

**ESTUDIO FISICOQUÍMICO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA
SOLUBILIDAD DEL PROPANO EN DOS SOLVENTES ORGÁNICOS**

BRANDON SMITH MARTÍNEZ COSTA

C.C. 1.067.727.322

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA**



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
PAMPLONA, 17 de diciembre, 2021.**

**ESTUDIO FISICOQUÍMICO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA
SOLUBILIDAD DEL PROPANO EN DOS SOLVENTES ORGÁNICOS**

BRANDON SMITH MARTÍNEZ COSTA

C.C. 1.067.727.322

**Trabajo de monografía presentado como requisito para optar al título de:
INGENIERO QUÍMICO**

Director: MANUEL ANDRES RIVERA GUERRERO

Ingeniero químico, MSc. en Controles Industriales

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA**

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

Pamplona, 29 de octubre, 2021.

A Nirida

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera muy especial a Dios por permitirme llegar a estos extremos. De la misma manera a mis padres, a mi madre Nirida Costa y a mi padre Adel Martínez por su apoyo incondicional.

Yeissa Escorcía gracias por tu ánimo. A mi hermano Adin Pacific por creer en mis ideales y finalizar contigo Kleidys Martínez, a por ser un pilar fuerte en todo este proceso.

Quiero agradecer a la Dra Jacqueline Corredor Acuña, Directora del Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Pamplona por brindarme su apoyo. Al profesor Manuel Rivera por ser mi tutor en este proyecto y brindarme de su tiempo en la elaboración de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	100
2.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
3.	JUSTIFICACIÓN	13
4.	OBJETIVOS.....	13
4.1	Objetivo general	13
4.2	Objetivos específicos.....	13
CAPITULO I		Error! Bookmark not defined.
5.	EL GAS PROPANO Y SU IMPORTANCIA EN EL SECTOR INDUSTRIAL.....	15
5.1	EL PROPANO	Error! Bookmark not defined.
5.1.1	LA QUIMÍA DEL PROPANO	Error! Bookmark not defined.
5.1.2	GENERALIDADES DE LOS GLP.....	Error! Bookmark not defined.
5.2	EL MERCADO DE LOS HIDROCARBUROS.....	19
5.3	BIOGLP Y PROPANO CONCENCIONAL.....	19
CAPITULO II.....		20
6.	REACTIVIDAD DE LOS SOLVENTES ORGÁNICOS	21
6.1	SOLVENTE ORGÁNICO	21
6.2	PROPIEDADES DE LOS SOLVENTES ORGÁNICOS	22
6.3	POLARIDAD QUÍMICA.....	23
6.3.1	CARGA ELECTRICA.....	24
6.4	APLICACIONES DE LOS SOLVENTES ORGÁNICOS.....	24
6.5	REACTIVIDAD DE LOS SOLVENTES.....	26
6.5.1	EL CONCEPTO DE REACCIÓN QUÍMICA.....	26
6.5.2	REACTIVIDAD DE LA N-FORMIL MORFOLINA (NFM).....	27
6.5.3	REACTIVIDAD DEL SULFOLANO.....	28
CAPITULO III.....		29
7.	LA SOLUBILIDAD Y SUS FACTORES.....	30
7.1	GENERALIDADES.....	30

7.2	LA SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS	30
7.3	FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD	31
7.3.1	FACTORES CUANTITATIVOS	32
7.3.2	SISTEMA BINARIO PROPANO-NFM	33
7.3.3	SISTEMA BINARIO PROPANO-SULFOLANO.....	36
7.4.4	FACTORES CUALITATIVOS.....	39
CAPITULO IV.....		41
8. ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DE LOS SISTEMAS BINARIOS PROPANO-NFM Y PROPANO-SULFOLANO		42
8.1	EL ESTADO CRÍTICO.....	42
8.1.2	FACTOR DE COMPRESIBILIDAD.....	43
8.2	LA ECUACIÓN DE KRICHEVSKY-ILINSKAYA (KI)	44
8.3	PARÁMETROS MATEMÁTICOS DE KRICHEVSKY-ILINSKAYA (KI)...	45
8.3.1	ESTUDIO AL SISTEMA PROPANO-NFM.....	45
8.3.2	ESTUDIO AL SISTEMA PROPANO-SULFOLANO.....	48
8.4	ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS PARÁMETROS DE PR Y KI.....	50
8.4.1	PARÁMETROS DE PR.....	50
8.4.2	PARÁMETROS DE KI.....	51
9. CONCLUSIONES.....		54
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		55

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composiciones típicas de los gases del petróleo.....	15
Tabla 2. Fracciones más comunes del crudo.....	16
Tabla 3. Características del propano.....	17
Tabla 4. Propiedades críticas de los GLP más importantes.....	18
Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas para la N-formil morfolina (NFM).....	22
Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas para el sulfolano.....	22
Tabla 7. Información de seguridad según el GHS para la NFM.....	27
Tabla 8. Información de seguridad según el GHS para el sulfolano.....	28
Tabla 9. Presiones estudiadas para cada sistema.....	31
Tabla 10. Solubilidad del propano en NFM.....	33
Tabla 11. Comportamiento de la presión del propano + NFM a 298.15 K.....	36
Tabla 12. Solubilidad del propano en NFM.....	37
Tabla 13. Factores cualitativos en los sistemas binarios propano-NFM, Propano-Sulfolano.....	39
Tabla 14. Propiedades críticas de los alcanos.....	43
Tabla 15. Parámetros de KI para el sistema binario Propano-NFM.....	45
Tabla 16. Parámetros de KI para el sistema binario Propano-Sulfolano.....	48
Tabla 17. Parámetros de PR para los sistemas binarios Propano-NFM y Propano-Sulfolano.....	50
Tabla 18. Parámetros de interacción binaria de PR.....	50
Tabla 19. Parámetros de KI para los sistemas estudiados.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura	1.	Estructura	lineal	del
propano.....				Error! Bookmark not defined.
Figura 2. Estructura química de la N-formil morfolina NFM (izquierda) y sulfolano (derecha).....				21
Figura 3. Estructura química del piperidinaetanol.....				24
Figura 4. Clasificación de los solventes orgánicos.....				25
Figura 5. Presión de vapor de NFM a través de la ecuación de Peng-Robinson. Línea sólida negra ecuación de Peng Robinson generalizada con parámetros a y b. línea punteada ecuación de Peng-Robinson con parámetros a(T) y b.....				34
Figura 6. Aumentos lineales y exponenciales de la presión a 298.15 K para el propano + NFM.....				35
Figura 7. Datos experimentales para el propano + sulfolano correlacionados por Peng-Robinson.....				36
Figura 8. Isotermas de Boyle, Van der Waals y Andrews.....				44
Figura 9. Comparación de las constantes de Henry en NFM.....				47
Figura 10. Comparación de las constantes de Henry para el propano en disolventes.....				47
Figura 11. Dependencia de la temperatura de la constante de Henry para el metano, etano y propano en sulfolano.....				49
Figura 12. Constantes de Henry para el propano (punto cuadrado de línea negra) en NFM.....				52
Figura 13. Constantes de Henry para el propano en sulfolano.....				52
Figura 14. Volumen molar del propano en NFM. Línea negra sólida, ecuación de PR con parámetros a y b. Línea punteada, ecuación de PR con parámetros a(T) y b.....				53

GLOSARIO

Solubilidad: capacidad de una sustancia para disolverse o mezclarse en otra.

Propano C_3H_8 : hidrocarburo inodoro tóxico a presiones y temperaturas normales.

Parámetro: característica que ayuda a definir un sistema.

Solvente: sustancia química en la que se disuelve un soluto.

N-formil morfolina (NFM): compuesto orgánico con aspecto incoloro.

Sulfolano: compuesto químico organosulfurado con aspecto incoloro.

Factor: variables u elementos que alteran un sistema

Ecuación: expresión alfa-numérica o igualdad.

Especie química: forma genérica de átomos, moléculas considerados objetos de estudio.

Actividad química: medida de la concentración efectiva de una especie.

Fugacidad: medida del potencial químico de una sustancia.

Analito: sustancia de estudio principal dentro de una muestra.

Polaridad: propiedad química para la separación de las cargas.

1. INTRODUCCIÓN

El gas licuado de petróleo (GLP) es un hidrocarburo que al someterse a altas presiones se vuelve líquido, siendo uno de los combustibles con mayor demanda a nivel mundial. Se obtiene por refinamiento del petróleo, es inodoro, altamente volátil y tóxico a presiones normales; lo que también lo convierte en una buena fuente económica para el sector energético. El propano, como familia de las parafinas presenta un comportamiento termodinámico de gran interés, especialmente cuando se trata de su solubilidad en otras sustancias en estado líquido. La solubilidad depende en gran medida de la temperatura y la presión por lo que nivel científico e industrial es importante el estudio de este GLP; sin embargo, no solo este estudio se basa en la solubilidad del propano, sino en los factores cuantitativos y cualitativos que afectan a esta propiedad física en el solvente orgánico.

El empleo de los solventes orgánicos también se considera de gran importancia. La N-formil morfolina (NFM) y sulfolano son solventes para remover corrientes ácidas de CO_2 y H_2S . Estos solventes son de gran utilidad, sin embargo, los estudios de solubilidad en un hidrocarburo han sido variados. No solo se han desarrollado estudios de solubilidad para el propano en NFM y sulfolano; sino que también se han incluido parafinas en soluciones acuosas a altas presiones y determinados rangos de temperatura.

Hoy en día los estudios fisicoquímicos se realizan desde una muestra de agua turbia hasta el desarrollo de fármacos, considerándose una de las técnicas más importantes en el marco de la ciencia. Elaborar un estudio fisicoquímico hacia los factores de temperatura y presión en un hidrocarburo es clave para entender el comportamiento termodinámico de los hidrocarburos en fase gaseosa; sin embargo, no se puede olvidar el estado crítico, este también puede verse afectado cuando se disuelve un gas en un líquido.

Cabe señalar que los parámetros matemáticos son muy comunes en este tipo de estudios. Las ecuaciones de estado como las de Peng-Robinson describen el comportamiento de la presión, temperatura y volumen de hidrocarburos cuando se trata de una mezcla. El equilibrio que existe entre un soluto como el propano y un solvente como la NFM o sulfolano es representativo para la evaluación de nuevos parámetros como los Krichevsky-Ilinskaya (Prausnitz et al., 1999).

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La importancia que tiene el estudio de la fisicoquímica se resalta en el diario vivir, desde el desgasto de la ropa, transporte de nutrientes en el cuerpo, degradación de fármacos, hasta las grandes refinerías. Esta rama del conocimiento tiende a analizar características como el pH, concentración y solubilidad de algunas sustancias; sin embargo, es una parte indispensable para la humanidad y su buen desarrollo, incluyendo el más importante: el petróleo. Uno de los puntos más importantes de la fisicoquímica es el estudio de solubilidades en GLP. Cabe señalar que el estudio fisicoquímico de la solubilidad en GLP es escaso en comparación a fármacos, aguas y materiales (Villamizar L & Martínez F, 2008). En la mayoría de los casos se estudia la solubilidad de estos gases a determinadas temperaturas (Miyano Y et al., 2006), sin realizar mucho énfasis en los factores físicos y químicos que interfieren entre el gas y el solvente orgánico. De esta manera, es fundamental un estudio fisicoquímico a factores que intervengan con la solubilidad de un GLP, para tratar de predecir y/o explicar los eventos químicos mediante el empleo de ciertos modelos y postulados.

El propano es uno de los gases más utilizados a nivel mundial, debido a su alta demanda en el mercado, sobre todo en el sector industrial. Por ello, es primordial estudiar la fisicoquímica del propano debido al análisis de procesos moleculares, seguidos de su termodinámica y su relación con la energía. La solubilidad de algunos hidrocarburos en fase gaseosa, como el propano, ha sido estudiada en algunos solventes de carácter orgánico tales como la N-formil morfina (Jou F-Y et al., 2019) y el sulfolano (Schmidt et al., 2006), resaltando la importancia que presenta una parafina al interactuar con sustancias apróticas polares. Sin embargo, el propano como gas también es considerado soluble en sustancias no polares como algunos isómeros (Fleury D & Hayduk W, 1975), lo que hace que se despierte un interés fisicoquímico en su solubilidad. Cuando se habla de solubilidad, suelen emplearse modelos matemáticos ajustados a ciertos parámetros (Yousef AM et al., 2001), los cuales rigen el comportamiento de la mezcla desde su termodinámica.

3. JUSTIFICACIÓN

Este trabajo se realizó para evaluar los factores que interfieren en solubilidad del propano en N-formil morfolina y sulfolano a diferentes temperaturas. Para ello, es necesario el empleo de las propiedades críticas de los componentes, ya que estas afectan significativamente los parámetros de los modelos de Peng-Robinson y Krichevsky-Ilinskaya (Jou F-Y et al., 2019; Schmidt et al., 2006). Por lo tanto, esta investigación tiene como propósito beneficiar el campo de ciencia y tecnología del petróleo. Por un lado, busca brindar un beneficio informativo al sector petroquímico y centros de investigación relacionados con las propiedades de estos hidrocarburos.

