



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería-Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención  
en Ingeniería Química

# Tensiometría en sistemas de interés en extracción del petróleo

Tesis para optar al grado de magíster en ciencias de la Ingeniería con  
mención en Ingeniería Química

MARIA CONSTANZA CUMICHEO MELGAREJO  
CONCEPCIÓN-CHILE  
2015

Profesor Guía: Andrés Mejía Matallana  
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

Profesor Co-Guía: Hugo Segura Gomez (Q.E.P.D)  
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

# Reconocimientos

Un reconocimiento especial a Beca de Postgrado y a los proyectos FONDECYT N° 1120228 titulado: A deeper insight into thermophysical characterization of fuel additives and carbon dioxide mixtures. A collaborative scheme based on experiments, theory and molecular simulations for describing phase and interface behaviour of fluids y N° 1150506 titulado Thermodynamics of new entrainers for bioalcohol dehydration by means of heterogeneous azeotropic distillation. An approach based on theory, experimentation and molecular simulations for describing bulk and interfacial properties of triphasic mixtures.

Personas involucradas en este período de Magíster fueron importantes para el desarrollo de este trabajo, como por ejemplo, mis padres. A ellos darles las gracias por su apoyo incondicional. A mis hermanos y amigos por los buenos momentos durante este período. Al Ignacio por aconsejarme y acompañarme en los momentos de apuro y desespero. Al profesor Hugo Segura por su invitación a Lisboa, que fue una experiencia inolvidable y finalmente al Profesor Andrés Mejía y Marce por darme las herramientas para llevar a cabo mi trabajo y por haber hecho que este proceso haya sido uno de los mejores años en la universidad.

A todos, ¡Gracias!

# Resumen

La recuperación terciaria del petróleo se ha convertido, a lo largo de los años, en una necesidad en el área petrolera para innovar y modificar eficientemente esta etapa de extracción. La empresa Oil & Gas es una de las tantas empresas que utilizan e innovan en este proceso, utilizando dióxido de carbono supercrítico para que se haga miscible con el petróleo y así, éste pueda desplazarse fácilmente por el yacimiento y finalmente llevarlo a la superficie. Para poder seguir desarrollando nuevas ideas en este proceso, es necesario recurrir a propiedades interfaciales que han adquirido importancia en esta etapa como la tensión interfacial. Es más, existe una mezcla de solventes (Heptano+Tolueno) llamada Heptol, que se utiliza principalmente para estudiar la estabilidad de emulsiones de los asfaltenos. A pesar de su importancia, en ésta área es prioritario conocer cómo es el comportamiento de la tensión superficial entre estos compuestos.

Lo anterior, enfatiza la necesidad de la determinación de datos experimentales de tensión superficial de la mezcla ternaria Heptano, Tolueno y Dióxido de carbono a distintas composiciones y sus mezclas binarias como Tolueno con Dióxido de carbono y Heptano con Dióxido de carbono en función de la presión a 71°C.

La metodología experimental para llevar a cabo las determinaciones de tensiones superficiales requieren del conocimiento previo de valores de densidades de fases de la mezcla, por ello ésta última propiedad es la que se mide en primera instancia con un densímetro Anton Paar DMA HP y DMA 5000. En el caso de la tensión superficial se utiliza un tensiómetro TEMCO y software DROPimage v5.1, donde se utiliza el método de análisis de imagen y el de gota colgante.

En este trabajo se ha determinado experimentalmente las densidades de fases de las siguientes mezclas ternarias en porcentajes iniciales de volumen: (0.25 Tolueno + 0.75 Heptano) en CO<sub>2</sub>, (0.50 Tolueno + 0.50 Heptano) en CO<sub>2</sub> y (0.75 Tolueno + 0.25 Heptano) en CO<sub>2</sub> y de las mezclas binarias Heptano+CO<sub>2</sub> y Tolueno+CO<sub>2</sub> a 71°C. Los datos experimentales de tensiones superficial de las mezclas resultaron tener una incertidumbre relativa y una incertidumbre combinada expandida (con un 95% de confianza) menor a 1%. Las tres primeras mezclas fueron ajustadas por un polinomio de tercer grado y las restantes por uno de cuarto grado. Pero a pesar de que a las tres primeras mezclas se le ajustó un mismo grado de polinomio, la primera mezcla, heptano con dióxido de carbono, posee una forma de curva distinta y es consecuencia de que las derivadas en cada punto, aumentan directamente proporcional con la presión a diferencia de las demás mezclas. Con esto se observó que la rapidez con que disminuye la tensión superficial con la presión aumenta a partir de una cierta presión (40 bar aprox).

Destacar que el comportamiento de la tensión superficial con la presión es inversamente proporcional, es decir, la tensión superficial decae con el aumento de presión. Distinto es el comportamiento de la densidad de líquido y vapor con la presión, ya que tras aumentar la presión de 1 a 70bar aproximadamente, ambas densidades aumentan.

Se midió el efecto de las densidades de los componentes puros versus las densidades de mezclas en la tensión superficial. Se concluyó que una buena medición de tensión superficial mediante el método de pendant drop recae fuertemente en la diferencia de las densidades de mezclas y en especial en las mezclas del trabajo se puede utilizar las densidades de los componentes puros si se desea medir la tensión desde presión atmosférica, hasta la tensión de  $2\text{mNm}^{-1}$ . En caso contrario se requeriría de la medición de las densidades de fases de la mezcla.

A través del modelo de Guggenheim fue posible calcular la adsorción a  $71^\circ\text{C}$  de las mezclas binarias heptano+ $\text{CO}_2$  y tolueno+ $\text{CO}_2$  a partir del gráfico de tensión con presión y datos experimentales del NIST de volumen molar de los componentes líquidos puros. Se demostró que la adsorción de  $\text{CO}_2$  en tolueno es mayor que la adsorción en heptano y que en la interfase se saturan de  $\text{CO}_2$  a 60 y 50 bar respectivamente. Los valores positivos de la adsorción muestran que el dióxido de carbono se adsorbe siempre en la interfase.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación y Objetivos . . . . .	1
1.2. Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ) . . . . .	1
1.3. Captura y Almacenamiento de CO <sub>2</sub> . . . . .	2
1.4. Mejoramiento en la extracción de Petróleo . . . . .	3
1.5. Mezcla Heptano+Tolueno (Heptol) . . . . .	3
1.6. Revisión Bibliográfica . . . . .	4
1.7. Esquema de la Tesis . . . . .	4
<b>2. Hipótesis y Objetivos</b>	<b>6</b>
2.1. Hipótesis . . . . .	6
2.2. Objetivos . . . . .	6
2.2.1. Objetivo general . . . . .	6
2.2.2. Objetivos específicos . . . . .	6
<b>3. Fundamentos Teóricos</b>	<b>7</b>
3.1. Tensión Superficial . . . . .	7
3.2. Método de Gota Colgante . . . . .	8
3.3. Difusión . . . . .	12
3.4. Adsorción de Gibbs . . . . .	12
<b>4. Metodología</b>	<b>13</b>
4.1. Densidad de Fases . . . . .	13
4.1.1. Equipo . . . . .	13
4.1.2. Procedimiento Experimental . . . . .	13
4.1.3. Incertidumbre de datos . . . . .	15
4.2. Tensión Superficial . . . . .	15
4.2.1. Equipo . . . . .	15
4.2.2. Procedimiento Experimental . . . . .	16
4.2.3. Incertidumbre de datos . . . . .	17
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>19</b>
5.1. Difusión . . . . .	19
5.2. Densidad de Fases . . . . .	22

