1,1'-Bifenil, 4-metil-	0	0	0	0	0	9	2	1
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	0	0	0	0	0	10	0	0
Benceno, 1-metil-4-(fenilmetil)	0	0	0	0	0	9	1	1
1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	0	0	0	0	0	8	2	2.

Tabla B.III. Grupos de los compuestos extraídos con tolueno (continuación).

Compuesto	AcCH2	OH	AcOH	CH3CO	CHO	CH3O	COOH	Nº Grupos
Benzaldehido	0	0	0	0	1	0	0	7
Bencenometanol	0	1	0	0	0	0	0	7
1,1'-Bifenil, 4-metil-	0	0	0	0	0	0	0	12
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	2	0	0	0	0	0	0	12
Benceno, 1-metil-4-(fenilmetil)	1	0	0	0	0	0	0	12
1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	0	0	0	0	0	0	0	12

Tabla B.IV. Propiedades físico-químicas de los compuestos extraídos con tolueno.

Compuesto	Pm (g/mol)	P _c (bar)	T _c (K)	v _c (m ³ /mol)	ω
Benzaldehido	106,12	46,5	695,0	0,324	0,3050
Bencenometanol	108,14	45,5	677,0	0,335	0,6910
1,1'-Bifenil, 4-metil-	168,24	27,2	789,6	0,558	0,4358
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	182,26	26,8	775,0	0,604	0,4566
Benceno, 1-metil-4-(fenilmetil)	182,26	25,6	805,0	0,610	0,4867
1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	182,26	25,6	805,0	0,610	0,4867

ANEXO B

B.4

Contribución de grupos

Tabla B.V. Grupos de los compuestos extraídos con metanol.

Compuesto	CH3	CH2	CH	CH2=CH	AcH	Ac
Benceno, etil-	1	0	0	0	5	0
Benceno. 1-4-dimetil,	0	0	0	0	4	0
Ac. Pentanoico, 4-oxo-	0	2	0	0	0	0
Bencenometanol	0	0	0	0	5	0
Ac. Butanodioico	0	2	0	0	0	0
Ac. Pentanodioico	0	3	0	0	0	0
Ac. Butanodioico, metoxi	0	1	1	0	0	0
Ac. Hexanodioico	0	4	0	0	0	0
Ac. Heptanodioico	0	5	0	0	0	0
Bencenoetanol, 3-metoxi-	0	1	0	0	4	1
Ac. Octanodioico	0	6	0	0	0	0
1,4, Ac. Bencenodicarboxilico	0	0	0	0	4	2
Ac. Nonanodioico	0	7	0	0	0	0
1,3, Ac. Bencenodicarboxilico, 4-metil	0	0	0	0	3	2
1-Hexadeceno	1	13	0	1	0	0
Tetradecano, 5-metil	3	11	1	0	0	0
Ac. Decanodioico	0	8	0	0	0	0
1-Octadeceno	1	15	0	1	0	0
1,2,4 Ac. Bencenotricarboxilico	0	0	0	0	3	3
n-tricosano	2	21	0	0	0	0

ANEXO B

Contribución de grupos

B.5

Tabla B.V. Grupos de los compuestos extraídos con metanol (continuación).

Compuesto	AcCH3	AcCH2	OH	CH3CO	CH3O	COOH	Nº Grupos
Benceno, etil-	0	1	0	0	0	0	7
Benceno. 1-4-dimetil,	2	0	0	0	0	0	6
Ac. Pentanoico, 4-oxo-	0	0	0	1	0	1	4
Bencenometanol	0	1	1	0	0	0	7
Ac. Butanodioico	0	0	0	0	0	2	4
Ac. Pentanodioico	0	0	0	0	0	2	5
Ac. Butanodioico, metoxi	0	0	0	0	1	2	5
Ac. Hexanodioico	0	0	0	0	0	2	6
Ac. Heptanodioico	0	0	0	0	0	2	7
Bencenoetanol, 3-metoxi-	0	1	1	0	1	0	9
Ac. Octanodioico	0	0	0	0	0	2	8
1,4, Ac. Bencenodicarboxilico	0	0	0	0	0	2	8
Ac. Nonanodioico	0	0	0	0	0	2	9
1,3, Ac. Bencenodicarboxilico, 4-metil	1	0	0	0	0	2	8
1-Hexadeceno	0	0	0	0	0	0	15
Tetradecano, 5-metil	0	0	0	0	0	0	15
Ac. Decanodioico	0	0	0	0	0	2	10
1-Octadeceno	0	0	0	0	0	0	17
1,2,4 Ac. Bencenotricarboxilico	0	0	0	0	0	3	9
n-tricosano	0	0	0	0	0	0	23

Tabla B.VI. Propiedades fisico-químicas de los compuestos extraídos con metanol.