El propano es uno de los productos del petróleo más vendidos. Desde su octanaje como combustible hasta su empleo como refrigerante, este gas es un gran candidato para el sector energético. Debido a estas razones se ha decidido estudiar un poco más este tipo de gas en solventes polares, evaluando los factores de presión y temperatura en cada ambos sistemas binarios. Los trabajos de solubilidad en GLP se encuentran establecidos en diversas revistas de investigación; sin embargo, los estudios fisicoquímicos de la solubilidad con base a los parámetros matemáticos son poco considerados, por este motivo se desarrolla este trabajo.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar un estudio fisicoquímico y general a los factores de presión-temperatura que afectan la solubilidad del propano en dos solventes orgánicos (N-formil morfolina y sulfolano) para tres temperaturas diferentes, bajo la idea principal de analizar, los parámetros obtenidos en modelos matemáticos particulares ajustados a sistemas binarios.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar el comportamiento de la solubilidad del propano a temperaturas de 298.15 K; 313.15 K y 343.15 K.
- Verificar los factores cuantitativos y cualitativos que interfieren en la relación gas-solvente para dos sistemas binarios (Propano-NFM; Propano-Sulfolano)
- Desarrollar un análisis comparativo entre los parámetros matemáticos de Peng-Robinson y Krichevsky-Ilinskaya a presiones de 20 MPa y 17.6 MPa respectivamente

CAPITULO I

El gas propano y su importancia en el sector industrial.



Fuente: Parkash, S. (2003). REFINING PROCESSES HANDBOOK. 1st Edition, Elsevier.

« El cambio de moda es el impuesto que la industria del pobre carga la vanidad del rico »

Nicolas Chamfort

5. EL GAS PROPANO Y SU IMPORTANCIA EN EL SECTOR INDUSTRIAL

5.1 EL PROPANO

Se sabe que es un hidrocarburo con formula molecular C_3H_8 familia de las parafinas. El propano es un GLP, se obtiene a altas temperaturas y presiones en un proceso llamado licuefacción. Existen diferentes tipos de GLP. El butano también es considerado uno de los gases más importantes en el sector industrial junto al propano, siendo los más sobresalientes en el sector energético debido a su octanaje. El proceso de licuefacción del propano se lleva a cabo en refinerías; donde en gran medida se obtienen los denominados LP. Cabe señalar que las corrientes de gas natural obtienen son ricas en parafinas, componiéndose en un 5% de propano. La mayor composición de gas natural es a base de metano entre un 70-98%, etano en composiciones del 1-10% y propano para un 5% en estos casos tal como se evidencia en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones típicas de los gases del petróleo

GAS NATURAL	
HIDROCARBURO	COMPOSICIÓN
Metano	70%-98%
Etano	1-10%
Propano	Trazas-5%
Butanos	Trazas-2%
Pentanos	Trazas-1%
Hexanos	Trazas-1/2%
Heptanos +	Trazas-1/2%

Fuente: Maples, 2000

Los gases LP como el propano, están determinados a cierto número de carbonos. Al igual que otras parafinas también cumplen con una función en específico. El propano consta de tres átomos de carbono con ocho átomos de hidrógeno; esto es de acuerdo a la formula general de las parafinas o de los alcanos C_nH_{2n+2} cuando la estructura es lineal. Si la estructura es cíclica la formula general entre carbonos e hidrógenos obedece a C_nH_{2n} .

Tabla 2. Fracciones más comunes del crudo

FRACCIÓN DE CRUDO	RANGO DE CARBONOS	APLICACIONES
Gas hidrocarburo	C ₁ -C ₂	Gas combustible
Gas licuado de petróleo (GLP)	C₃-C₆	Combustible, solvente
Gasolina	C ₅ -C ₁₀	Combustible para motores
Keroseno	C ₁₁ -C ₁₂	Combustible de aviones, materiales por craqueo
Gasóleo liviano	C ₁₃ -C ₁₇	Diésel

Fuente: propia

Las aplicaciones del carbono son de gran utilidad en el mundo. El GLP ha sido uno de los gases más producidos a nivel mundial para la alimentación de vehículos. El propano como combustible presenta gran distribución comercial, especialmente, cuando se trata del sector energético. Los sistemas de distribución para este tipo de gas han sido bastante variados; es decir; su forma de almacenamiento y transporte deben ser rigurosas de acuerdo con los sistemas de peligrosidad.

5.1.1 LA QUÍMICA DEL PROPANO

El propano pertenece a la familia de las parafinas, especialmente a los denominados GLP y otros gases con un número de carbonos menor a seis. Las propiedades físicas y químicas se encuentran establecidas bajo ciertos criterios de seguridad, como las frases R y S para sistemas de reactivos. El propano se compone de tres átomos de carbono y ocho átomos de hidrógeno bajo una estructura lineal de acuerdo a la Figura 1.



Fig.1 Estructura lineal del propano

Siguiendo la fórmula general de los alcanos C_nH_{2n+2} el propano corresponde a un hidrocarburo estable de fórmula molecular C_3H_8 . Es tóxico a presiones y temperaturas normales, pero cuando

se presuriza es un líquido con una densidad de energía 270 veces mayor que en su forma gaseosa. Este gas es fundamental debido a sus propiedades. Por ejemplo, el propano puede utilizarse como refrigerante junto a otros hidrocarburos (Granryd, 2001). Para ello es necesario tener presente las temperaturas y presiones críticas del componente, y así resaltar la gran utilidad frigorífica del propano. Existen otros alcanos con números de carbonos menor a seis que también optan por este comportamiento refrigerante. En la Tabla 3 se indican las características del propano, como el punto de ebullición y fusión, altamente útiles en la química de este gas.

Tabla 3. Características del propano

Formula Molecular	Densidad (Kg/m³)	Punto de ebullición (K)	Punto de fusión (K)	Masa molecular (g/mol)
C ₃ H ₈	1.83	231±0.2	85.5	44.0956

Fuente: Libro Web de Química, *National Institute of Standards of Technology NIST*

Otras investigaciones resaltan algunas propiedades del propano en otras sustancias como lo es su solubilidad (Marufuzzaman & Henni, 2014; Dariva, C et al., 2003). Marufuzzaman junto con Henni determinaron la solubilidad y difusividad del propano en aceites pesados a determinadas temperaturas; en efecto, comprobaron que sin importar el tipo de solvente el propano como gas manifiesta una solubilidad bastante variada en cuanto a las condiciones de presión y temperatura, es decir, sus propiedades químicas y físicas que fueron medibles por diversos autores y reportadas en el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST).

El potencial de hidrógeno pH para los GLP corresponde a un rango de alcalinidad. El punto de neutralidad corresponde a 6.0, sin embargo, para los GLP su pH por lo general se encuentra en los valores de 6.0-8.0. En cuanto a su aspecto, el propano es incoloro y su olor esta reforzado por los diversos átomos de azufre que le acompañan. La reactividad del propano es estable y no se considera un gas toxico; por lo cual puede denotarse como un gas asfixiante que provoca mareos en cuanto a su inhalación. Los gases más particulares en esta familia son el propano y el butano. Aunque se ha estudiado con mayor profundidad el propano, tales como sus propiedades físicas y químicas que le acompañan a este gas.

5.1.2 GENERALIDADES DE LOS GLP

El GLP es obtenido de los yacimientos de petróleo que se encuentran en diferentes sectores de la geografía terrestre. Las generalidades de estos GLP abarcan el estudio de sus propiedades, como lo es

el propano y butano como los más comerciales en el sector industrial. Sin embargo, no solo las generalidades abarcan el contexto de las propiedades, sino también los niveles de peligrosidad que representa este gas bajo ciertas condiciones. Cabe señalar que existen algunos factores que interfieren en la degradación del petróleo, obviamente, esto se verá afectado en los componentes del crudo (Atlas, 1981). Algunos microorganismos pueden degradar casi por completo el crudo, cuya degradación influye de manera significativa en el proceso de licuefacción del gas. Algunas bacterias oxidan a los hidrocarburos (Cerniglia, 1984), capaces transformarlas en otras sustancias como los hidrocarburos aromáticos. Las refinerías de petróleo a nivel mundial producen toneladas de derivados de hidrocarburos, incluyendo los GLP en esta sección. Cabe señalar que los gases no solamente incluyen al propano y al butano en las cuestiones del refinado, también el hidrógeno ha presentado gran importancia en el sector industrial y científico. Aunque la actividad microbiana del petróleo es muy estudiada, el crudo aún sigue formándose en grandes masas (Bossert & Bartha, 1984). En la Tabla 4 se encuentran las propiedades críticas de los GLP más estudiados y usados a nivel mundial.

Tabla 4. Propiedades críticas de los GLP más importantes.

Gases licuados de petróleo (GLP)			
Propano C₃H₈		Butano C₄H₁₀	
Masa Molecular (g/mol)	44.09	Masa Molecular (g/mol)	58.12
Factor acéntrico (w)	0.152	Factor acéntrico (w)	0.200
T _c (K)	369.8	T _c (K)	425.1
P _c (bar)	42.48	P _c (K)	37.96
V _c (cm ³ mol ⁻¹)	200.0	V _c (K)	255

Fuente: J.M. Smith et al., INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA EN INGENIERÍA QUÍMICA. McGraw-Hill, 2002.

Las propiedades críticas involucran un comportamiento relacionado a la química de las parafinas en general. Gracias al estado crítico de las sustancias se pueden establecer los equilibrios termodinámicos, empleo de modelos, y demás parámetros. En estos casos, el propano es el componente de interés, por lo cual es fundamental que las propiedades críticas como la presión y la temperatura sean las más adecuadas para un estudio de solubilidad. En efecto, la propiedad crítica para un gas debe ser consistente para los parámetros de un modelo, es decir, alguna ecuación de estado tendrá que estar en función de algún variable crítica, ya sea la presión, temperatura o volumen. Por un lado, se han realizado avances en las ecuaciones más comunes en la Ingeniería Química, como son las ecuaciones de estado (Cobas & Pardillo, 2003). Las ecuaciones de estado dependen en gran medida de la teoría química, sobre todo,

cuando se trata de gases y su energía cinética enfocada a las partículas. Las ecuaciones de estado como las de Benedict-Webb-Rubin se considera virial, aunque desde su surgimiento este modelo ha dejado de ser aplicarse con poca frecuencia. Para gases, especialmente a hidrocarburos el modelo óptimo es la ecuación de estado de Peng-Robinson. Debido a las condiciones de presión este modelo ha sido gran utilidad para hidrocarburos, principalmente considera parámetros críticos de la sustancia; por otro lado, la ecuación de Peng-Robinson es apta bajo ciertos intervalos de presión que experimente el componente líquido o gaseoso.

5.2 EL MERCADO DE LOS HIDROCARBUROS

El mercado del petróleo o de los hidrocarburos es uno de los mercados más fuertes a nivel mundial. Es por ello, que muchos productos como el plástico, asfalto, combustible, caucho entre otros; son de gran utilidad y de gran consumo por la humanidad. En la producción de estos derivados se producen desechos tóxicos que pueden ser de gran impacto al medio ambiente (Zamora & Ramos, 2010). Las técnicas del como el *fracking* generan alta contaminación por material suspendido en el aire; no obstante, permiten una alta ganancia y gran inversión para empresas involucradas en este tipo de actividades. La perforación exploratoria es una de las técnicas que también suelen utilizarse en la extracción de crudo (Salas, 1980), y es una de las más comunes en la industria petrolera.

5.3 BIOGLP Y PROPANO CONVENCIONAL

Uno de los estudios realizados por una empresa española Primagas resaltó la importancia que presenta el denominado bioGLP frente al propano. Este estudio fue realizado para evaluar su efecto de emisión de gases hacia el medio ambiente; la claridad de estos GLP consiste en el impacto que tienen frente al aire. En el análisis se ha incluido el porcentaje de reducción frente al propano convencional, entre ello, se destaca que el bioGLP reduce la huella de carbono entre un 46-77% frente al propano; por otro lado, se tiene otro indicador muy importante, el cual corresponde a un 55-81% frente a la gasolina y finalmente 50-79% en comparación al diésel (Campos et al., 2018). Esto genera mayor competitividad en el mercado cuando se trata de la producción de GLP; sin embargo, el propano convencional y el bio GLP son métodos de energía limpias, sustentables con el medio ambiente y por lo general mucho más eficiente.

CAPITULO II

Reactividad de los solventes orgánicos



Fuente: Mitchell, N. (2020). ADVANCES IN PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY. Castillo Reference.

« El encuentro de dos personas es como el contacto de dos sustancias químicas: si hay alguna reacción ambas se transforman »

Carl Gustav Jung

6. REACTIVIDAD DE LOS SOLVENTES ORGÁNICOS

6.1 SOLVENTE ORGÁNICO

Los solventes orgánicos son sustancias químicas que se encargan de disolver materias primas, productos o algún otro tipo de material. Los solventes se clasifican de acuerdo con su polaridad, siendo uno de estos próticos y apróticos dependiendo sus propiedades fisicoquímicas. El sulfolano al igual que la NFM son considerados solventes orgánicos, debido a que se utilizan para eliminar corrientes acidas provenientes de refinerías (Jou F-Y et al., 2019). La NFM es ampliamente usada para eliminar gases como H_2S , sin embargo, existen diferentes tipos de solventes que no son polares en otras sustancias; claramente, su solubilidad depende en gran manera de la temperatura, presión y las fuerzas de enlace propias de cada compuesto orgánico. De acuerdo a la Figura 2 las estructuras de los solventes se caracterizan por su grupo funcional; cabe señalar que el sulfolano es un solvente aprótico polar y fácilmente soluble en agua.