5.3. Tensión Superficial . . . . .	27
<b>6. Conclusiones</b>	<b>32</b>
<b>A. Datos Experimentales</b>	<b>34</b>



# Índice de figuras

3.1.	Diferencia de presión en una superficie curva . . . . .	8
3.2.	Representación geométrica del método de gota colgante . . . . .	9
4.1.	Diagrama para medir densidad de fases: (1) Densímetro de alta presión, (2) Densímetro baja presión, (3) Válvulas, (4) Manómetro, (5) Transductor de presión, (6) Controlador de temperatura, (7) Termocupla, (8) Cámara de acero inoxidable, (9) Válvulas, (10) Bandas térmicas, (11) Bomba pistón, (12) Cilindro de Dióxido de carbono . . . . .	14
4.2.	Diagrama para medir tensión de fases: (1) Recipiente con hidrocarburos, (2) Bomba Eldex, (3) Válvulas, (4) Manómetro, (5) Controlador de temperatura, (6) Termocupla, (7) Cámara de acero inoxidable, (8) Válvulas, (9) Bandas térmicas, (10) Bomba HP, (11) Cilindro de Dióxido de Carbono . . . . .	17
4.3.	Esquema Tensiómetro: (1) Aguja de acero inoxidable (1.4mm d.i y 2.45mm d.e), (2) Regulador manual de la altura de la aguja, (3) Cámara de acero inoxidable (42cm <sup>3</sup> ), (4) Conexión para medir temperatura, (5) Conexión para medir la presión, (6) Conexión para el ingreso del CO <sub>2</sub> , (7) Soporte de la cámara, (8) Mesa antivibradora . . . . .	18
5.1.	CO <sub>2</sub> en Heptano 90bar . . . . .	19
5.2.	CO <sub>2</sub> en Heptano 1.2bar . . . . .	20
5.3.	CO <sub>2</sub> en Tolueno 90bar . . . . .	20
5.4.	CO <sub>2</sub> en Tolueno 1.2bar . . . . .	21
5.5.	Densidades de Líquido de Mezcla Hidrocarburos con CO <sub>2</sub> a 71°C: (●) CO <sub>2</sub> + Heptano, (●) CO <sub>2</sub> + [0.75 Heptano + 0.25 Tolueno], (●) [0.50 Heptano + 0.50 Tolueno], (●) [0.25 Heptano + 0.75 Tolueno], (●) CO <sub>2</sub> + Tolueno . . . . .	23
5.6.	Densidades de Líquido de Mezcla Hidrocarburos con CO <sub>2</sub> a 71°C: (●) CO <sub>2</sub> + Heptano, (●) CO <sub>2</sub> + [0.75 Heptano + 0.25 Tolueno], (●) CO <sub>2</sub> + [0.50 Heptano + 0.50 Tolueno], (●) CO <sub>2</sub> + [0.25 Heptano + 0.75 Tolueno], (●) CO <sub>2</sub> + Tolueno . . . . .	24
5.7.	Densidades de vapor de Mezcla Hidrocarburos con CO <sub>2</sub> a 71°C: (●) CO <sub>2</sub> + Heptano, (●) CO <sub>2</sub> + [0.75 Heptano + 0.25 Tolueno], (●) CO <sub>2</sub> + [0.50 Heptano + 0.50 Tolueno], (●) CO <sub>2</sub> + [0.25 Heptano + 0.75 Tolueno], (●) CO <sub>2</sub> + Tolueno . . . . .	25

5.8. Comportamiento de las diferencias de densidades de las fases de las mezclas (●) versus el de las densidades de los componentes puros de las mezclas (+). CO <sub>2</sub> +Heptano (●)(+), Mezcla1 (●)(+), Mezcla2 (●)(+), Mezcla3 (●)(+), CO <sub>2</sub> +Tolueno (●)(+) a 71°C. . . . .	26
5.9. Tensión superficial de Mezcla Hidrocarburos con CO <sub>2</sub> a 71°C: (●) CO <sub>2</sub> + Heptano, (●) CO <sub>2</sub> + [0.75 Heptano + 0.25 Tolueno], (●) CO <sub>2</sub> + [0.50 Heptano + 0.50 Tolueno], (●) CO <sub>2</sub> + [0.25 Heptano + 0.75 Tolueno], (●) CO <sub>2</sub> + Tolueno . . . . .	28
5.10. Tensiones Superficiales calculadas con densidades de mezcla ● y con densidades de componentes puros de la mezcla +. CO <sub>2</sub> +Heptano (●)(+), Mezcla1 (●)(+), Mezcla2 (●)(+), Mezcla3 (●)(+), CO <sub>2</sub> +Tolueno (●)(+) a 71°C. . .	30
5.11. Isotermas de Adsorción de Gibbs para las mezclas binarias a 71°C: (●) CO <sub>2</sub> +Tolueno, (●) CO <sub>2</sub> +Heptano . . . . .	31





# Índice de tablas

5.1.	Tiempos estimados de equilibrio a 71°C a dos presiones . . . . .	22
5.2.	Coefficientes polinomio densidades de líquido . . . . .	26
5.3.	Coefficientes polinomio densidades de vapor . . . . .	27
5.4.	Coefficientes polinomio tensión superficial . . . . .	28
5.5.	Tensión Superficial de mezclas a una misma presión a 71°C . . . . .	29
A.1.	Datos experimentales de tensión, densidad de vapor y líquido a 71°C del sistema Heptano+CO <sub>2</sub> a distintas presiones . . . . .	34
A.2.	Datos experimentales de tensión, densidad de vapor y líquido a 71°C del sistema [75 % n-Heptano+25 % Tolueno]+CO <sub>2</sub> a distintas presiones . . . .	35
A.3.	Datos experimentales de tensión, densidad de vapor y líquido a 71°C del sistema [50 % n-Heptano+50 % Tolueno]+CO <sub>2</sub> a distintas presiones . . . .	35
A.4.	Datos experimentales de tensión, densidad de vapor y líquido a 71°C del sistema [25 % n-Heptano+75 % Tolueno]+CO <sub>2</sub> a distintas presiones . . . .	36
A.5.	Datos experimentales de tensión, densidad de vapor y líquido a 71°C del sistema Tolueno+CO <sub>2</sub> a distintas presiones . . . . .	36

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación y Objetivos

Últimamente la concentración de gases de efecto invernadero, en especial el dióxido de carbono, está llegando a un límite donde es necesario plantear soluciones para la disminución y eliminación de éste de la atmósfera. Las dos grandes soluciones que se manejan actualmente es la Captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  y el mejoramiento en la extracción del petróleo utilizando  $\text{CO}_2$ , las cuales se describen en las siguientes secciones. Incluso, la óptima utilización de los combustibles fósiles conlleva a una explotación eficiente y controlada que se puede manejar entendiendo el comportamiento de las fases de los compuestos involucrados y las propiedades termofísicas de ellos. El conocimiento de esto ayuda no sólo a mantener un proceso controlado sino que también optimizarlo y/o diseñarlo de una mejor manera. Es aquí, en el contexto de la extracción del petróleo donde las propiedades interfaciales de hidrocarburos toman tal importancia, llevando a una mejor extracción de petróleo y encapsulación de gases de efecto invernadero.