Compuesto	P _m (g/mol)	P _c (bar)	T _c (K)	v _c (m ³ /mol)	ω
Benceno, etil-	106,17	36,1	677	0,374	0,3035
Benceno. 1-4-dimetil,	106,17	35,1	676	0,378	0,3218
Ac. Pentanoico, 4-oxo-	116,12	35,1	711	0,300	0,6790
Bencenometanol	108,14	45,5	677	0,335	0,6910
Ac. Butanodioico	118,09	47,1	806	0,317	0,9922
Ac. Pentanodioico	132,10	40,4	807	0,363	0,9590
Ac. Butanodioico, metoxi	146,10	32,2	797	0,222	0,8977
Ac. Hexanodioico	146,14	35,3	809	0,400	0,6117
Ac. Heptanodioico	160,17	31,4	805	0,469	1,0506
Bencenoetanol, 3-metoxi-	152,19	37,4	717	0,434	0,7106
Ac. Octanodioico	174,19	28,2	809	0,522	1,1421
1,4, Ac. Bencenodicarboxilico	166,13	39,5	1113	0,424	1,0591
Ac. Nonanodioico	182,22	25,6	811	0,610	1,1720
1,3, Ac. Bencenodicarboxilico, 4-metil	180,16	27,7	879	0,400	0,9321
1-Hexadeceno	224,43	14,8	722	0,933	0,7242
Tetradecano, 5-metil	212,42	15,6	706	0,773	0,6273
Ac. Decanodioico	202,25	23,5	815	0,658	1,2053
1-Octadeceno	252,48	13,4	748	1,050	0,7943
1,2,4 Ac. Bencenotricarboxilico	210,14	25,7	945	0,388	1,1851
n-tricosano	324,63	10,2	796	1,350	1,0262

Tabla B.VIII. Propiedades físico-químicas de los compuestos extraídos con mezclas al 20% en moles de metanol.

Compuesto	P _m (g/mol)	P _c (bar)	T _c (K)	v _c (m ³ /mol)	ω
Benzaldehido	106,12	46,5	695	0,324	0,3050
Benceno, (metoximetil)-	122,17	34,8	678	0,432	0,3891
Bencenometanol	108,14	45,5	677	0,335	0,6910
Ac. Benzoico	121,11	44,7	751	0,344	0,6039
[1,1'-Bifenil], 2,3' ac. dicarboxilico	240,21	27,7	879	0,400	0,9321
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	182,26	26,8	775	0,604	0,4566
1,1'-Bifenil, 2,3'-dimetil-	182,26	25,6	805	0,610	0,4867
Benceno, 1-metil-2-[(3-(fenilmetil)metil]-	196,29	25,6	805	0,610	0,4866
Benceno, 1,1'-metilenebis[4-metil]-	208,30	22,5	835	0,642	0,5246

ANEXO B

Contribución de grupos

B.9

Tabla B.IX. Grupos de los compuestos extraídos con mezclas al 40% en moles de metanol.

Compuesto	CH3	CH2	CH	CH2=CH	CH=CH	AcH	Ac	AcCH3
Benceno, etil-	1	0	0	0	0	5	0	0
Benceno, 1,3-dimetil-	0	0	0	0	0	4	0	2
Benzaldehido	0	0	0	0	0	5	1	0
Benceno, (metoximetil)-	0	0	0	0	0	5	0	0
Bencenometanol	0	0	0	0	0	5	0	0
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	0	0	0	0	0	10	0	0
Benceno, 1-metil-4-(fenilmetil)-	0	0	0	0	0	9	1	1
1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	0	0	0	0	0	8	2	2
Benceno, 1-metil-2-[4-(fenilmetil)-metil]-	0	0	0	0	0	8	1	2

Tabla B.IX. Grupos de los compuestos extraídos con mezclas al 40% en moles de metanol (continuación).