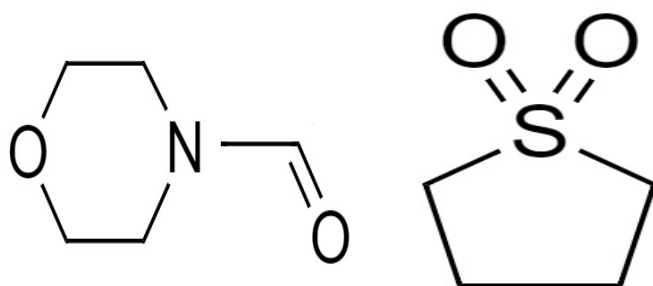


Fig. 2 Estructura química de la N-formil morfolina NFM (izquierda) y sulfolano (derecha)

Se puede decir que la polaridad en los solventes es una de las propiedades más importantes cuando se habla de solubilidad química; sin embargo, estos solventes orgánicos pueden variarse dependiendo el estudio a realizar, por ejemplo, el caso de estudio de la solubilidad del etano en NFM indica el comportamiento de esta propiedad a determinadas temperaturas (Jou F-Y et al., 2003). El solvente puede cambiar al igual que el soluto cuando se trata de disolver un gas en un líquido. Existen otras parafinas para este estudio en NFM (Jou F-Y et al., 1989; Srinivasa S et al., 1995), al igual que los hidrocarburos, la adición de gases ácidos son de gran interés en estos estudios. La mayoría de las investigaciones de Jou F-Y se han desarrollado en la Universidad de Alberta, ubicada en Edmonton, Canadá; aunque sus investigaciones reflejan un aspecto de solubilidad, el tratamiento es el mismo bajo una misma

ecuación de estado como lo es la ecuación de Peng-Robinson. La idea de la solubilidad consiste siempre en examinar la termodinámica de la mezcla, incluyendo los parámetros críticos de los componentes. Cabe señalar, que cada componente del sistema binario propano-sulfolano o propano-NFM debe tenerse presente al momento de revisar sus propiedades. Las propiedades de estas sustancias dependen en gran medida de los parámetros de la ecuación de estado; no obstante, estos parámetros ya se encuentran reportados en las bibliografías de termodinámica.

6.2 PROPIEDADES DE LOS SOLVENTES ORGÁNICOS

Las propiedades de los solventes orgánicos se consideran físicas y químicas. En este caso, las propiedades a estudiar se encuentran enfocadas a la NFM y sulfolano respectivamente. La NFM se ha utilizado para remover corrientes acidas de gases, con una amplia aplicación en el mundo industrial. En la Tabla 5 y 6 se resaltan las propiedades fisicoquímicas para los solventes implementados en este estudio.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas para la N-formil morfolina (NFM)

Nombre	Formula Molecular	Masa Molar (g/mol)	Densidad (g/cm ³)	Punto de Ebullición (K)	Punto de Fusión (K)	Entalpia de Vaporización (kJ/mol)
N-formil morfolina	C ₅ H ₉ NO ₂	115.13	1.14	509.7	296.1	52.7

Fuente: Libro Web de Química, *National Institute of Standards of Technology* NIST

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas para el sulfolano

Nombre	Formula Molecular	Masa Molar (g/mol)	Densidad (g/cm ³)	Punto de Ebullición (K)	Punto de Fusión (K)	Entalpia de Vaporización (kJ/mol)
Sulfolano	C ₄ H ₈ O ₂ S	120.17	1.26	561.2	301.6	58.2

Fuente: Libro Web de Química, *National Institute of Standards of Technology* NIST

El comportamiento de los solventes orgánicos puede ser identificado mediante su polaridad. Algunos solventes son menos polares que otros, no obstante, la solubilidad como propiedad física se manifiesta sin importar el tipo de soluto. Las condiciones de presión y temperatura son variables para entender el comportamiento de la solubilidad. En las fermentaciones alcohólicas también se han empleado los solventes orgánicos (Hamdi & Mehmetoğlu, 1998), algunos de ellos son ácidos y grasas. Un caso

particular ha sido el empleo de ácido oleico y aceite de soja para la fermentación alcohólica del lactosuero por *Kluyveromyces* (Padin & Díaz, 2009). Muchos de estos solventes se utilizan como extractores, aunque los más industriales como el sulfolano no suelen emplearse bajo procesos fermentativos.

6.3 POLARIDAD QUÍMICA

La polaridad química es un concepto fundamental cuando se trata de una sustancia, especialmente la mezcla de un líquido en otro. La polaridad no es más que la separación de las cargas dentro de una molécula; estas cargas eléctricas están presentes en los enlaces covalentes de la molécula. Se debe aclarar que la polaridad es un caso particular de la solubilidad, pero no debe confundirse con la miscibilidad de una sustancia.

Cuando se realizan mezclas de líquidos a nivel de laboratorio, algunas sustancias pueden mezclarse de manera homogénea, es decir, no se pueden apreciar sus fases de manera más sencilla lo que se le conoce como miscibilidad. Cabe resaltar que las polaridades de las sustancias también se direccionan a la estructura química (Leshchev & Novik, 2002), básicamente haciendo un énfasis a las regularidades que estas poseen. Claramente la polaridad de un solvente puede variar. Los solventes no polares como el n-octano pueden ser sustituidos por otro solvente con baja polaridad; aunque dependiendo el caso también pueden manejarse solventes con polaridades altas. La polaridad no solo es un contexto teórico, también emplea modelos matemáticos para describir la permitividad de electrolitos utilizando disolventes de alta polaridad (Le & Tran, 2021). Los solventes orgánicos que se han mencionado anteriormente como es la NFM y sulfolano se han empleado para eliminar corrientes ácidas de H₂S y CO₂, para estos mismos también se ha estudiado su solubilidad en solventes mixtos, tales como el agua y piperidinaetanol a ciertos porcentajes en peso (Lal et al., 1998). El agua es un compuesto químico estable, a nivel molecular consta de dos átomos de oxígeno y uno de hidrógeno; esta molécula tiende a formar los conocidos puentes de hidrógenos, caracterizados por la fuerza electrostática entre un átomo electronegativo y uno de hidrógeno; en la Figura 3 se presenta la estructura química para el piperidinaetanol junto a un grupo hidroxilo.

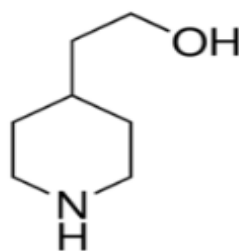


Fig. 3 Estructura química del piperidinaetanol

La polaridad de una sustancia se encuentra estrechamente relacionada con el enlace de la molécula. La estructura molecular de la piperidinaetanol consta de un grupo hidroxilo (OH). Estos grupos indican la correspondencia de un alcohol, los cuales también son polares debido a que el oxígeno es negativo y el hidrógeno positivo.

6.3.1 CARGA ELÉCTRICA

Las polaridades de un solvente orgánico tienen presente la carga, básicamente, hablar de la polaridad es hacer énfasis en las cargas eléctricas. Los órdenes de los átomos de una sustancia se encuentran organizados por su electronegatividad, el átomo más electronegativo se ubicará en el centro, mientras que los otros átomos (menos electronegativos) se ubicaran alrededor de este mediante enlaces sencillos o dobles en caso de resonancia. Algunos conceptos como los aislantes son específicos en estos temas de carga eléctrica (García, 2008); las sustancias químicas constan de cargas en sus electrones y protones, lo que es fundamental para la polaridad. El concepto de carga eléctrica está respaldado por una magnitud vectorial como lo es la fuerza que ejercen las cargas; sin embargo, estos procesos conllevan a una ilustración más matemática cuando se habla de la carga.

6.4 APLICACIONES DE LOS SOLVENTES ORGÁNICOS

En la mayoría de las industrias los solventes orgánicos son utilizados con múltiples aplicaciones. La NFM y sulfolano han sido implementados para remover corrientes acidas de H₂S y CO₂, comúnmente esto se refleja mucho en las refinerías de petróleo. El sulfolano es un solvente que se ha utilizado ampliamente, pertenece a la familia de los compuestos orgánicos polares apróticos, es decir, no posee un enlace nitrógeno-hidrógeno u oxígeno-hidrógeno. La NFM es un solvente polar aprótico, tal como se evidencia en la Figura 4. Esta sustancia pertenece a la familia de la morfolina y consta de un doble enlace de oxígeno

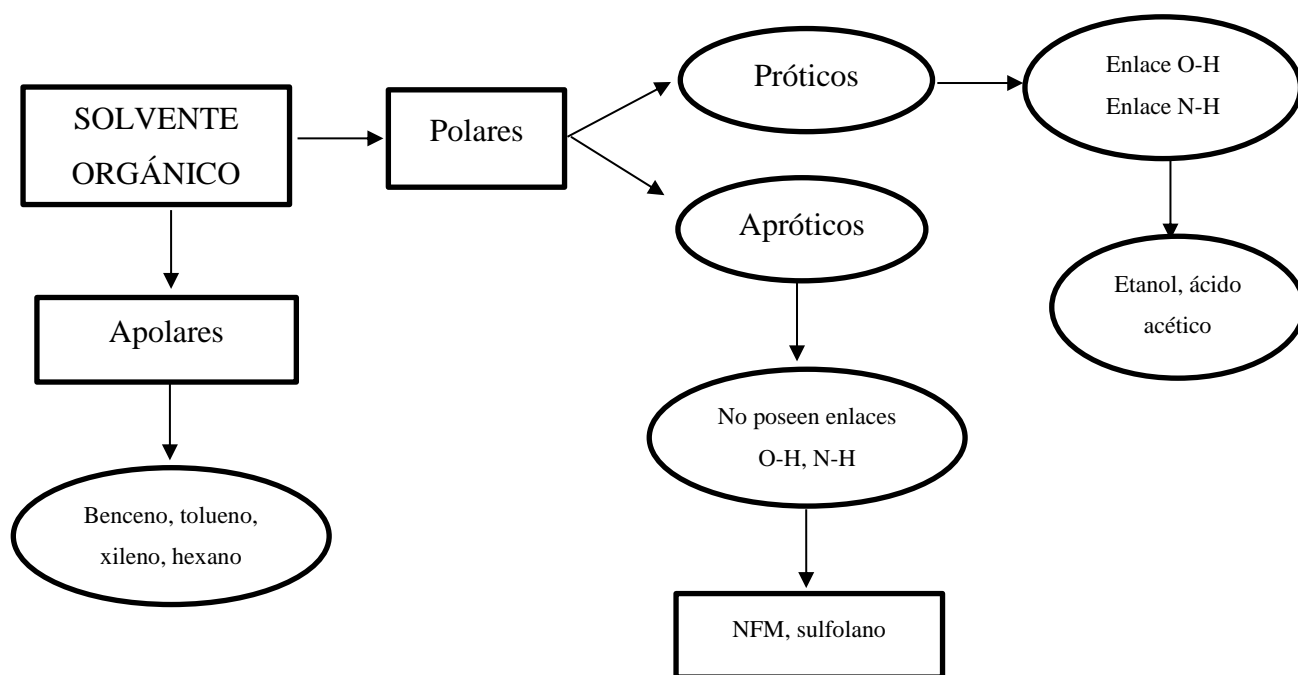


Fig. 4 Clasificación de los solventes orgánicos

Fuente: propia

El estudio de la solubilidad es dependiente en gran medida de los solventes orgánicos. Cuando se trata de disolver un gas en un líquido, las variables de presión y temperatura han de considerarse en gran manera. Para el caso del sulfolano, este presenta dobles enlaces de oxígeno y pertenece a la familia de los solventes orgánicos apróticos.

A nivel industrial estos solventes pueden emplearse para la remoción de gases ácidos. Se utilizan los solventes en las industrias químicas, por ejemplo, un disolvente como el diclorometano y el tolueno se diferencian por su polaridad. Aunque ambos solventes presentan un bajo punto de ebullición, el diclorometano puede utilizarse como agente desengrasante, por un lado, suele emplearse en la industria de aerosoles y pinturas. La principal aplicación que llevan los solventes como la NFM y el sulfolano son netamente evaluadas en la calidad industrial, estas industrias corresponden a las refinerías de petróleo, donde gases como el CO₂ no solo pueden ser removidos, sino endulzados mediante aminas como señalan algunas investigaciones (Erdmann et al., 2012). Los compuestos con sulfuros como el H₂S, sulfuro de carbonilo (COS) se consideran tóxicos y corrosivos; el mercaptano, etilmercaptano que poseen una fórmula general del tipo RSH son conocidos por su olor y el poder corrosivo (Martínez & Velázquez de Bermúdez, 2006). Sin embargo, la aplicación de

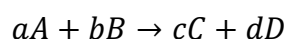
los solventes puede ser variada, es decir, para el endulzamiento de gas los procesos con solventes pueden ser física, química o mixta.

6.5 REACTIVIDAD DE LOS SOLVENTES

6.5.1 EL CONCEPTO DE REACCIÓN QUÍMICA

Desde hace mucho tiempo se ha escuchado que algunas sustancias químicas no deben mezclarse con otras, ya que generarían un fuerte impacto al combinarse. Sin embargo, es importante que antes de abordar este apartado se deba conocer que es una reacción o reactividad química. Algunos autores como Chang señalan que una reacción química corresponde a la mezcla de dos o más sustancias para formar un producto (Chang, 2002). En efecto, esta no ha sido la única que definición que ha permanecido a lo largo de la historia; también se ha tratado de definir la reacción química en términos nanoscópicos: *en una reacción química hay una redistribución de los átomos o iones formándose otras estructuras, moléculas o redes* (Raviolo et al., 2011).