Este trabajo se basa en mediciones experimentales de tensiones interfaciales de mezclas binarias y ternarias relacionadas con la extracción del petróleo. El objetivo de medir la tensión interfacial involucra la medición de las densidades de fases de la mezcla a las mismas condiciones. Se utiliza la mezcla ternaria:  $\text{CO}_2$ +Tolueno+Heptano a distintas composiciones iniciales entre Tolueno y Heptano y sus mezclas binarias  $\text{CO}_2$ +Tolueno y  $\text{CO}_2$ +Heptano en función de la presión a  $71^\circ\text{C}$ .

### 1.2. Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ )

El dióxido de carbono es un gas de origen natural que se encuentra en la atmósfera. Aunque el dióxido de carbono en la atmósfera es esencial para mantener un clima habitable por personas, animales y plantas, demasiado dióxido de carbono en la atmósfera puede llevar a un cambio climático potencialmente dañino. En altos niveles de concentración puede provocar grandes daños a nivel respiratorio ya que como todo gas denso a grandes concentraciones es capaz de desplazar el aire que respiramos, provocando asfixia en la población. Los límites de exposición al  $\text{CO}_2$  fijados por la Salud & Seguridad Ejecutiva (HSE

Reino Unido) regula la exposición al dióxido de carbono para los trabajadores de la misma manera que las potenciales sustancias peligrosas. Este gas antropogénico es conocido como uno de los gases de efecto invernadero. Según el IPCC, la concentración atmosférica global de dióxido de carbono ha aumentado desde un valor preindustrial de aproximadamente 280 partes por millón (ppm) a 379 ppm durante el año 2005. A partir de muestras de hielo fue posible determinar que la concentración atmosférica de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de ese año superó con creces el rango natural de los últimos 650.000 años (180-300 ppm). Para lograr la meta de que el cambio climático cambie la temperatura menos de  $2^\circ\text{C}$ , el IPCC estableció que el dióxido de carbono de la atmósfera debe mantenerse bajo 450ppm. El exceso de dióxido de carbono causa también acidificación del océano que daña el ecosistema marino y es por esa razón que se han aplicado desde hace dos décadas estas medidas de mitigación. Es más, el dióxido de carbono tiene propiedades físicas favorables ya que puede alcanzar un estado crítico fácilmente ( $P_c=72\text{bar}$ ,  $T_c=31^\circ\text{C}$ ) creando una mezcla miscible con varios compuestos.

### 1.3. Captura y Almacenamiento de $\text{CO}_2$

La captura y almacenamiento de dióxido de carbono, es una tecnología que puede capturar hasta el 90 % del dióxido de carbono producido del uso de combustibles fósiles en generación de energía y procesos industriales y así prevenir que se siga concentrando en la atmósfera. Según la agencia internacional de energía de EEUU, la técnica de captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  es fundamental para combatir el calentamiento global ya que sin él, el costo sería sobre el 70 %. Para solucionar esta gran concentración de gas invernadero ( $\text{CO}_2$ ), se está llevando a cabo un plan que contempla emplear simultáneamente la captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  con biomasa renovable. Este concepto se conoce como tecnologías de carbono negativo donde se retira dióxido de carbono de la atmósfera.

Específicamente la captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  consta de tres partes: Captura de dióxido de carbono, transporte y almacenamiento seguro bajo tierra en profundas formaciones acuíferas salinas o en reservorios agotados de petróleo y gas. Por medio de procesos de oxidación y captura de precombustión y postcombustión se realiza la separación del dióxido de carbono de los demás gases producidos en las industrias. Luego, el dióxido de carbono es comprimido y transportado por cañerías, camión o barco. En estados unidos se transporta por cañerías para el posterior uso en proyectos de mejoramiento de petróleo. Finalmente el  $\text{CO}_2$  es almacenado en una formación geológica de roca que normalmente se encuentra a varios kilómetros bajo la superficie de la tierra.

## 1.4. Mejoramiento en la extracción de Petróleo

El proceso de extracción de petróleo se basa en tres etapas: primaria, secundaria y terciaria, donde ésta última se conoce como "Mejoramiento de Extracción de Petróleo" (EOR siglas en inglés). La recuperación primaria consta de recuperar el petróleo por impulso natural o utilizando una unidad de bombeo. Generalmente se recupera al rededor de 30 a 35 % del total de petróleo en el reservorio. La segunda etapa emplea agua e inyección de gases logrando desplazar el petróleo hacia la superficie. De acuerdo con el departamento de energía de Estados Unidos, el uso de estas dos etapas logra extraer hasta 75 % del petróleo que se encuentra originalmente en el reservorio. Finalmente la recuperación terciaria se caracteriza por la inyección adicional de fluidos especiales como gases miscibles y/o inyección de energía térmica para recuperar el petróleo acumulado. El proceso de inyección de gas mantiene la presión en la reserva y mejora el desplazamiento del petróleo dentro del reservorio debido a que la tensión interfacial entre el petróleo y el agua se reduce.

## 1.5. Mezcla Heptano+Tolueno (Heptol)

El petróleo en su estado natural esta constituido por compuestos orgánicos de estructuras y pesos moleculares distintos. En general, se pueden distinguir cuatro grupos orgánicos de los cuales está compuesto el petróleo: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Una de las preocupaciones reportadas en la literatura sobre la inyección de dióxido de carbono, para mejorar la extracción final de petróleo, es lo que sucede con la precipitación de asfaltenos en muestras de petróleo al estar en una mezcla miscible con CO<sub>2</sub>. Los asfaltenos son la fracción pesada del petróleo que no son solubles con los hidrocarburos parafínicos como el n-heptano, pero miscible con hidrocarburos aromáticos como el tolueno. En el trabajo de Mahdavi [1], se investigó el efecto de un grupo parafínico (n-heptano) como agente precipitante de asfaltenos, en dos crudos diferentes, con un alto y bajo contenido de asfaltenos. La mezcla de tolueno y heptano (Heptol) a diferentes proporciones se utiliza para estudiar la estabilidad de las emulsiones en función de la composición del solvente orgánico. Finalmente en el trabajo de mahdavi, se concluyó que debido a la relación lineal entre el contenido de heptano y la mínima presión de miscibilidad refleja que el grupo parafínico juega un rol fundamental controlando la miscibilidad de los crudos.