Compuesto	AcCH2	OH	AcOH	CH3CO	CHO	CH3O	COOH	Nº Grupos
Benceno, etil-	1	0	0	0	0	0	0	7
Benceno, 1,3-dimetil-	0	0	0	0	0	0	0	6
Benzaldehido	0	0	0	0	1	0	0	7
Benceno, (metoximetil)-	1	0	0	0	0	1	0	7
Bencenometanol	1	1	0	0	0	0	0	7
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	2	0	0	0	0	0	0	12
Benceno, 1-metil-4-(fenilmetil)-	1	0	0	0	0	0	0	12
1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	0	0	0	0	0	0	0	12
Benceno, 1-metil-2-[4-(fenilmetil)-metil]-	1	0	0	0	0	0	0	12

Tabla B.X. Propiedades físico-químicas de los compuestos extraídos con mezclas al 40% en moles de metanol.

Compuesto	P _m (g/mol)	P _c (bar)	T _c (K)	v _c (m ³ /mol)	ω
Benceno, etil-	106,17	36,1	677	0,374	0,3035
Benceno, 1,3-dimetil-	106,17	35,1	676	0,378	0,3218
Benzaldehido	106,12	46,5	695	0,324	0,3050
Benceno, (metoximetil)-	122,16	34,8	678	0,432	0,3891
Bencenometanol	108,14	45,5	677	0,335	0,6910
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	182,26	26,8	775	0,604	0,4566
Benceno, 1-metil-4-(fenilmetil)-	182,26	25,6	805	0,610	0,4867
1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	182,26	25,6	805	0,610	0,4867
Benceno, 1-metil-2-[(4-(fenilmetil)metil]-	196,29	25,6	805	0,610	0,4867

ANEXO B

B.12

Contribución de grupos

Tabla B.XII. Propiedades fisico-químicas de los compuestos extraídos con mezclas al 60% en moles de metanol.

Compuesto	Pm (g/mol)	P _c (bar)	T _c (K)	v _c (m ³ /mol)	ω
Benceno, (metoximetil)-	122,16	34,8	678	0,432	0,3891
Fenol, 2-metil-	108,14	50,1	698	0,282	0,4335
Fenol, 2,4,6-trimetil-	136,19	37,6	728	0,388	0,5868
Tetradecano	198,39	16,2	692	0,830	0,6670
Benceno, hexametil-	162,27	24,3	758	0,580	0,4800
1,1'-Bifenil, 2,3'-dimetil-	182,26	25,6	805	0,610	0,4867
1,2 - Acido benceno dicarboxilico	164,12	39,5	1113	0,424	1,0591
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	182,26	26,8	775	0,604	0,4566
Benceno, 1-metil- 2-(fenilmetil)-	182,26	25,6	805	0,610	0,4867
1,1'-Bifenil, 3,3'-dimetil-	182,26	25,6	805	0,610	0,4867
Benceno, 1-metil-2-[(3-(fenilmetil)metil]-	196,29	25,6	805	0,610	0,4867
Benceno, 1,1'-metilenebis[4-metil]-	208,30	22,5	835	0,642	0,5246

ANEXO B

B.14

Contribución de grupos

Tabla B.XIV. Propiedades físico-químicas de los compuestos extraídos con mezclas al 80% en moles de metanol.

Compuesto	Pm (g/mol)	P _c (bar)	T _c (K)	v _c (m ³ /mol)	ω
Benceno, etil-	106,17	36,1	677	0,374	0,3035
Bencenometanol	1085,14	45,5	677	0,335	0,6910
Fenol, 2-metil-	108,14	50,1	698	0,282	0,4335
Tetradecano	198,39	16,2	692	0,830	0,6670
1,4- Ac. Bencenodicarboxilico	164,12	39,5	1113	0,424	1,0591
Pentadecano	212,42	15,2	707	0,890	0,7070
Benceno, 1,1'-(1,2etanodiilo)bis-	182,26	26,8	775	0,604	0,4566
Benceno, 1-metil- 2-(fenilmetil)-	182,26	25,6	805	0,610	0,4867
Hexadecano	226,44	14,2	625	0,930	0,7440
Benceno, 1-metil-2-[(3-(fenilmetil)metil]-	196,29	25,6	805	0,610	0,4866
Benceno, 1,1'-metilenebis[4-metil]-	208,30	22,5	835	0,642	0,5246