El cambio de entalpia (ΔH_f^o) es fundamental cuando se presentan reacciones químicas. La entalpia corresponde al calor intercambiado por el entorno, siempre y cuando la presión sea constante; por ejemplo, al tener una reacción exotérmica su ΔH_f^o será negativo, lo que indica que la reacción por completo a liberado calor. De manera general, sea la siguiente reacción química:



Siendo $aA + bB$ los reactantes y $cC + dD$ los productos. Entonces, su ΔH_f^o

$$\Delta H_f^o = \sum n_p \times \Delta H_{f,P}^o - \sum n_R \times \Delta H_{f,R}^o \quad (6.1)$$

Donde

n_p es el coeficiente estequiometrico del producto

$\Delta H_{f,P}^o$ entalpias de formación estándar en el producto

n_R es el coeficiente estequiometrico del reactivo


$\Delta H_{f,R}^o$ entalpias de formación en el reactivo

De cierta manera la reactividad química tiende a formar un producto. Los enlaces deben romperse, por lo que la energía que necesitan para formar una nueva sustancia. En cierta medida (Gillespie et al., 1994), define a la reacción como un proceso en el que los átomos o moléculas se arreglan hasta formar un nuevo producto. Esta definición es bastante válida, los conceptos deben en química deben ser acordes al fenómeno que les acontece, especialmente si hay modelos matemáticos. El concepto de reacción química no solo es verbal, también debe ser matemático como se mostró anteriormente mediante las entalpías de formación. Se ha demostrado que la química tiende a llevar un lenguaje estructurado de acuerdo con los modelos matemáticos (Martínez, 2020). Estos modelos señalan que los fenómenos pueden ser descritos mediante un lenguaje cuantitativo, que cada fenómeno o comportamiento en un cuerpo puede ser modelado mediante expresiones numéricas.

6.5.2 REACTIVIDAD DE LA N-FORMIL MORFOLINA (NFM)

La reactividad de los solventes orgánicos se basa en su nivel de peligrosidad. Aunque en estos casos la NFM presenta una ficha u hoja de seguridad donde se registran los niveles de riesgo y peligros; no obstante, en la fabricación de estas sustancias, el fabricante debe rotular los sistemas de riesgo tales como diamante NFPA, pictogramas de seguridad, frases de prevención y peligro. En la Tabla 7 se encuentra la información referente al nivel de riesgo y seguridad para la NFM.

Tabla 7. Información de seguridad según el GHS para la NFM

Pictograma de peligro	
Declaraciones de peligro	H317: Puede provocar una reacción alérgica en la piel.
Concejos de precaución	P261: Evitar respirar el polvo P272: Las prendas de trabajo contaminadas no podrán sacarse del lugar de trabajo. P280: Llevar guantes de protección.
Palabra de señalización	Atención
Clase de almacenamiento	10 - 13 Otros líquidos y sustancias sólidas

Fuente: Thermo Fisher Scientific Chemicals, Inc, 2021.


La NFM es un importante disolvente orgánico y una materia prima química fina, es un líquido incoloro y transparente a temperatura ambiente. Tiene las propiedades químicas de la amida. Su solución

acuosa se hidroliza fácilmente en morfolina y ácido fórmico en presencia de ácido o álcali, y la solución acuosa es débilmente alcalina. La NFM es un excelente disolvente de extracción para la preparación de aromáticos y se utiliza ampliamente en fibras sintéticas y otros campos, se utiliza para la desulfuración de gas natural, gas de síntesis, gas de combustión, petróleo condensado de gas natural y gasolina; es el disolvente de extracción del dispositivo de aromáticos de petróleo, que se puede utilizar para recuperar aromáticos mediante destilación extractiva.

6.5.3 REACTIVIDAD DEL SULFOLANO

Como ya se mencionó la reactividad incluye la generación de un nuevo producto. El sulfolano se utiliza en el sector de la química como disolvente para la destilación extractiva y distintas reacciones químicas. Se usa para separar hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno y xilenos), el alcohol n-propílico y el alcohol sec-butilo. También se utiliza para purificar corrientes de gas natural, para el fraccionamiento de ácidos grasos en componentes saturados e insaturados y como disolvente de reacción para la preparación de ácidos sulfónicos aromáticos, piridinas, isocianatos y productos farmacéuticos. En la Tabla 8 se resalta la información de seguridad para el sulfolano, siendo este uno de los solventes estudiados en este trabajo.

Tabla 8. Información de seguridad según el GHS para el sulfolano

Pictograma de peligro	
Declaraciones de peligro	H302: Nocivo en caso de ingestión. H360FD: Puede perjudicar a la fertilidad. Puede dañar al feto.
Concejos de precaución	P264: Lavarse la piel tras la manipulación. P270: No comer, beber ni fumar durante su utilización. P280: Utilice guantes y ropa de protección/ protección ocular/ facial y auditiva.
Palabra de señalización	Peligro
Clase de almacenamiento	6.1C Compuestos tóxicos o compuestos que causan efectos crónicos/Combustibles, tóxicos agudos.

Fuente: Thermo Fisher Scientific Chemicals, Inc, 2021.

CAPITULO III

La solubilidad y sus factores



Fuente: Prasad, R. (1998). PETROLEUM REFINING TECHNOLOGY, Khanna Publishers.

« Cuando las leyes de la matemática se refieren a la realidad, no son ciertas; cuando no son ciertas no se refieren a la realidad »

Albert Einstein

7. LA SOLUBILIDAD Y SUS FACTORES

7.1 GENERALIDADES

Cuando una sustancia se disuelve en otra tienden a formar una sola fase. La solubilidad es un factor muy importante cuando se habla de mezclas de sustancias químicas; una mezcla puede estar en diferentes estados de agregación, sin embargo, la solubilidad ocurre entre un estado líquido-líquido o un estado gaseoso-líquido. El mundo de la química se basa en los procesos de mezclado y reacciones químicas; actualmente las propiedades físicas como la solubilidad son de gran importancia cuando se trata de comprender el mundo de las reacciones.

7.2 LA SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS

La capacidad que tiene una sustancia para disolverse en otra se conoce como solubilidad. A medida que se aumente la presión de un gas, mayor será su solubilidad; aunque en los líquidos esta propiedad depende en gran manera de la temperatura. Cabe resaltar que en este caso se estudiarán dos sistemas binarios propios de un estudio fisicoquímico. Aunque la solubilidad es del propano en solventes orgánicos la presión es un parámetro que debe tenerse en cuenta; los procesos isobáricos e isotérmicos son consistentes para los procesos de solubilidad, esto quiere decir, que se pueden llevar estudios a temperatura constante (gas) y si hay cambios significativos de presión. En el caso contrario, la presión es constante (líquidos) cuando se ejercen estudios de solubilidad a diferentes temperaturas. La solubilidad de algunos hidrocarburos, como el metano en soluciones acuosas (Carroll et al., 1998).

La ley de Henry se establece de la siguiente manera:

$$P_i = X_i H_i \quad (7.1)$$

Matemáticamente, puede expresarse como una proporcionalidad entre la concentración y la presión de la forma:

$$X_i \propto P_i \quad (7.2)$$

Siendo P_i la presión parcial del gas, X_i como la concentración del gas y H_i como la constante de Henry en esta expresión. Es importante saber que la solubilidad del propano en estos solventes también se modelara mediante modelos más complejos como se mencionó anteriormente, como lo son los parámetros de Krichevsky-Ilinskaya en hidrocarburos (Jou F-Y et al., 2019). Los parámetros de Krichevsky-Ilinskaya denotan una dependencia de ecuación de estado, y a su vez, dependen de la

constante de Henry cuando se trata de describir el comportamiento de la solubilidad de hidrocarburos en otros solventes.

7.3 FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD

La solubilidad teóricamente depende de ciertos factores teóricos que juegan un papel importante, dependiendo, si se trata de un gas o un líquido. En esta sección se hará un análisis complejo a los factores cuantitativos y cualitativos que afectan la solubilidad del propano en NFM o sulfolano. La solubilidad de un líquido aumenta con la temperatura, a medida que esta aumente será más fácil disolver una sustancia en otra. Cuando se trata de gases, la solubilidad aumenta con la presión. Al hablar de la solubilidad de gases como el propano suelen resaltarse los estudios de difusividad; el caso de la solubilidad del argón y su difusión en soluciones acuosas es un ejemplo claro (Blanco & Pamplona, 2006). La presión y la temperatura son los factores que alteran la solubilidad del analito. En este caso, al tratarse de un GLP la solubilidad (Sciamanna & Lynn, 1988) dependerá en gran medida de la presión en primera instancia; en segundo lugar, se mencionará un factor cuantitativo que corresponde a la temperatura del propano en cualquiera de estos solventes. Las temperaturas que se trabajan para este estudio de solubilidad es a 298.15 K; 313.15 K; 343.15 K para cada sistema binario a presiones elevadas.

7.3.1 FACTORES CUANTITATIVOS

En el estudio de la solubilidad del propano (Jou et al., 2019; Schmidt et al., 2006) específicamente en N-formil morfolina (NFM) se evidencia el comportamiento que representa la solubilidad a diferentes temperaturas.

En la Tabla 9 se resalta el primer factor cuantitativo que afecta la solubilidad del propano.

- **Presión:** al tratarse de un GLP de tres carbonos su solubilidad aumentara con la presión. Sin embargo, la idea principal consiste en el aspecto fisicoquímico de este factor respecto a la ecuación de estado de Peng-Robinson. Propano disuelto en NFM se estudiará a una presión 20.15 MPa, mientras que el propano disuelto en sulfolano se trabaja a una presión menor.

Tabla 9. Presiones estudiadas para cada sistema

Sistema binario	Presión (MPa)
Propano-NFM	20.15
Propano-Sulfolano	17.6

Los valores de presión son realizados a través de Peng-Robinson, por ejemplo, en el caso de propano en sulfolano la presión debe mantenerse constante al tratarse de un gas (Schmidt et al., 2006). El primer factor cuantitativo se denomina presión, y es clave ya que por medio de esta ecuación de estado se hace necesario la aplicación del modelo de Peng-Robinson.

La presión de los sistemas Propano-NFM y Propano-Sulfolano fue modelada mediante la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (7.3)$$

Luego los parámetros a y b de la ecuación anterior son

$$a = \sum_i \sum_j Z_i Z_j (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - \delta_{ij}) \quad (7.4)$$

$$b = \sum_i Z_i b_i \quad (7.5)$$

En consecuencia, las expresiones (7.4) y (7.5) corresponden al mezclado entre gas-solvente. Ahora bien, los parámetros de Peng-Robinson se denotan como

$$a = 0.45724 \times \frac{T_c^2 R^2}{P_c} \left[1 + (0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \right] \quad (7.6)$$

De acuerdo a (7.6) el factor acéntrico de Pitzer ω se encuentra establecido para diferentes sustancias. El parámetro se define

$$b = 0.07780 \times \frac{RT_c}{P_c} \quad (7.7)$$

Las expresiones anteriores corresponden a los parámetros de Peng-Robinson en la mezcla. No obstante, el primer factor cuantitativo es la temperatura debido a que es un gas, considerando así que en este estudio debe considerarse un concepto muy importante como la fugacidad. La fugacidad corresponde a la capacidad que tiene un gas para “escaparse” (Smith et al., 2007), cuya capacidad depende de la presión y de un coeficiente de fugacidad para llegar a un modelo de actividad. Para este estudio, se implementa el modelo de Margules, por lo tanto, si se habla de presión como uno de los factores cuantitativos que afectan la fugacidad, entonces

$$\hat{f}_i = Z_i \phi_i P \quad (7.8)$$

Por lo tanto, la fugacidad del gas hacia el líquido es dependiente de la presión. En efecto, considerar la presión es un factor que no se puede pasar por alto; al tener sustancias polares cuyo analito sea un hidrocarburo la constante de Henry tiende a aumentar por el grado de interacción que existe entre ambas fases.

- **Temperatura:** este factor cuantitativo es el segundo más importante de acuerdo a este orden de prioridad. Se sabe que el propano es un gas, por lo que la relación entre la solubilidad y la temperatura suele ser muy común en los líquidos. La ley de Henry establece su proporción entre la presión del gas y su concentración; pero es importante preguntar ¿Por qué es necesario tomar la temperatura como un segundo factor clave?

7.3.2 SISTEMA BINARIO PROPANO-NFM

Para dar respuesta al interrogante anterior es fundamental analizar el comportamiento del propano en NFM. Para ello, se tienen los siguientes datos enunciados en la Tabla 10.

Tabla 10. Solubilidad del propano en NFM

<i>T = 298.15 K</i>		<i>T = 313.15 K</i>		<i>T = 343.15 K</i>	
P/MPa	X₂	P/MPa	X₂	P/MPa	X₂
20.15	0.0894	19.90	0.1059	19.30	0.1381
16.25	0.0881	15.73	0.1027	15.89	0.1334
11.65	0.0856	11.47	0.0998	11.85	0.1264
7.93	0.0835	6.83	0.0967	7.37	0.1249
3.26	0.0809	2.78	0.0935	4.60	0.1164
0.956	0.0799	1.389	0.0931	2.592	0.1187
0.508	0.0401	0.635	0.0403	1.13	0.0520
0.110	0.0085	0.108	0.0071	0.480	0.0220

Fuente: Jou et al., 2019

El efecto de la temperatura sobre el sistema es significativo. Las temperaturas de estudio en la mezcla propano-NFM establecen en un punto el equilibrio de fases. La región en negrita denota un punto trifásico: vapor, rico en propano y líquido rico en NFM. El primer sistema

binario se mantuvo a una presión de 20.15 MPa, por lo que la solubilidad se incrementara a medida que la temperatura del sistema aumente, esto ocurre debido a que las propiedades físicas del gas y solvente son afectadas llegando a un punto cercano entre la fase vapor y líquido. A esta fase se le denomina punto crítico y se tratara en el siguiente capítulo con más preámbulo. Las constantes críticas para los componentes fueron tomadas por Rowley citado anteriormente. Como se muestra en la Figura 5 la presión de vapor del solvente orgánico aumenta con la temperatura; analizando este comportamiento ¿Por qué la ecuación de Peng-Robinson es planteada en este caso?