En este trabajo se trabajará con la mezcla tolueno+heptano+dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a distintas concentraciones iniciales de tolueno y heptano y presiones a 71°C con el fin de representar por medio de estos dos hidrocarburos al petróleo (hidrocarburo aromático y alifático) en condiciones de reservorio.

## 1.6. Revisión Bibliográfica

Datos experimentales de tensiones interfaciales de sistemas compuestos de alcanos y dióxido de carbono a alta presión y temperatura son bastante limitados. El grupo de Robinson Jr ha realizado varios trabajos experimentales de mezclas binarias como  $\text{CO}_2$ +n-butano [2],  $\text{CO}_2$ +n-decano [3],  $\text{CO}_2$ + cyclohexano,  $\text{CO}_2$ +benceno [4],  $\text{CO}_2$ +n-tetradecano [5]. Estos trabajos fueron llevados a cabo en un tensiómetro utilizando el método de gota colgante, densímetro con tubo en U, y un cromatógrafo de gases, para determinar simultáneamente el comportamiento de las fases e interfases. En el año 1990 incursionaron con una mezcla ternaria conformada por  $\text{CO}_2$ +n-butano+n-decano [6] demostrando una precisa medición de tensiones interfaciales y una buena modelación de datos a través de la ecuación de Weinaug-Katz con un error AAD=10% (AAD: Absolute Average Deviation). Utilizando el mismo método de medición de tensión interfacial de Robinson Jr con algunos ajustes, Shaver [7] midió la tensión interfacial de la mezcla  $\text{CO}_2$ +n-decano mejorando el sistema de medición con el que habían medido anteriormente. Ellos fueron los pioneros en medir experimentalmente tensión interfacial de este tipo de mezclas con bastante precisión. En el 2005 Yang.D [8], publica datos experimentales de tensiones interfaciales entre petróleo crudo+agua de reservorio+ $\text{CO}_2$  a alta presión y temperatura. Mostraron sus resultados de tensión superficial dinámica que decae hasta alcanzar los 100 segundos, aunque ellos afirman que no parecía llegar completamente estar en el estado estacionario. La densidad del gas la asumieron igual al del dióxido de carbono puro y la del aceite asumieron que era constante en todo el rango de presión. En el año 2008, Nobakht, Moghadam y Gu [9], fueron capaces de medir la tensión interfacial de muestras de petróleo con  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiental y llegando hasta 12MPa utilizando el método de Pendant drop. Demostró que la tensión superficial decae linealmente con el aumento de presión. Ya en el año 2010 Georgiadis midió la tensión interfacial del sistema  $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2$ +n-alcanos y  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$  y en el año 2011, la mezcla ternaria,  $\text{H}_2\text{O}+\text{n-Decano}+\text{CO}_2$  a presión y temperatura elevada. Logró resultados de tensiones superficiales con pocos errores y extendió el rango de presión y temperatura lo más posible. En este trabajo se pretende medir tensión superficial de mezclas ternarias y sus mezclas binarias a alta presión y temperatura. La mezcla ternaria se trataría del heptol con dióxido de carbono, cuyo objetivo sería estudiar y caracterizar su tensión superficial y la relevancia de las distintas concentraciones.

## 1.7. Esquema de la Tesis

La Tesis comienza con un capítulo donde se definen las hipótesis y objetivos del trabajo. Sigue con un capítulo que describe conceptos involucrados en la tesis como tensión superficial, método de gota colgante, difusión y la isoterma de adsorción de Gibbs. En el Capítulo 4 se describe la metodología para determinar experimentalmente tanto la tensión superficial como las densidades de líquido y vapor. Sigue un capítulo donde se muestran y

se analizan los resultados experimentales. El Capítulo 6 consta de las principales conclusiones que se dedujeron del capítulo anterior. Finalmente, está la sección de anexos donde se muestran las tablas de los datos experimentales.



# Capítulo 2

## Hipótesis y Objetivos

### 2.1. Hipótesis

- Es posible caracterizar el comportamiento de la tensión superficial y densidad en mezclas binarias y ternarias conformadas por CO<sub>2</sub> e hidrocarburo(s) mediante tensiometría de gota suspendida y densimetría de tubo vibrante.
- Es posible establecer la diferencia de calores de tensión superficial si se emplea la densidad de los componentes puros a cambio del de la mezcla.
- Es factible notar diferencias en densidades y tensiones interfaciales de mezclas con distintas composiciones de compuestos aromáticos y alifáticos.

### 2.2. Objetivos

#### 2.2.1. Objetivo general

- Determinar la tensión superficial en sistemas relacionados con la extracción del petróleo

#### 2.2.2. Objetivos específicos

- Determinar la tensión superficial de la mezcla ternaria Dióxido de carbono, heptano y tolueno a diferentes composiciones iniciales de heptano/tolueno (0.25/0.75, 0.50/0.50 y 0.75/0.25) en función de la presión a 71°C.
- Determinar la tensión superficial de las mezclas binarias Dióxido de carbono con tolueno y dióxido de carbono con heptano en función de la presión a 71°C.

# Capítulo 3

## Fundamentos Teóricos

### 3.1. Tensión Superficial

La tensión superficial es una propiedad que causa una diferencia de presión a través de una superficie curva, por lo tanto para explicar este fenómeno se considerará la superficie curva de la figura 3.1. Aquí se puede observar que un cambio de superficie de ABCD a A'B'C'D' estaría dado por la siguiente expresión:

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy \quad (3.1)$$

$$\approx xdy + ydx \quad (3.2)$$

Así mismo, el trabajo realizado para formar esta superficie está dada por,

$$dW = \gamma(xdy + ydx) \quad (3.3)$$

Suponiendo que el trabajo realizado por presión y volumen es el responsable de la expansión de dicha superficie se tiene,

$$dW = \Delta pxydz \quad (3.4)$$

Pero, por otro lado,

$$x = R_1\theta \quad (3.5)$$

y

$$x + dx = (R_1 + dz)\theta \quad (3.6)$$

Así, paralelamente igualando ángulos y trabajos se obtienen dos expresiones que permiten obtener la ecuación de Young Laplace:

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.7)$$



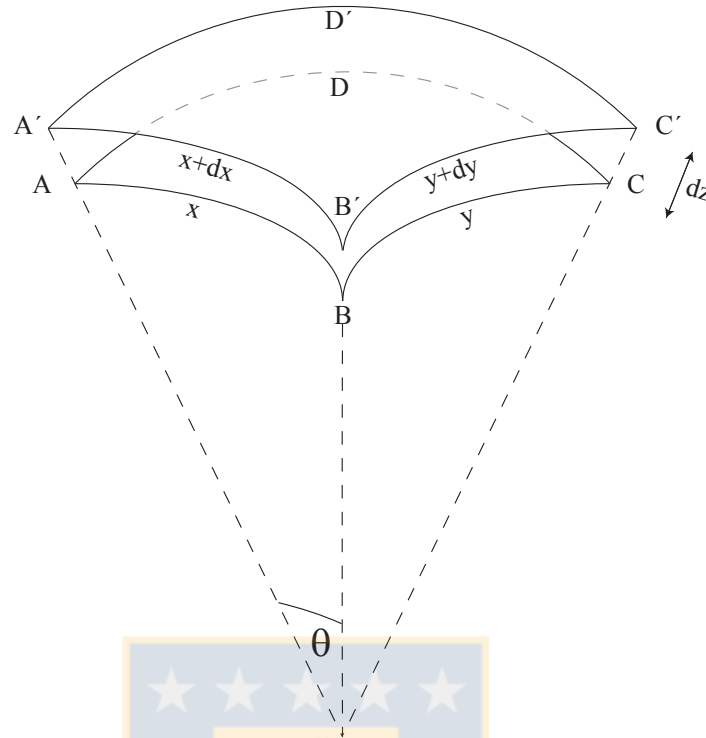


Figura 3.1: Diferencia de presión en una superficie curva

## 3.2. Método de Gota Colgante

Para la determinación de la tensión superficial, se tiene que considerar muchos factores, pero en gran parte depende de las condiciones a las que se trabaja, solubilidad y densidad de las fases homogéneas. Existen varios métodos para poder medir esta propiedad y éstas se clasifican dependiendo del principio físico que se presenta [10].

1. Desprendimiento de Objetos (*v.g anillo de Du Noüy y placa de Wilhelmy*)
2. Presión Capilar (*v.g Presión máxima de burbuja y crecimiento de gotas*)
3. Fuerzas Capilares y Gravitatorias (*v.g ascenso capilar y volumen de gota*)
4. Campos de Fuerzas Externas (*v.g Spinning Drop y micropipetas*)
5. Reconstrucción de Imágenes de Gotas o Burbujas deformadas (*v.g Gota suspendida y gota sessile*)

Para el caso de medición de tensión superficial a alta temperatura y presión de hidrocarburos con  $\text{CO}_2$  el método más conveniente es el de gota suspendida. Fue propuesto por Worthington [11], [12] y Ferguson [13] y consistía en realizar la medición de la tensión superficial en base al contorno de la gota colgante. En su trabajo evaluó la presión a lo largo de la interfase curva de una gota colgando de un tubo de vidrio. Hoy en día se genera una gota del fluido con mayor densidad (hidrocarburo), en un ambiente ocupado por el fluido con menor densidad ( $\text{CO}_2$ ) en una cámara cerrada. El método de pendant drop, a través del análisis de la forma de la gota, se explica a través de la ecuación de Adam & Bashforth [14] (ecuación 3.12) y Young Laplace (ecuación 3.7). En los trabajos de Song [15] [16] se explica este método con más detalle.

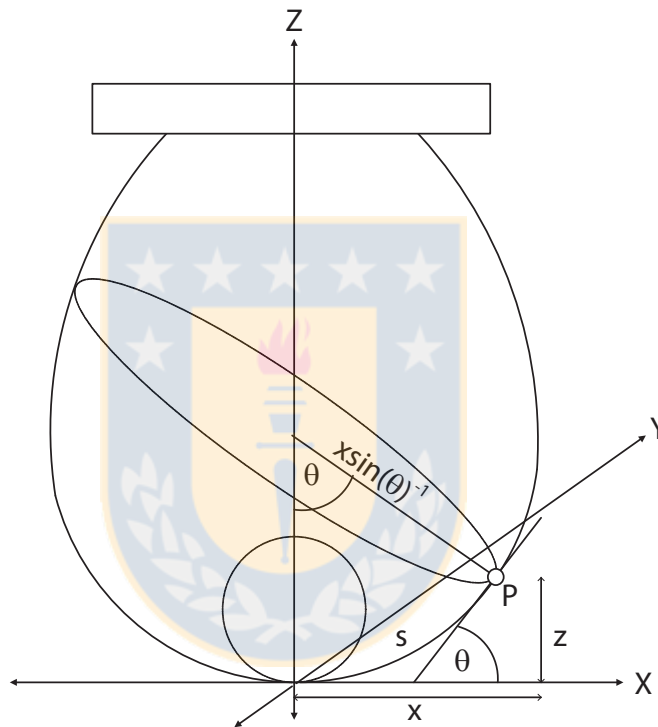


Figura 3.2: Representación geométrica del método de gota colgante

La figura 3.2 intenta representar una gota colgante para explicar el método junto con las ecuaciones. La diferencia de presión entre la presión interna y externa es mayor en el ápice de la gota que en el resto de ella, debido a la presión hidrostática. Lo anterior está dado por,

$$\Delta p_{apice} - \Delta p_P = z \Delta \rho g \quad (3.8)$$

donde  $\Delta p_{apice}$  y  $\Delta p_P$  corresponde a la diferencia de presión en el ápice y en el punto P, respectivamente.  $\Delta \rho$  es la diferencia de densidad entre las dos fases y  $g$  la aceleración de gravedad.

Considerando a continuación que en el ápice, los radios de curvatura son iguales y que la ecuación de Young Laplace es válida en toda la gota, la ecuación 3.7 queda de la siguiente manera,

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{b} \quad (3.9)$$

donde  $b$  es el radio de curvatura de la gota en el ápice.

Sin embargo si se tiene dos curvaturas perpendiculares en un punto, como en el caso del punto P, éstas serán distintas. Si se considera una curvatura paralela al eje Z-X que pasa por el punto P, la curvatura estaría dada por  $1/R'$ , mientras que la curvatura perpendicular a ese plano estaría dada por  $1/R$ , como se puede ver en la figura 3.2. Los radios de curvatura estan dados por,

$$R' = \frac{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{3/2}}{\frac{d^2z}{dx^2}} \quad (3.10)$$

y

$$R = \frac{x}{\sin\theta} = \frac{x \left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{1/2}}{\frac{dz}{dx}} \quad (3.11)$$

Finalmente reemplazando las expresiones anteriores en la ecuación 3.8 se tiene,

$$\frac{d^2z}{dx^2} + \frac{dz}{dx} \left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right] = \left[\frac{2}{b} - \frac{g\Delta\rho z}{\gamma}\right] \left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{3/2} \quad (3.12)$$

Esta ecuación diferencial de segundo orden se puede reducir a,

$$Z'' + \frac{Z'}{X}[1 + (Z')^2] = [2 - \beta Z][1 + (Z')^2]^{3/2} \quad (3.13)$$

La ecuación 3.12 es conocida como la ecuación de Adam & Bashforth. Ellos consideraron el número adimensional  $\beta$ , que posteriormente fue denominado, número de Bond, por Merrington y Richardson [17] como una relación entre la fuerza de gravedad y la fuerza debido a la tensión superficial. Este número adimensional relaciona la fuerza gravitacional  $g$ , tensión superficial  $\gamma$ , diferencia de densidades de los fluidos  $\Delta\rho$  y una longitud característica  $b$  de la siguiente manera,

$$\beta = \frac{\Delta\rho R^2}{\gamma} \quad (3.14)$$

En conjunto con la ecuación anterior es posible agregar las siguientes variables adimensionales:  $X = x/b$ ,  $Z = z/b$ , y por ende  $Z' = dZ/dX$  y  $Z'' = d^2Z/dX^2$ . Con esto se tiene una ecuación diferencial que depende de dos parámetros  $b$  y  $\beta$ , pero no es posible resolverla. Por ello Andreas [18] en 1940 desarrollo una forma para resolver dicha ecuación. Creó un parámetro,  $S$ , de dos cantidades experimentales fáciles de medir: diámetro ecuatorial  $d_e$  y el diámetro de la gota medido a una distancia  $d_e$  del ápice de la gota  $d_s$ .