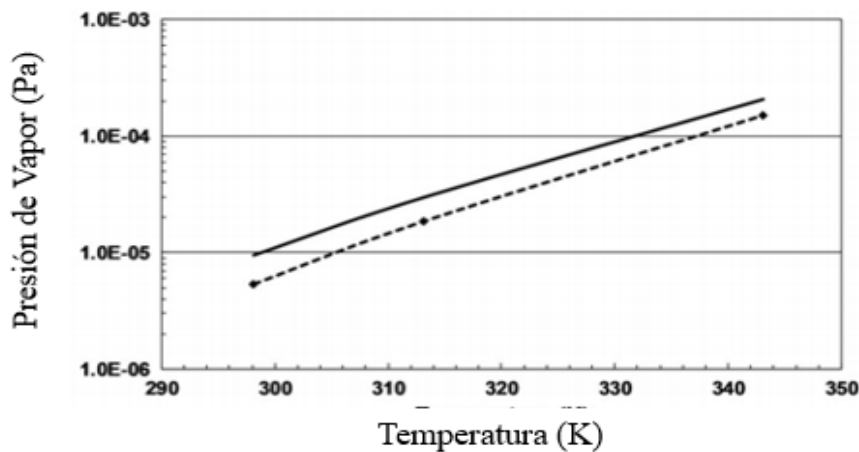


Fig. 5 Presión de vapor de NFM a través de la ecuación de Peng-Robinson. Línea sólida negra ecuación de Peng-Robinson generalizada con parámetros a y b . línea punteada ecuación de Peng-Robinson con parámetros $a(T)$ y b

Fuente: Rowley et al., 2003

Cabe señalar que la EOS es consistente a presiones elevadas, especialmente cuando se tienen hidrocarburos en fase gaseosa.

Ahora bien, se puede afirmar la siguiente proporción matemática

$$T \propto P \quad (7.9)$$

A medida que la temperatura del solvente aumente su presión de vapor también aumentara significativamente. La expresión (7.9) representa los factores cuantitativos que influyen en la solubilidad del propano. Ahora, por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson es importante analizar los siguientes comportamientos:

- Presión de vapor de la NFM (Capítulo III)

- Presión de la mezcla propano + NFM (capítulo III)
- El volumen molar en la mezcla (ver capítulo IV)
- Variación de la constante de Henry (ver capítulo IV)

Es importante ver el comportamiento de la mezcla a las temperaturas seleccionadas. Los datos de la Figura 6 son correlacionados mediante la expresión de Peng-Robinson. Del mismo modo que la presión de vapor de NFM, para la mezcla de gas disuelto la presión seguirá aumentando en mayor proporción.

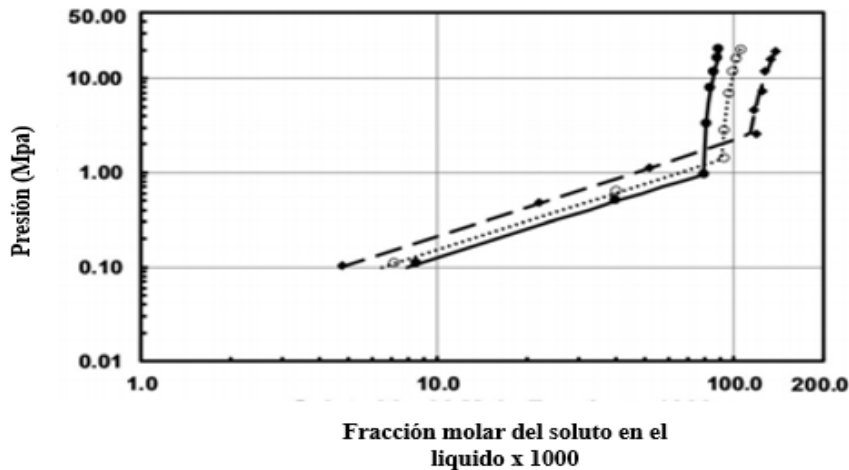


Fig. 6 Datos experimentales entre la presión y la composición propano + NFM.

Fuente: Jou et al., 2019

Específicamente, la presión ejercida por el propano en el solvente radica un aumento de en su solubilidad, por lo que la ley de Henry junto a la expresión de Peng-Robinson obedecen este principio.

La presión de estudio es elevada hasta los 20.15 MPa, no obstante, si esta presión sigue aumentando la ecuación seguirá siendo válida, cabe resaltar que la presión y la temperatura se consideran factores que interfieren a que por lo menos el propano sea más fácil de disolver en NFM. Aunque este solvente es altamente polar, su solubilidad es más común verla en líquidos, particularmente en agua. Gracias a la Figura. 7 se puede notar el cambio significativo de la presión respecto a la fracción molar de NFM. La expresión de Peng Robinson es fundamental, aunque algunas investigaciones (Zavaleta, 2010) han modificado la ecuación brindándole ajustes más consistentes en la región de dos fases líquido + vapor. En la Tabla 11 se presentan los datos en los aumentos respecto a la presión.

Tabla 11. Comportamiento de la presión del propano + NFM a 298.15 K

Presión (MPa)	Fracción Mol del Líquido x 1000
20.15	0.0894
0.10-1.00 Aumento lineal	-----
1.00-20.15 Aumento exponencial	-----

Fuente: Jou et al., 2019

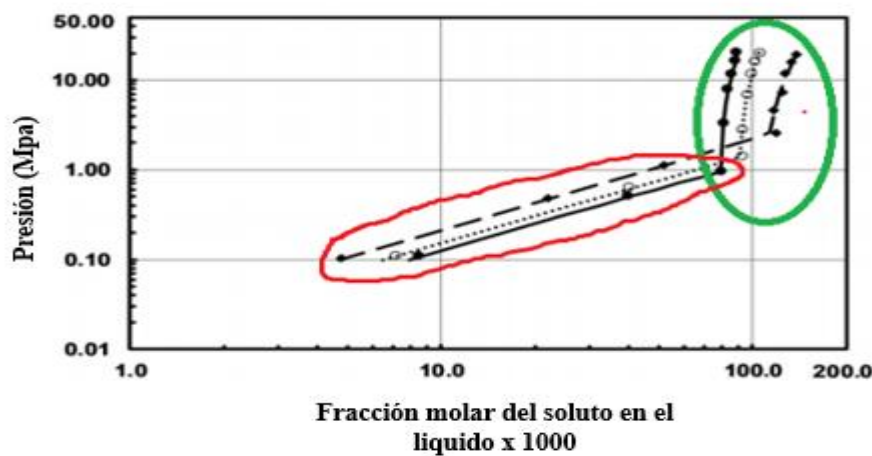


Fig. 7 Aumentos lineales y exponenciales de la presión a 298.15 K para el propano + NFM

7.3.3 SISTEMA BINARIO PROPANO-SULFOLANO

El segundo sistema binario corresponde al propano-sulfonalo. Los factores cuantitativos son los mismos a excepción de la presión. El modelo matemático es el mismo (Peng-Robinson) y los parámetros de Krichevsky-Ilinskaya también son aplicados a ambos sistemas. El segundo sistema binario se caracteriza por tener una presión del sistema mucho más baja en el sistema propano-NFM. La ecuación de Krichevsky-Ilinskaya relaciona el volumen molar y la constante de Henry; sin embargo, la constante de Henry es de gran utilidad ante estos casos generales.

La solubilidad del propano + sulfolano se estudió a las mismas temperaturas a una presión de 17.6 MPa; considerando los factores cuantitativos de la presión y la temperatura como fundamentos esenciales en la fisicoquímica de la mezcla. El aspecto fisicoquímico de las mezclas binarias incluye el estudio, el análisis y la comprensión de los parámetros que

interfieren en la mezcla de las sustancias. El estudio fisicoquímico también comprende el estudio de las propiedades críticas de los componentes relacionando los eventos químicos, modelos y postulados que interfieren en la relación en el sistema binario.

La solubilidad del propano + sulfolano a 17.6 MPa se encuentra registrada en la Tabla 12, ahora bien, estos datos son ajustados a través de la ecuación de Peng-Robinson, y en cierto punto, se genera un punto trifásico entre las regiones ricas en sulfolano y las que son ricas en propano.

Tabla 12. Solubilidad del propano en sulfolano

<i>T = 298.15 K</i>		<i>T = 313.15 K</i>		<i>T = 343.15 K</i>	
P/MPa	X₂	P/MPa	X₂	P/MPa	X₂
0.267	12.9	0.113	4.68	0.104	3.12
0.667	31.9	0.236	8.77	0.211	6.00
0.978	45.5	0.905	34.8	0.748	21.9
1.81	45.3	1.60	52.0	1.48	41.8
3.10	47.1	2.16	53.7	2.87	67.8
6.14	48.4	3.95	55.3	4.29	69.1
9.74	48.9	7.22	54.2	7.19	72.0
13.86	50.2	9.14	56.5	9.58	74.0
17.35	51.8	13.30	59.3	11.75	75.6
				13.78	77.4
				17.62	79.6

Fuente: Schmidt et al., 2006

De acuerdo a los datos de solubilidad existen temperaturas en las cuales se generan puntos trifásicos en el equilibrio vapor-líquido. Estos equilibrios ocurren dependiendo la especie química, y analizando las temperaturas de la solubilidad respecto a la presión es notable manifestar dos consideraciones.

- A 298.15 K se tiene el equilibrio de fases entre el vapor-líquido a una presión de 0.978 y una fracción molar de 45.5; al tratarse de una mezcla binaria, entonces, es notable decir

$$P^{liq} = P^{vap} \quad (7.10)$$

$$T^{liq} = T^{vap} \quad (7.11)$$

$$\bar{G}^{liq}_i = \bar{G}^{vap}_i \quad (7.12)$$

De la expresión (7.12) se puede establecer como el equilibrio entre el potencial químico, cuyas unidades son cantidad de sustancia o consideradas magnitudes molares.

- A 313.15 K y 343.15 K el punto trifásico aumenta acorde a la presión. sin embargo, cuando se realizó el estudio de la solubilidad del propano + NFM (ver tabla 12) también se registraban este tipo de comportamiento. La especie química “sulfolano” requiere mayor presión que la NFM para alcanzar el equilibrio. Esto puede deberse quizás a la masa molecular o el grupo funcional de los solventes, aunque esto se verá en los factores cualitativos que afectan la solubilidad de estas mezclas.

En la Figura 8 se registra la solubilidad en la mezcla propano + sulfolano, el cual, es modelado por medio de la ecuación de Peng-Robinson. Sin embargo, las investigaciones de Schmidt realizan el estudio incluyendo temperaturas de 373.15 K y 403.15 K.

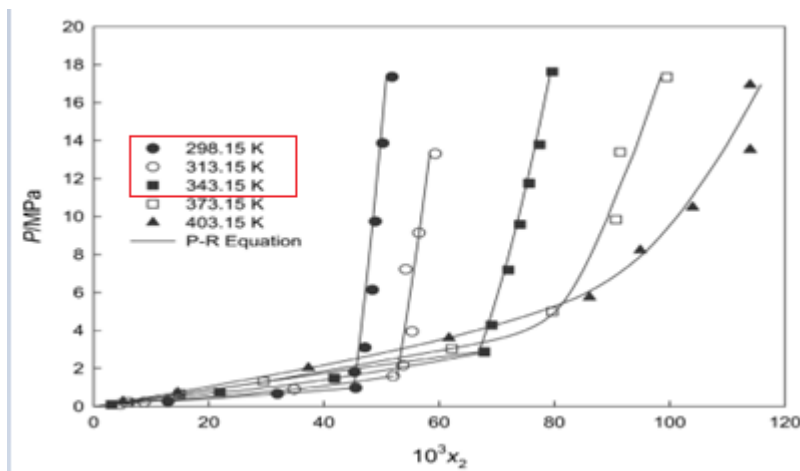


Fig. 8 Datos experimentales para el propano + sulfolano correlacionados por Peng-Robinson

Fuente: Schmidt et al., 2006

7.3.4 FACTORES CUALITATIVOS

Estos factores hacen referencia a las particularidades que poseen las sustancias, ya sea el solvente o el soluto para disolverse completamente. El concepto “cualitativo” es correspondiente a las características de los componentes, sin embargo, estos factores no se consideran medibles, pero tienden a modificar la solubilidad del propano en cualquiera de los solventes estudiados con anticipación. En la Tabla 13 se hace un enfoque a los principales factores cualitativos en la solubilidad del propano, ya sea en NFM o sulfolano a presiones elevadas.

Tabla 13. Factores cualitativos en los sistemas binarios propano-NFM, propano-sulfolano

Factor cualitativo	Función
Polaridad	La capacidad de los solventes para mezclarse con el gas.
Contacto	Interacción entre soluto-solvente, el soluto se disuelve con mayor rapidez
Fuerza intermolecular	A los solventes NFM y sulfolano. Polar-Polar
Fuerza de London o dispersión	Orientada al hidrocarburo (propano)
Agitación	Es lenta para ayudar a la homogenización de la mezcla

Fuente: propia

Estos factores cualitativos son los más comunes en la solubilidad del gas-solvente. La importancia de la polaridad en los solventes orgánicos, y la no polaridad de un hidrocarburo manifiesta el grado de interacción hacia la constante de Henry. La agitación, las fuerzas intermoleculares y la polaridad de la especie química requieren de un nivel de energía para poder solubilizar un GLP en uno de estos solventes. No es necesario hacer un énfasis en los coeficientes de solubilidad, a menos de que se trate de un estudio biológico que lo requiera, la síntesis de conjugados altamente solubles en agua (Filippone et al., 2002). Los factores cualitativos como los cuantitativos son de gran importancia porque permiten acercarnos a los datos críticos de presión, volumen y temperatura de los componentes. El contacto entre propano y sulfolano facilita su solubilidad, esto es debido a que las partículas de gas se

encuentran repartidas en todo el solvente a cierta presión y temperatura; es por ello que los factores cualitativos no sean mediables, son características importantes en estos sistemas. Gracias a los conceptos fundamentales de solubilidad es notable analizar comportamientos como aumentos de presión y temperatura dependiendo el estado de agregación del soluto. Sin embargo, al tratarse de un hidrocarburo se espera que la presión sea el factor más importante en este estudio.

CAPITULO IV

*Estudio fisicoquímico de los
sistemas binarios
propano-NFM y
propano-sulfolano*



Fuente: Moran, S. (2015). AN APPLIED GUIDE TO PROCESS AND PLANT DESIGN, Elsevier Science

*« La física es demasiado
importante para ser dejada a
los físicos »*

David Hilbert

8. ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DE LOS SISTEMAS BINARIOS PROPANO-NFM Y PROPANO-SULFOLANO

8.1 EL ESTADO CRÍTICO

Cuando se habla de un estado crítico se hace referencia al conjunto de condiciones físicas a las cuales la densidad y otras propiedades del líquido y del vapor se vuelven idénticas. Las propiedades críticas se encuentran en función de la expresión de Peng-Robinson, por lo cual, es necesario conocer un poco estas propiedades al igual que la reducidas.

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (8.1)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (8.2)$$

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad (8.3)$$

La razón del uso de variables reducidas para correlacionar las propiedades P-V-T de los gases, tal como sugirió Van de Waals consiste en que todas las sustancias se comportan igual en sus estados reducidos. La ecuación (8.1) y (8.2) se consideran “factores cuantitativos” vistos en el capítulo anterior, donde se refleja la importancia de la presión y la temperatura en el propano y en los solventes orgánicos NFM y sulfolano. El estado crítico del gas natural donde se incluye propano en ciertas proporciones es fundamental para el comportamiento de fases entre cualquiera de estos solventes.

La predicción de puntos críticos del gas natural, utilizando ecuaciones cúbicas como PR y métodos como los de Newton multivariable resulta ser eficiente a diversos sistemas multicomponente (Sánchez & Alonso, 2007; Michelsen, ML. 1990). Estos métodos para predecir puntos críticos no están limitados a mezclas de gas natural; lo que lo convierte en una gran ventaja. Por otro lado, los puntos críticos pueden ser calculados mediante estrategias de optimización a hidrocarburos (Sánchez & Bonilla, 2006), empleando técnicas estocásticas. Es importante conocer el estado crítico de los componentes de la mezcla, sobre todo, si los resultados de su solubilidad en el equilibrio son correlacionados con una ecuación cúbica de

estado. La Tabla 14 indica las propiedades críticas de algunas parafinas, incluyendo el propano como principal objetivo de estudio.

Tabla 14. Propiedades críticas de los alcanos

Fuente: Lide, 2007

Compuesto	N° de Carbonos	Tc (K)	Pc (MPa)	Vc (cm ³ /mol)	Zc
Metano	1	190.56	4.559	98.60	0.29
Etano	2	305.32	4.872	145.5	0.28
Propano (GLP)	3	369.83	4.248	200	0.28
Butano (GLP)	4	425.12	3.796	255	0.27

8.1.2 FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

El factor de compresibilidad es uno de los conceptos importantes en este estudio. Se conoce con la letra *Z* y se define como el cociente entre el volumen molar de un gas real y el correspondiente volumen de un gas ideal. De cierto modo, que para medir la desviación de la idealidad de un gas real se define el factor de compresibilidad.

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (8.4)$$

La expresión (8.4) es igual a uno a cualquier temperatura y presión (Levine, 2004). Es fundamental el factor de compresibilidad porque representa la cercanía entre un gas ideal y uno real. El propano se modela como un gas real, sea por Van der Waals o por PR. Si la presión del gas es baja dominan las fuerzas intermoleculares atractivas (factor cualitativo) las cuales reducen el volumen para que $Z < 1$. Si la presión es alta la fuerza intermolecular es repulsiva, por ende, el factor de compresibilidad $Z > 1$ respectivamente.

Existe un concepto que no se puede olvidar y es el concepto de isoterma. Al hablar de los parámetros críticos y el factor de compresibilidad (*Z*) la isoterma relaciona el punto de inflexión junto a los datos críticos de presión y temperatura; estos datos son descritos mediante la expresión de Van der Waals en su mayoría. En la Figura 8 se aprecian las isotermas mencionadas anteriormente. Por arriba de la temperatura crítica, las isotermas se comportan

como las describió Andrews en sus pruebas. Las isothermas super-críticas, que es como se denominan son aún más planas que las de Boyle para el gas ideal. En el punto crítico (C) la isoterma presenta un punto horizontal de inflexión.

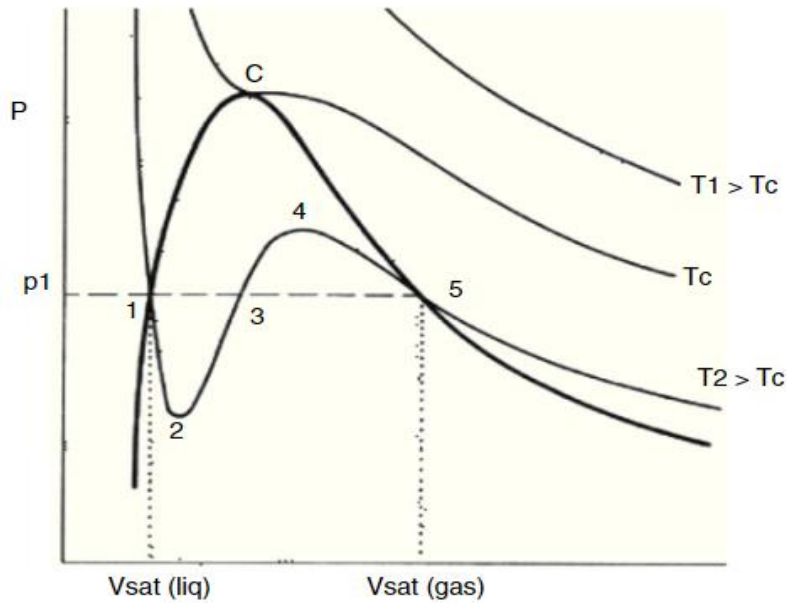


Fig. 8 Isothermas de Boyle, Van der Waals y Andrews

Fuente: Duque & Gracia, 2015

8.2 LA ECUACIÓN DE KRICHEVSKY-ILINSKAYA (KI)

La ecuación de Krichevsky-Ilinskaya postulada en 1945 se utilizó en el estudio de la solubilidad en los sistemas propano-NFM y propano-sulfolano. La expresión KI consta de tres parámetros importantes basados para la correlación de la solubilidad (Yousef AM et al., 2001). Estos parámetros son H_2^S , \bar{v}_2^∞ y finalmente la constante A de Margules; desafortunadamente KI solo es válida para sistemas binarios y no puede ser extendida a sistemas multicomponentes debido a la naturaleza empírica de la ecuación de Margules de dos sufijos.

$$\ln \left(\frac{\hat{f}_2}{x_2} \right) = \ln H_{21}^S + \frac{\bar{v}_2^\infty (P - P_1^S)}{RT} + \frac{A}{RT} (x_2^S - 1) \quad (8.5)$$

Donde:

H_{21} es la constante de Henry (MPa)

A el parámetro de Margules (J/mol)

\bar{v}_2^∞ volumen total parcial del componente 2 en dilución (cm^3/mol)

\hat{f}_2 fugacidad del componente i en la mezcla (MPa)

x_i fracción del componente i en la fase de vapor

La expresión (8.5) se conoce como KI y es implementada para modelar el comportamiento de la solubilidad del propano en NFM y sulfolano. Presenta una dependencia de la fugacidad y del parámetro de Margules la ecuación KI; sin embargo, en los estudios de solubilidad de metano y etano en NFM (Henni et al., 2006) se demuestra el grado de interacción de la constante de Henry y la eficiencia de KI en sistemas con varios solventes.

8.3 PARÁMETROS MATEMATICOS DE KRICHEVSKY-ILINSKAYA (KI)

8.3.1 ESTUDIO AL SISTEMA PROPANO-NFM

En esta sección se realizará un estudio a los parámetros matemáticos del sistema propano-NFM a las temperaturas de estudio. Estas temperaturas fueron 298.15 K, 313.15 K, 343.15 K a una presión de 20.15 MPa para examinar el nivel de solubilidad del soluto en el solvente y las interacciones de la constante de Henry a este sistema. En la Tabla 15 se registran los parámetros de la ecuación KI respecto al volumen parcial molar V_2^∞ para el primer sistema binario.

Tabla 15. Parámetros de KI para el sistema binario propano-NFM

Fuente: Jou et al., 2019

T (K)	H_{21} (MPa)	V_2^∞ (cm^3/mol)	A/RT
298.15	12.80	68.2	<i>1.642</i>
313.15	15.53	69.5	<i>1.566</i>
343.15	21.34	72.2	<i>1.439</i>

Evidentemente existe un comportamiento claro hacia las constantes de Henry respecto a la temperatura. Estos parámetros se utilizan para comprobar la no idealidad de la fase líquida; la NFM al ser una sustancia con menor masa molecular los niveles de interacción en el parámetro A/RT de Margules serán más bajos.

Es importante señalar lo siguiente:

- Las diferencias entalpias y entrópicas entre soluto (propano) y solvente (NFM) afectan significativamente la solubilidad entre el propano hacia el solvente. Básicamente la energía libre de Gibbs se torna espontanea cuando se presentan estas diferencias.
- Entre más negativo sea la energía libre de Gibbs entre el soluto y solvente la solubilidad como la selectividad aumentan en el proceso.

Ahora bien, en la Tabla 15 se aprecia que el comportamiento de $H_{2,1}$ en el primer sistema describiendo un aumento respecto a la temperatura. Por lo tanto, la constante de Henry

$$H_{2,1}^{P,sat} = P_1^{sat} \phi_2^\infty \quad (8.6)$$

Específicamente la presión de saturación interfiere en el proceso de solubilidad. KI solo es válida para mezclas binarias y su volumen molar también aumenta de acuerdo a la constante de Henry.

El volumen molar infinito es un parámetro totalmente dependiente de la presión y el volumen y puede denotarse como:

$$\bar{v}_2^\infty = - \left(\frac{\left(\frac{DP}{Dn_i} \right)_{v,T,n_i}}{\left(\frac{DP}{DV} \right)_{T,n_i,n_j}} \right) \quad (8.7)$$

Tal que

$$n_i = 0 \quad (8.7.1)$$

Para el componente 1 (NFM) se establece la fugacidad que es función de KI. Por ello, la fugacidad del solvente relaciona a su vez la expresión (8.7)

$$f_1^{NFM} = \gamma_1 x_1 P^{st} \phi_{NFM}^{sat} \exp \frac{\bar{v}_i^\infty (P - P_1^{st})}{RT} \quad (8.8)$$

Luego, la fugacidad para el propano viene dada por

$$f_i^{Propano} = \phi_i^{Propano} \gamma_1 P \quad (8.9)$$

De modo que, si se implementa la ecuación de PR, el parámetro de energía es

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \frac{a_m B}{2\sqrt{2}RT b_m} - \sum \frac{a_i x_i B}{2\sqrt{2}RT b_i} \quad (8.10)$$

Por lo tanto, si se tiene presente el parámetro a_i de la ecuación (8.10) es notable que b_i es útil para PR definiendo la regla de mezclado de la forma

$$b_m = \sum b_i x_i \quad (8.11)$$

La Figura 9 y 10 indican el comportamiento de la constante de Henry del propano. En la fig. 9 si se observan los hidrocarburos desde el metano hasta el propano, se registra que la constante tiende a aumentar a medida que el número de carbonos disminuye.

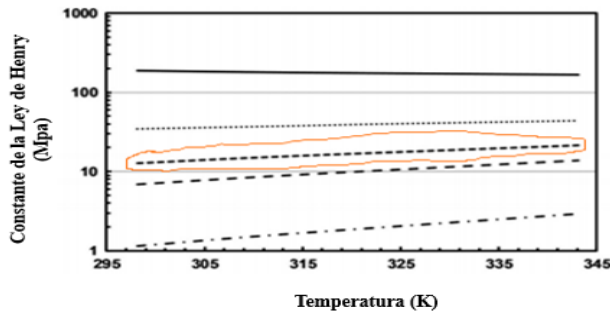


Fig. 9 Comparación de las constantes de Henry en NFM. De arriba hacia abajo, línea sólida negra (metano), punto redondo negro (etano), resalto naranja (propano), guion de línea negra (dióxido de carbono), guion punto de línea negra (sulfuro de hidrógeno)

Fuente: Jou et al., 2019

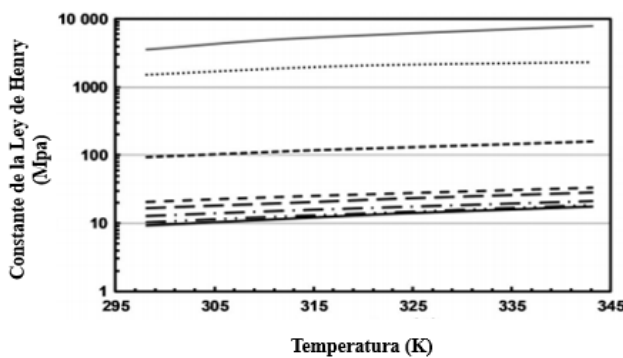


Fig. 10 Comparación de las constantes de Henry para el propano en disolventes. Línea sólida gris (agua), línea negra de punto redondo (solución MDEA), punto cuadrado de línea negra (etilenglicol), guion línea negra (sulfolano), pizca punto línea negra (trietilenglicol), línea negra de punto de trazo largo (NFM), línea sólida negra (metanol)

Fuente: Jou et al., 2019

La especie química principal (propano) en el rango 273.15 K-343.15 K espera un comportamiento creciente en su constante de Henry. La constante para el metano y etano en NFM es mucho mayor por la relación del número de carbonos del hidrocarburo, el metano es menos pesado, así que, su solubilidad en NFM se llevara en mayor tiempo que el propano.