En su trabajo demostró que las variables  $\beta$  y  $S$  están relacionadas con la forma de la gota implementando una función,  $H$ , relacionada con la forma de la gota,

$$H = \beta \left( \frac{d_e}{b} \right)^2 \quad (3.15)$$

La forma de la gota se representa a través de la razón entre el diámetro ecuatorial  $d_e$  y el radio de curvatura del ápice  $b$  que a su vez es función de la función  $S$ . Creo tablas que relacionan  $S$  con  $H$  y de esa manera la ecuación 3.14 se puede resolver dejando la ecuación finalmente como,

$$\gamma = \frac{g\Delta\rho b^2}{\beta} = \frac{g\Delta\rho d_e^2}{\beta \left( \frac{d_e}{b} \right)^2} = \frac{g\Delta\rho d_e^2}{H} \quad (3.16)$$

Para utilizar este método la diferencia de las densidades de las fases debe ser mayor a  $0.01gcm^{-3}$ . Incluso la precisión del método de análisis de imagen para medir la tensión superficial es  $0.01mNm^{-1}$  por lo que una tensión superficial menor a ella no sería considerado válido [19].

Otro factor a considerar es el tamaño de la gota y éste se controla a través del número de Bond,  $\beta$ , que según Song debe ser superior a 0.5 para que los resultados sean óptimos. Un bajo número de Bond implica limitaciones en la precisión de la medición [20], es por eso que Berry y compañía [21] introdujeron un nuevo parámetro adimensional que mejora la precisión del experimento. El parámetro es denominado número de Worthington y denotado por  $Wo$ , en honor a Arthur Worthington quien propuso que la forma de la gota colgante podría utilizarse para medir tensión superficial [11], y esta dado por,

$$Wo = \frac{V_d}{V_{max}} = \frac{\Delta\rho g V_d}{\pi\gamma D_n} \quad (3.17)$$

Este número relaciona el volumen de la gota  $V_d$  con un volumen máximo teórico de la gota,  $V_{max}$  que puede soportar el sistema. Una buena elección del volumen máximo es elegir el volumen máximo de gotas que puede teóricamente sostener la aguja, definido por Harkins y Brown [22], como gota ideal:

$$V_{max} = \frac{\pi D_n \gamma}{\Delta\rho g} \quad (3.18)$$

donde  $D_n$  es el diámetro de la aguja. Con esta expresión se deriva la ecuación 3.17 que varía entre 0 y 1. Valores grandes del número de  $Wo$ , indica una mejor precisión de los datos experimentales. De esta manera es posible verificar la validez y confianza de los datos obtenidos.

### 3.3. Difusión

La composición de la mezcla no es posible corroborarla a través del tiempo, por lo que no es posible saber si la mezcla ha llegado al equilibrio o no. Una forma de saber que se esta midiendo en estado de equilibrio y estacionario es calculando el tiempo aproximado de difusión del  $\text{CO}_2$  en una gota de hidrocarburo. Se hizo la suposición de que este proceso de estabilización esta gobernado por la difusión radial de  $\text{CO}_2$  a través de la gota esférica de hidrocarburo. La ecuación diferencial que describe lo anterior viene de un balance de moles del sistema aplicando el modelo de fick y las siguientes condiciones de frontera e inicial:

$$C_{\text{CO}_2} = 0 \quad t = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad (3.19)$$

$$C_{\text{CO}_2} = \text{finito} \quad t > 0 \quad r = 0 \quad (3.20)$$

$$C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2}^* \quad t > 0 \quad r = R \quad (3.21)$$

Dicha ecuación es la siguiente,

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D^* \frac{2}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial t} + D^* \frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} \quad (3.22)$$

donde  $C(r, t) = C_{\text{CO}_2}/C_{\text{CO}_2}^*$  es la concentración reducida de fluido en el líquido con  $C_{\text{CO}_2}^*$  la concentración de gas saturado en la gota de hidrocarburo,  $R^* = r/R$  es la variable radial reducida donde  $R$  corresponde al radio de la gota y  $D^* = D/R^2$  el coeficiente de difusión reducido, con  $D$  el coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$  con el respectivo hidrocarburo. Finalmente la ecuación a analizar es la siguiente:

$$\frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}_2}^*} = 1 + \frac{2}{R^*} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n\pi} \cos(n\pi) \exp(-n^2 \pi^2 D^* t) \sin(n\pi R^*) \quad (3.23)$$

Importante destacar de que a pesar de que no incluya la forma real de la gota, dinámica de adsorción en la interfase o composición de la fase líquida, en el coeficiente de difusión, es utilizada por lo distintos autores para saber el tiempo estimado de estabilización.

### 3.4. Adsorción de Gibbs

Una forma de demostrar cuantitativamente es graficando las isothermas de adsorción de Gibbs relativa para mezclas binarias. De acuerdo a Masterton [23] esta propiedad es posible calcularla a partir de la relacion de Guggenheim [24] aplicado para los sistemas gas-líquido. La ecuación simplificada estaría dada por,

$$\Gamma_{12} = -\frac{1}{v_1} \left( \frac{d\gamma}{dP} \right)_T \quad (3.24)$$

donde  $\Gamma_{12}$  es la concentración de gas adsorbido ( $\text{kmol}/\text{m}^2$ ) en el líquido y  $v_1$  es el volumen molar del gas puro evaluado a las condiciones experimentales, en este caso a varias presiones y  $71^\circ\text{C}$ . La pendiente  $(\partial\gamma/\partial p)_T$  se obtiene de los datos experimentales de las tensiones superficiales a distintas presiones.

# Capítulo 4

## Metodología

### 4.1. Densidad de Fases

#### 4.1.1. Equipo

Para medir densidad de fases de la mezcla se utilizaron dos densímetros acoplados Anton Paar DMA, uno que mide a alta presión DMA HP (GmbH, Austria) y otro que mide la densidad a presión atmosférica (DMA 5000, Austria). Ambos densímetros miden con una precisión de  $0.005\text{kg/m}^3$  y son capaces de mantener la temperatura con una precisión de  $0.01\text{K}$ . La determinación de la densidad másica se basa en la medición del período de oscilación de un tubo en forma de U lleno de la muestra de fluido.

La presión se mide a través de un transductor de presión Swagelok tipo S conectado al densímetro y se mantiene constante a través de una bomba pistón de alta presión (Teledyne Isco Pump Modelo 100DM, USA) de  $0.001\text{kPa}$ .

Para lograr las medidas a alta presión se conecta en serie un cilindro de dióxido de carbono, una bomba pistón, un tensiómetro TEMCO de acero inoxidable, que se detalla más adelante, y el densímetro a alta presión Anton Paar HP. El arreglo de equipos para medir densidades de fases se muestran en la figura 4.1.2.

#### 4.1.2. Procedimiento Experimental

Para comenzar a medir hay que asegurarse de que el equipo este totalmente limpio y libre de impurezas. Para ello, se limpian las líneas y el tensiómetro con hexano, etanol y acetona cada vez que se mida un nuevo sistema. El densímetro, por su parte, se limpia sólo con acetona.

Con el equipo limpio, se introduce la mezcla líquida al tensiómetro. En el caso de que se mida densidad de líquido se introduce la mezcla hasta completar el 80 % de la cámara y en el caso de medir densidad de vapor se introduce sólo 2 ml de mezcla de hidrocarburos.

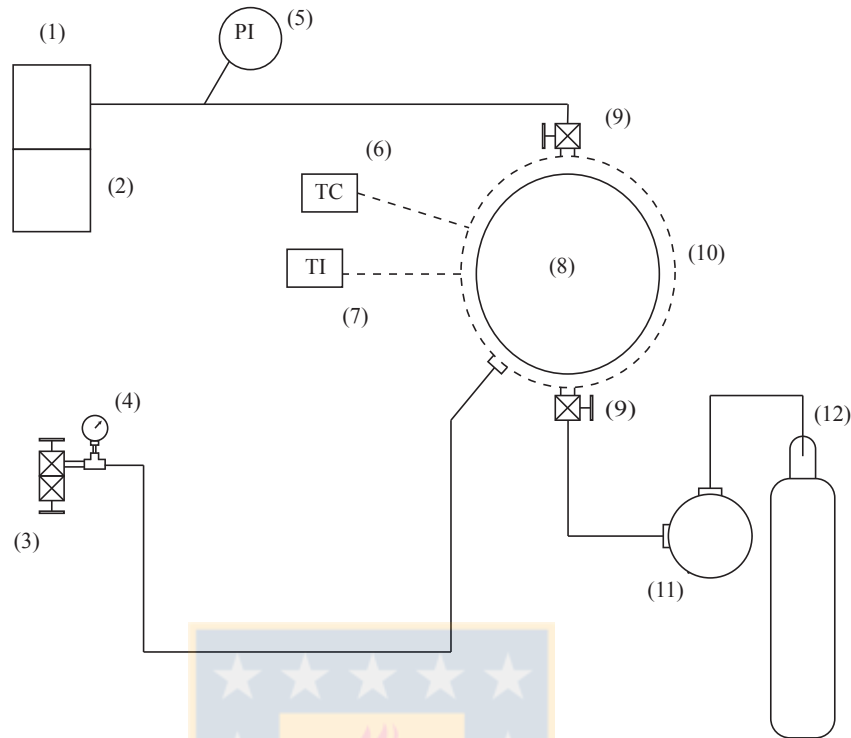


Figura 4.1: Diagrama para medir densidad de fases: (1) Densímetro de alta presión, (2) Densímetro baja presión, (3) Válvulas, (4) Manómetro, (5) Transductor de presión, (6) Controlador de temperatura, (7) Termocupla, (8) Cámara de acero inoxidable, (9) Válvulas, (10) Bandas térmicas, (11) Bomba pistón, (12) Cilindro de Dióxido de carbono

A continuación se cierra la cámara y se procede a subir la temperatura a  $71^{\circ}\text{C}$  con un controlador de temperatura y con ayuda de una bomba pistón se aumenta la presión a la condición deseada. El tiempo de estabilización se estima de acuerdo a la ecuación 3.23 y los tiempos se detallan en el capítulo de resultados.

Pasado el tiempo deseado, se procede a medir 15 veces con el densímetro Anton Paar DMA HP, la densidad a esas condiciones. Si las mediciones tienen una desviación estandar menor a  $0.000010 \text{ g/cm}^3$ , se consideran aceptables y válidas, por ende se continúa con la siguiente presión. Las densidades se miden desde presiones bajas a altas.

### 4.1.3. Incertidumbre de datos

Junto con el promedio de las mediciones a una temperatura y presión determinada, se calcula una incertidumbre combinada,  $u_c(\gamma)$  que abarca todas las incertidumbres de las variables y factores de las que depende. La precisión del densímetro Anton Paar DMA 5000 y HP es  $0.000010 \text{ gcm}^{-3}$ . Junto con esta precisión y la desviación standard de los datos experimentales, se considera la incertidumbre de la impureza de los reactivos, que se explica ampliamente en un artículo de la revista Chemical & Engineering Data [25]. Una estimación aproximada de lo que podría ser la incertidumbre debido a la impureza del sistema se realiza asumiendo dos aspectos:

- La impureza de la mezcla tiene una densidad que difiere en un 10 % de la mezcla de interés.
- El volumen de exceso es nulo tanto para la impureza de la mezcla como para la misma mezcla.

Basándose en estas suposiciones, es posible establecer para la incertidumbre combinada relativa, una relación lineal entre la pureza de la muestra,  $x_s$  y la diferencia de densidades entre los compuestos de interés y la impureza,  $\xi$ .

$$u_r(\rho) = \xi(1 - x_s) \quad (4.1)$$

Por lo tanto, según la primera consideración, el valor de  $\xi$  sería igual a 0.1.

## 4.2. Tensión Superficial

### 4.2.1. Equipo

Para medir la tensión superficial se utiliza un tensiómetro de gota colgante modelo IFT-10 (TEMCO,EEUU). El tensiómetro consta de una cámara cilíndrica de acero inoxidable de volumen interno aproximado de  $42\text{cm}^3$ , que posee dos orificios de inyección de fluidos, sobre y bajo ella. El orificio de arriba es utilizado por una aguja de acero inoxidable (1.4mm d.i y 2.45mm d.e) que genera la gota colgante al interior del tensiómetro. Por otro lado, el orificio posicionado bajo el tensiómetro, está conectado mediante cañerías a una bomba pistón de alta presión (Teledyne Isco, modelo 100DM, EEUU) que comprime el dióxido de carbono contenido en una bombona de Linde S.A (Chile) certificado con una pureza mayor a 99.9%. La cámara esta debidamente sellada (junto con o-rings de viton) por vidrios cilindricos de borosilicato que actúan a la vez como ventanas, permitiendo visualizar el interior de la cámara. La buena visualización del interior de la cámara es fundamental, por lo que se utiliza una fuente luminosa a un lado del eje de visualización y consiste en una bombilla halógena de cuarzo (SII P/N 240-350, Scientific Instrument Inc, EE.UU). Entre la bombilla y la cámara se ubica un difusor de teflón que ayuda a difuminar la luz. Al otro costado del eje de visualización se ubica una cámara monocromática de video modelo CS8320 Bi (Toshiba Teli, Corp, Japón) conectada a un computador a



través de una tarjeta de video. El computador posee un software denominado DROPimage Advanced versión 1.5 (Ramé-Hart Instruments, Co. EE.UU).