8.3.2 ESTUDIO AL SISTEMA PROPANO-SULFOLANO

El siguiente estudio se llevó a cabo a las mismas temperaturas de estudio, en este caso, la presión elevada se mantuvo hasta los 17.6 MPa. En esta sección se pretende analizar los parámetros de KI en el segundo sistema propano-sulfolano. De acuerdo al primer sistema se analizó la influencia del parámetro \bar{v}_2^∞ , siendo el volumen molar parcial. Por un lado, en la Tabla 16, el parámetro A/RT de KI a 298.15 K es 1.97 siendo el mayor grado de interacción de Margules que en el primer sistema binario. A continuación, la Tabla 16 muestra los parámetros de KI para el segundo sistema binario respecto a la temperatura.

Tabla 16. Parámetros de KI para el sistema binario propano-sulfolano

T (K)	H₂₁ (MPa)	V₂[∞] (cm³/mol)	A/RT
298.15	20.7	66.5	1.97
313.15	24.8	67.5	1.87
343.15	33.2	69.3	1.71

Fuente: Schmidt et al., 2006

El parámetro A para el propano-sulfolano es complicado de estimar, por ende, se considera a priori; no obstante, este parámetro generalmente es función de la temperatura. Su valor puede ser negativo o positivo.

Es importante realizar las siguientes consideraciones en este sistema

- El sulfolano es un solvente con mayor masa molecular que la NFM, por lo tanto, las propiedades críticas serán mayores para este componente (Al-Najjar & Al-Samerrai, 2007). Es por esta razón que el volumen parcial molar muestra un incremento con la temperatura; aunque este volumen es inversamente proporcional al parámetro A/RT .
- La energía libre de Gibbs, teóricamente representa un incremento en la fase líquida (sulfolano) alcanzando un valor de la constante de Henry de 33.2 MPa a 343.15 K. La

ecuación de KI presenta una dependencia de PR, ya que sus parámetros son calculados mediante la interacción binaria de esta misma.

El parámetro de interacción ($k_{1,2}$) de PR viene dado por

$$k_{1,2} = 1.87 \times 10^{-4}T/K - 1.87 \times 10^{-3} \quad (8.12)$$

Por lo tanto, (4.12) es función de los parámetros de PR conocidos como a para el mezclado

$$a_{12} = (a_{11}a_{22})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{1,2}) \quad (8.13)$$

Las expresiones (8.12) y (8.13) corresponden a PR, por ello, los parámetros de KI primero fueron obtenidos bajo una ecuación de estado. Se sabe que en este sistema la solubilidad del propano es mucho más rápida que en NFM; así que, si se emplean tres hidrocarburos en sulfolano evaluando la constante de Henry es muy probable que exista menos actividad química entre las moléculas menos pesadas. La Figura 11 representa el comportamiento de la constante de Henry para tres hidrocarburos. El propano es mucho más soluble que el etano, mientras que el metano alcanza su valor máximo en la constante es menos soluble que propano y etano.

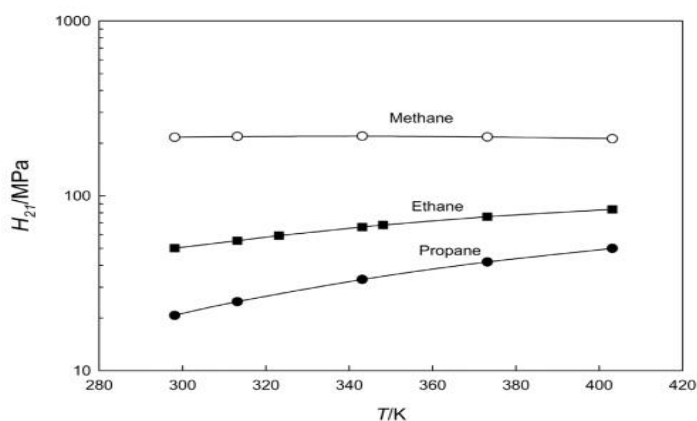


Fig. 11 Dependencia de la temperatura de la constante de Henry para el metano, etano y propano en sulfolano.

Fuente: Schmidt et al., 2006

La constante de Henry alcanza su valor máximo para el metano en el rango de 298.15 K-343.15 K, lo que indica que tiene solubilidad más baja. Ahora bien, el etano se considera mucho más soluble que el metano en el mismo rango de temperatura; de manera final y de

acuerdo con el significado de la constante de Henry, entonces, el propano es más soluble que el etano y el metano.

8.4 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS PARÁMETROS DE PR Y KI

8.4.1 PARÁMETROS DE PR

La ecuación de PR y KI son totalmente fundamentales para este trabajo de solubilidad del propano. La Tabla 17 indica las constantes establecidas por PR incluyendo a su vez los parámetros de interacción binaria (k_{12}) mostrados en la Tabla 18. Para los sistemas propano-NFM y propano-sulfolano a las condiciones de temperatura estudiadas fueron las mismas, pero su presión fue variada en ambos sistemas.

Tabla 17. Parámetros de PR para los sistemas binarios propano-NFM y propano-sulfolano

Temperatura (K)	Sulfolano (1)		Propano (2)		NFM (1)		Propano (2)	
	a_{11}	b_1	a_{22}	b_2	a_{11}	b_1	a_{22}	b_2
298.15	7.24	88.9	1.15	56.3	6.700	93.49	1.139	0.084
313.15	7.11	89.3	1.12	56.3	6.539	93.49	1.111	0.085
343.15	6.86	90.0	1.06	56.3	6.240	93.49	1.060	0.089

Fuente: Jou et al., 2019; Schmidt et al., 2006

Tabla 18. Parámetros de interacción binaria de PR

Temperatura (K)	propano-NFM	propano-sulfolano
	k_{12}	k_{12}
298.15	0.084	0.054
313.15	0.085	0.057
343.15	0.089	0.062

Fuente: Jou et al., 2019; Schmidt et al., 2006

Comenzando con el primer sistema propano-NFM se puede afirmar que estos parámetros presentan poca actividad química desde una perspectiva termodinámica, esto es en comparación al sistema propano-sulfolano. Para ambos sistemas los parámetros b_2 permanecen constantes a diferentes temperaturas, aunque es fundamental aclarar que, la temperatura es totalmente dependiente de la constante de Henry, por lo que los parámetros

a_{11} presentaran un valor máximo a 298.15 K. El parámetro a y b de PR son para sistemas binarios y multicomponentes. Si se plantea el sistema ternario propano-NFM-sulfolano, evidentemente los parámetros a será mayor a la primera temperatura propuesta en un rango. El parámetro k_{12} es mayor en el primer sistema, aunque el solvente NFM sea presenta menor masa molecular que el sulfolano. Estos parámetros de interacción se logran mediante los ajustes de presión de vapor (Fréitez et al., 2015).

8.4.2 PARÁMETROS DE KI

Los parámetros para este modelo se realizan a los sistemas binarios a las mismas temperaturas de estudio. La presión para el sistema binario Propano-NFM se estudia a 20.15 MPa y 17.6 MPa para el sistema Propano-Sulfolano. Los datos obtenidos son a partir de las investigaciones de Schmidt y Jou ajustando los valores de la presión a través de PR y KI a presiones elevadas. La Tabla 19 indica el valor de las constantes de Henry (H_{21}), el volumen molar parcial (\bar{v}_2^∞) y el cociente A/RT de Margules. Analizando las columnas de las constantes de Henry, el propano es más soluble en NFM que en sulfolano, evidentemente, el sulfolano presenta mayor grado de interacción entre sus iones; no obstante, la constante de Henry sea menor, esto indica que el propano será más soluble en NFM.

Tabla 19. Parámetros de KI para los sistemas estudiados.

Sistema/Temperatura	propano-NFM			propano-sulfolano		
	H_{21} (MPa)	\bar{v}_2^∞ (cm ³ /mol)	$\frac{A}{RT}$	H_{21} (MPa)	\bar{v}_2^∞ (cm ³ /mol)	$\frac{A}{RT}$
298.15	12.80	68.2	1.624	20.7	66.5	1.97
313.15	15.53	69.5	1.566	24.8	67.5	1.87
343.15	21.34	72.2	1.439	33.2	69.3	1.71

Fuente: Jou et al., 2019; Schmidt et al., 2006

El parámetro A/RT se encuentra cercano uno en ambos sistemas. Desde los 298.15 K hasta los 343.15 K su valor no es mayor a dos. Si se establece un rango cerrado mixto, los valores en negrita, se puede decir que

$$\frac{A}{RT} = [1.642_{Prop + NFM} - 1.71_{Prop+sulfolano}] \quad (8.14)$$

La constante de Henry para ambos sistemas de reflejan el comportamiento de la solubilidad, propano, sulfolano y NFM como los componentes de interés. Por otro lado, la investigación base incluye la solubilidad de otros hidrocarburos, como el metano, etano, dióxido de carbono y ácido sulfúrico. El comportamiento de la solubilidad se muestra en la Figura 12 y 13 mediante los estudios de Schmidt y Jou. El propano es mucho más soluble que el etano de acuerdo con la Figura 13, sin embargo, en la Figura. 12 se incluye dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno en las dos últimas líneas.

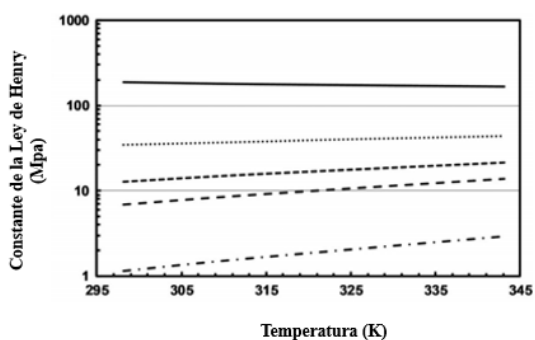


Fig. 12 Constantes de Henry para el propano (punto cuadrado de línea negra) en NFM

Fuente: Jou et al., 2019

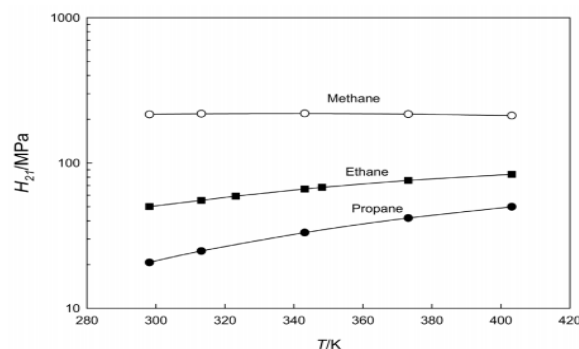


Fig. 13 Constantes de Henry para el propano en sulfolano

Fuente: Schmidt et al., 2006

En este sentido no se ha examinado el comportamiento que presenta el volumen total parcial, pero, se refleja este comportamiento para el sistema propano-NFM. El volumen molar se obtuvo mediante PR en NFM y los datos fueron correlacionados mediante otras investigaciones relacionadas a este campo (Rowley et al., 2003). Ahora bien, el volumen molar del propano depende de PR y a su vez, de los parámetros a y b ; no obstante existe un parámetro como es $a(T)$ y es propio de la ecuación de Redlich-Kwong.

La Figura 14 indica el volumen molar parcial del sistema. Cabe señalar que este análisis fue realizado al sistema binario con NFM. La línea sólida negra representa los datos a través de PR en función a los parámetros a y b como se había mencionado con anterioridad. Sin embargo $a(T)$, implica el factor acéntrico (ω).

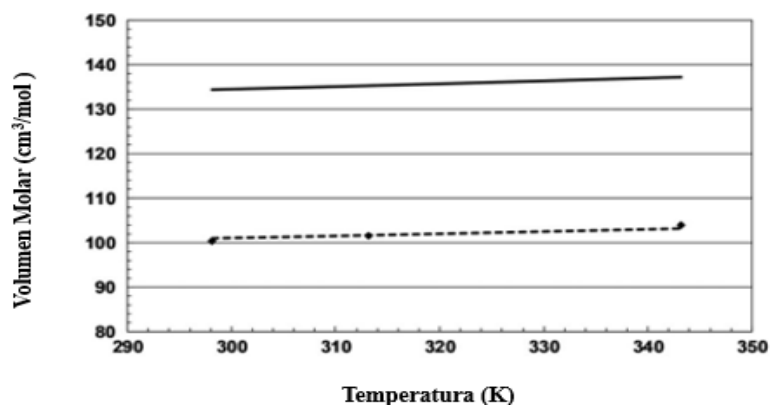


Fig. 14 Volumen molar del propano en NFM. Línea negra sólida, ecuación de PR con parámetros a y b . Línea punteada, ecuación de PR con parámetros $a(T)$ y b .

Fuente: Jou et al., 2019

El volumen molar no solo puede ser medido experimentalmente para NFM, también este volumen puede ser en N-metil pirrolidona-NMP (Azizi et al., 2014; Rajasingam et al., 2004; Papari et al., 2011). De esta manera se culmina este capítulo, recordando la influencia que presentan los parámetros en el aspecto fisicoquímico de los sistemas binarios propano-NFM y propano-sulfolano.

9. CONCLUSIONES

- Se logró estudiar la solubilidad del propano-NFM y propano-sulfolano en el rango de 298.15 K-343.15 K a presiones elevadas de 20.15 MPa y 17.6 MPa. El sistema binario propano-NFM resulto ser el sistema donde la solubilidad es mucho más rápida que en sulfolano. A 298.15 K la constante de Henry fue de 12.80 MPa mientras que en el estudio con propano-sulfolano la constante presento un valor de 20.7 MPa debido a que el sulfolano es un solvente orgánico con mayor actividad química que la NFM. Cabe señalar que en el rango de 298.15 K-343.15 K algunos parámetros como a_{11} y b_1 de Peng-Robinson (PR) aumentaron y otros permanecieron constantes en ambos sistemas binarios; sin embargo los parámetros de PR, fueron fundamentales para comprender el comportamiento del sistema.
- Los parámetros de la ecuación de Krichevsky–Ilinskaya (KI) tales como A/RT fueron significativos para los sistemas binarios. A 298.15 K para el sistema propano-NFM el cociente en función a Margules presento un máximo de 1.624; no obstante, para el sulfolano este cociente fue mayor con un máximo de 1.97. En efecto, el comportamiento de estos coeficientes se debe a la actividad de la especie química para solubilizarse en un hidrocarburo gaseoso.
- Los factores cuantitativos de temperatura y presión relacionaron la energía libre de Gibbs en el sistema. Las presiones de 20.15 MPa para el sistema NFM fueron elevadas, por esta razón, la NFM se solubilizo más rápido el sulfolano entre los 298.15 K y 343.15 K. Por un lado, los factores cualitativos que resaltaron gran efecto fue la polaridad de dichos solventes seguido de las fuerzas intermoleculares.

10.REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Al-Najjar & Al-Sammerrai, Dhoab. (2007). THERMOGRAVIMETRIC DETERMINATION OF THE HEAT OF VAPORIZATION OF SOME HIGHLY POLAR SOLVENTS. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (37): 145-152.
2. Atlas, R.M. (1981). MICROBIAL DEGRADATION OF PETROLEUM HYDROCARBONS: AN ENVIRONMENTAL PERSPECTIVA. *Microbiological Reviews* 45: 180-209.
3. Azizi et al., (2014). EXPERIMENTAL MEASUREMENT AND THERMODYNAMIC MODELING OF PROPYLENE AND PROPANE SOLUBILITY IN N-METHYL PYRROLIDONE (NMP). *Fluid Phase Equilibria*. ACCEPTED MANUSCRIPT.
4. Blanco, L & Pamplona, F. (2006). SOLUBILIDAD Y DIFUSIVIDAD DE ARGÓN EN SOLUCIONES ACUOSAS DE YODURO DE TETRABUTIL AMONIO. *Revista Colombiana de Química.* (35): 51-57.
5. Bossert, I., & Bartha, R. (1984). THE FATE OF PETROLEUM IN SOIL ECOSYSTEMS. En: R.M. Atlas (ed) *Petroleum Microbiology*. MacMillan, Nueva York, pp. 435-473.
6. Campos et al., (2018). BIOCONVERSIÓN DE DESPERDICIOS VEGETALES A BIOGÁS A PARTIR DE MICROORGANISMOS RUMINALES. *Rev. Int. Contam. Ambie.* (34): 149-155.
7. Carroll et al., (1998). THE SOLUBILITY OF METHANE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF MONOETHANOLAMINE, DIETHANOLAMINE AND TRIETHANOLAMINE. *The Canadian Journal of Chemical Engineering.* (76): 945-951.
8. Cerniglia, C.E. (1984). BIODEGRADATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS. En R.M. Atlas (Ed). *Petroleum Microbiology*. MacMillan, Nueva Cork pp. 99-128.
9. Chang, R. (2002). QUÍMICA. *McGraw-Hill Interamericana Editores*, 7ed.
10. Cobas, J., & Pardillo, E. (2003). CARACTERISITCAS Y APLICACIONES DE LAS ECUACIONES DE ESTADO EN LA INGENIERIA QUÍMICA. AVANCES RECIENTES. PARTE 1. *Revista de Facultad de Ingeniería.* (29): 9-23.
11. Dariva, C et al., (2003). PROPYLENE SOLUBILITY IN TOLUENE AND ISODODECANE. *The Canadian Journal of Chemical Engineering.* (81): 147-152.
12. Duque, P & Gracia, J. (2015). VAN DER WAALS, MÁS QUE UNA ECUACIÓN CÚBICA DE ESTADO. *Educación Química.* (26): 187-194.
13. Erdmann et al., (2012). NATURAL GAS SWEETENING WITH AMINES. PROCESS SIMULATION AND PARAMETRIC SENSITIVITY ANALYSIS. *Avances en Ciencias e Ingeniería.* (4): 89-101.
14. Filippone et al., (2002). A HIGHLY WATER-SOLUBLE 2:1 B-CYCLODEXTRIN-FULLERENE CONJUGATE. *Chem. Commun.* 1508-1509.
15. Fleury, D & Hayduk W. (1975). SOLUBILITY OF PROPANE IN ISOMERS OF HEXANE AND OTHER NON-POLAR SOLVENTS. *Can J Chem Eng.* (53):195-199.

16. Fréitez et al., (2015). PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS DE HIDRÓGENO Y DIESEL USANDO PENG ROBINSON. *REDIP. UNEXPO. VRB.* (5): 836-850.
17. García, A. (2008). RELACIONANDO LOS FENÓMENOS ELÉCTRICOS CON LA NATURALEZA Y PROPIEDADES DE LA MATERIA: FUNDAMENTOS DE UNA PROPUESTA DE ENSEÑANZA. *Didáctica de la Química.* 323-331.
18. Gillespie, R et al., (1994). ATOMS, MOLECULES AND REACTIONS. AN INTRODUCTION TO CHEMISTRY, *Englewood Cliffs, NJ, USA:* Prentice Hall.
19. Granryd, E. (2001). HYDROCARBONS AS REFRIGERANTS-AN OVERVIEW.
20. Hamdi, K & Mehmetoğlu Ü. (1998). STRATEGIES FOR REDUCING SOLVENT TOXICITY IN EXTRACTIVE ETHANOL FERMENTATION. *App Biochem Biotechnol.* (75): 205-14.
International Journal of Refrigeration, (24): 15-24.
21. Jou F-Y, Mather AE, Schmidt KAG. (2020). SOLUBILITY OF PROPANE IN N-FORMYL MORPHOLINE. *Can J Chem Eng,* (98):998–1002.
22. Jou., et al. (1989). SOLUBILITY OF H₂S, CO₂ AND CH₄ IN N-FORMYL MORPHOLINE. *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS.* (85): 2675-2682.
23. Jou., et al. (2003). SOLUBILITY OF ETHANE IN N-FORMYL MORPHOLINE. *J. Chem. Eng. Data.* (48): 224-225.
24. Kurt AG, Jou F-Y, Alan E Mather. (2006). SOLUBILITY OF PROPANE IN SULPHOLANE AT ELEVATED PRESSURES. *Can J Chem Eng,* (84):256-259.
25. Lal, D et al., (1998). SOLUBILITY OF ACID GASES IN A MIXED SOLVENT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering.* (76): 964-966.
26. Le, T & Tran, T. (2021). THE NONLINEAR DECREMENT IN STATIC PERMITTIVITY OF ELECTROLYTES IN HIGH-POLARITY SOLVENTS. *Journal of Solution Chemistry.* (50): 105-115.
27. Leshchev, S.M & N.P. Novik. (2002). SOME FEATURES OF THE ENERGETICS OF STRUCTURE FORMATION IN MIXTURES OF SOLVENTS DIFFERING IN NATURE AND POLARITY. *Journal of Structural Chemistry.* (43): 85-88.
28. Levine, I. (2004). Fisicoquímica 1. Barcelona, España: McGraw-Hill.
29. Lide, R. (2007). CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group.
30. Martínez, B. (2020). SOBRE EL LENGUAJE MATEMATICO, LA FILOSOFIA Y LA EVOLUCION DEL TRATADO ELEMENTAL DE QUÍMICA. *Revista Colombiana de Filosofía de la Ciencia.* (41): 41-61.
31. Martínez, M. & Velázquez de Bermúdez, B. (2006). DICCIONARIO DEL GAS NATURAL. INGENIEROS. Consultores SRL. Maracaibo, Venezuela.
32. Maples, Robert E (2000); PETROLEUM REFINERY PROCESS ECONOMICS; 2nd Edition; PennWell Corp.
33. Marufuzzaman, M., & Henni, A, (2014). SOLUBILITY AND DIFFUSITIVTY OF PROPANE IN HEAVY OIL AND ITS SARA FRACTIONS. *Can J Chem Eng,* (92): 1421-1431
34. Michelsen, ML. (1990). A MODIFIED HURON-VIDAL MIXING RULE FOR CUBIC EQUATIONS OF STATE. *Fluid Phase Equilibria,* (60):213-219.

35. Mitchell, N. (2020). ADVANCES IN PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY. Castillo Reference.
36. Moran, S. (2015). AN APPLIED GUIDE TO PROCESS AND PLANT DESIGN, Elsevier Science.
37. Myers, A.K & Myers, A.L. (1988). PREDICTION OF MIXED GAS SOLUBILITY AT HIGH PRESSURE. *Fluid Phase Equilibria*, (44): 125-144.
38. National Institute of Standards and Technology, NIST. Libro Web de Química, SRD 69.
39. Padin, C & Díaz, M. (2009). FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA DEL LACTOSUERO POR *KLUYVEROMYCES MARXIANUS* Y SOLVENTES ORGÁNICOS COMO EXTRACTANTES. *Revista de la Sociedad Venezolana de Microbiología*. (29): 110-116.
40. Papari et al., (2011). *J. Ind. Eng. Chem.* (17): 667–674.
41. Parkash, S. (2003). REFINING PROCESSES HANDBOOK. 1st Edition, Elsevier.
42. Prasad, R. (1998). PETROLEUM REFINING TECHNOLOGY, Khanna Publishers.
43. Prausnitz et al., (1999). MOLECULAR THERMODYNAMICS OF FLUID-PHASE EQUILIBRIA. *Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, U.S.* 3rd ed, P.592.
44. R. L. Rowley (2003). DATA COMPILATION OF PURE COMPONENT PROPERTIES, DESIGN INSTITUTE FOR PHYSICAL PROPERTIES, *AIChE, New York*, 2003.
45. Rajasingam et al., (2004). *Supercritical Fluids*. (31): 227–234.
46. Raviolo et al., (2011). SUSTANCIA Y REACCIÓN QUÍMICA COMO CONCEPTOS CENTRALES EN QUÍMICA. UNA DISCUSIÓN CONCEPTUAL, HISTÓRICA Y DIDÁCTICA. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*. (3): 240-254.
47. Salas, G. (1980). PETRÓLEO. ASPECTOS Y OPERACIONES DE LA INDUSTRIA PETROLERA DESCRITOS CON FINES DOCENTES. *Ediciones Petroleras Foninves*. (3ª. Edición). Caracas Venezuela. 185 p.
48. Sánchez M. & Bonilla, A. (2006). CÁLCULO DE PUNTOS CRÍTICOS EMPLEANDO UNA ESTRATEGIA DE OPTIMIZACIÓN GLOBAL ESTOCÁSTICA. *Afinidad, volumen*, (525): 396-403.
49. Sánchez, M. & Alonso, D. (2007). PREDICCIÓN DE PUNTOS CRÍTICOS EN MEZCLAS DE GAS NATURAL. *Conciencia Tecnológica*. (34): 32-36.
50. Sciamanna & Lynn. (1988). SOLUBILITY OF HYDROGEN SULFIDE, SULFUR DIOXIDE, CARBON DIOXIDE, PROPANE AND N-BUTANE IN POLY (GLYCOL ETHERS). *Ind. Eng. Chem. Res.* (27): 492-498.
51. Smith et al., (2007). INTRODUCCIÓN A LA TERMODINAMICA EN INGENIERIA QUÍMICA. McGraw-Hill Interamericana Editores.
52. Srinivasa S et al., (1995). SOLUBILITIES OF CARBON MONOXIDE IN HEAVY NORMAL PARAFFINS AT TEMPERATURES FROM 311 TO 423 K AND PRESSURES TO 10.2 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, (40):237-240.
53. Villamizar, L., & Martínez, F. (2008). ESTUDIO FISICOQUÍMICO DE LA

- SOLUBILIDAD DEL EUDRAGIT S100® EN ALGUNOS MEDIOS ACUOSOS Y ORGÁNICOS. *Revista Colombiana de Química*, 37(2):173-187.
54. Yousef, AM et al., (2001). PREDICTION OF SUPERCRITICAL CO₂ SOLUBILITY USING THE KRICHEVSKY-ILINSKAYA EQUATION WITH \bar{v}_2^∞ AS AN ADJUSTABLE PARAMETER. *Journal of Supercritical Fluids*, (20):105-112.
55. Zamora, C., & Ramos, J. (2010). LAS ACTIVIDADES DE LA INDUSTRIA PETROLERA Y EL MARCO AMBIENTAL LEGAL EN VENEZUELA. *Revista Geografica Venezolana*. (51): 115-144.
56. Zavaleta, R. (2010). DETERMINACIÓN DE CONSTANTES ÓPTIMAS PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO PENGROBINSON STRYJEC-VERA (PRSV) A PRESIONES ELEVADAS. *Acta Nova*. (4): 493-513.