La temperatura de la cámara se mide con una termocupla tipo K y se mantiene constante con una precisión de 0.1K a través de cintas eléctricas calefactoras conectadas al controlador de temperatura Watlow modelo TC-211-K-989 (EE.UU). El tensiómetro puede alcanzar una presión de 10.000 bares y 100 °C.

Por último, se tiene una mesa de antivibración (Vibraplane modelo 2210, EE.UU) que cumple un rol fundamental en el proceso de medición de tensión superficial ya que evita las oscilaciones de la gota y por ende malas mediciones de tensiones superficiales [26]. El arreglo de equipos para medir las tensiones superficiales de las mezclas se muestran en la figura 4.2.2.

La elección de la aguja se baso en el trabajo de Andreas [18] donde menciona que hay que utilizar agujas con diámetro menor a la mitad del diámetro ecuatorial de la gota ( $d_e$ ). Lo anterior debe tratarse con cuidado ya que una aguja muy pequeña podría conducir a una disminución del tamaño de la gota y precisión en la determinación de la tensión superficial.

#### 4.2.2. Procedimiento Experimental

El protocolo que se sigue para medir tension superficial comienza limpiando las cañerías y tensiómetro con hexano y acetona. A continuación se calibra el equipo con el fluido puro más liviano de la mezcla. La calibración consiste en medir una tensión superficial conocida de fluido a la temperatura deseada (71°C) y presión atmosférica, tal que cambiando algunas variables, el valor medido coincida con el valor registrado en la literatura. De ésta manera se tiene las condiciones óptimas de las variables que se pueden manipular como: distancia de la luz, distancia de la cámara de video, contraste de la imagen, aumento de la cámara de video e intensidad de la luz. Cuando es posible replicar el valor de la tensión superficial del hidrocarburo a 71°C en aire, se procede a limpiar las cañerías con acetona y a secar con nitrógeno.

Con el equipo calibrado, se continua con la experimentación, calentando y presurizando la cámara. Mientras se estabiliza la temperatura y presión dentro de la cámara, el fluido se desgasifica en un baño de ultrasonido. Con ayuda de la bomba ELDEX HP se lleva una porción pequeña de fluido desde el recipiente hasta la celda para saturar el gas que se encuentra dentro de la cámara. Cuando se alcanzan las condiciones necesarias dentro del tensiómetro, se forma la gota y se espera el tiempo estimado por la ecuación 3.23 para cada mezcla. Ya en la etapa de equilibrio, se mide la tensión superficial a través de la silueta de la gota y los datos experimentales de densidades, medidos previamente a las mismas condiciones de acuerdo a la ecuación 3.16. El software DROPimage inicia la medida, y mide 10 veces la tensión superficial, donde finalmente muestra el promedio de esas 10 mediciones.

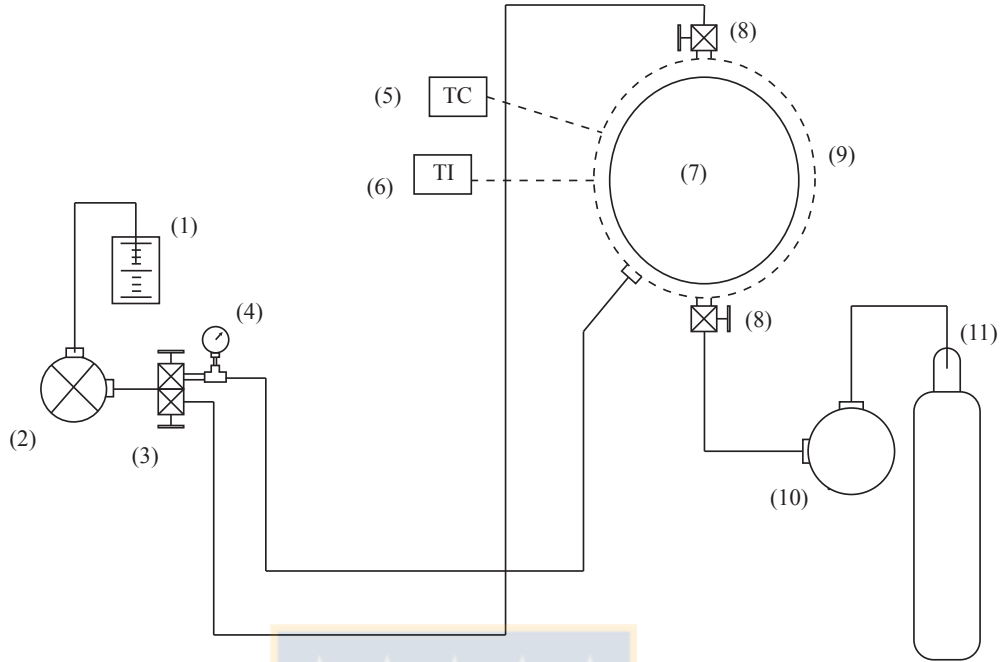


Figura 4.2: Diagrama para medir tensión de fases: (1) Recipiente con hidrocarburos, (2) Bomba Eldex, (3) Válvulas, (4) Manómetro, (5) Controlador de temperatura, (6) Termocupla, (7) Cámara de acero inoxidable, (8) Válvulas, (9) Bandas térmicas, (10) Bomba HP, (11) Cilindro de Dióxido de Carbono

### 4.2.3. Incertidumbre de datos

Junto con el promedio de las mediciones se calcula una incertidumbre combinada,  $u(\gamma)$  que abarca todas las incertidumbres de las variables y factores de las que depende. De acuerdo al NIST se tiene que la incertidumbre standard combinada asociada al proceso de medición de la tensión superficial mediante la ecuación 3.7:

$$u_c(\gamma) = \sqrt{\left(\frac{\partial\gamma}{\partial P}\delta P\right)^2 + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\delta T\right)^2} \quad (4.2)$$

Pero como se trabaja a temperatura constante se  $\partial\gamma/\partial T=0$ . Y considerando la incertidumbre del propio software y la desviación estándar del proceso de medición se puede calcular la incertidumbre total standard relativa:

$$u_r(\gamma) = \frac{u_c(\gamma)}{\gamma} = \sqrt{\left(\frac{1}{\gamma}\frac{\partial\gamma}{\partial P}\delta P\right)^2 + \left(\frac{\delta\Delta\rho}{\Delta\rho}\right)^2 + \left(\frac{\delta\gamma}{\gamma}\right)^2} \quad (4.3)$$

donde  $\delta P$ ,  $\delta\Delta\rho$  y  $\delta\gamma$  son las incertidumbres standard de presión, diferencia de densidad y tensión superficial respectivamente. Todos los términos toman valores numéricos y así se

obtiene finalmente la incertidumbre combinada estándar extendida generalmente considerando un 95 % de confianza.

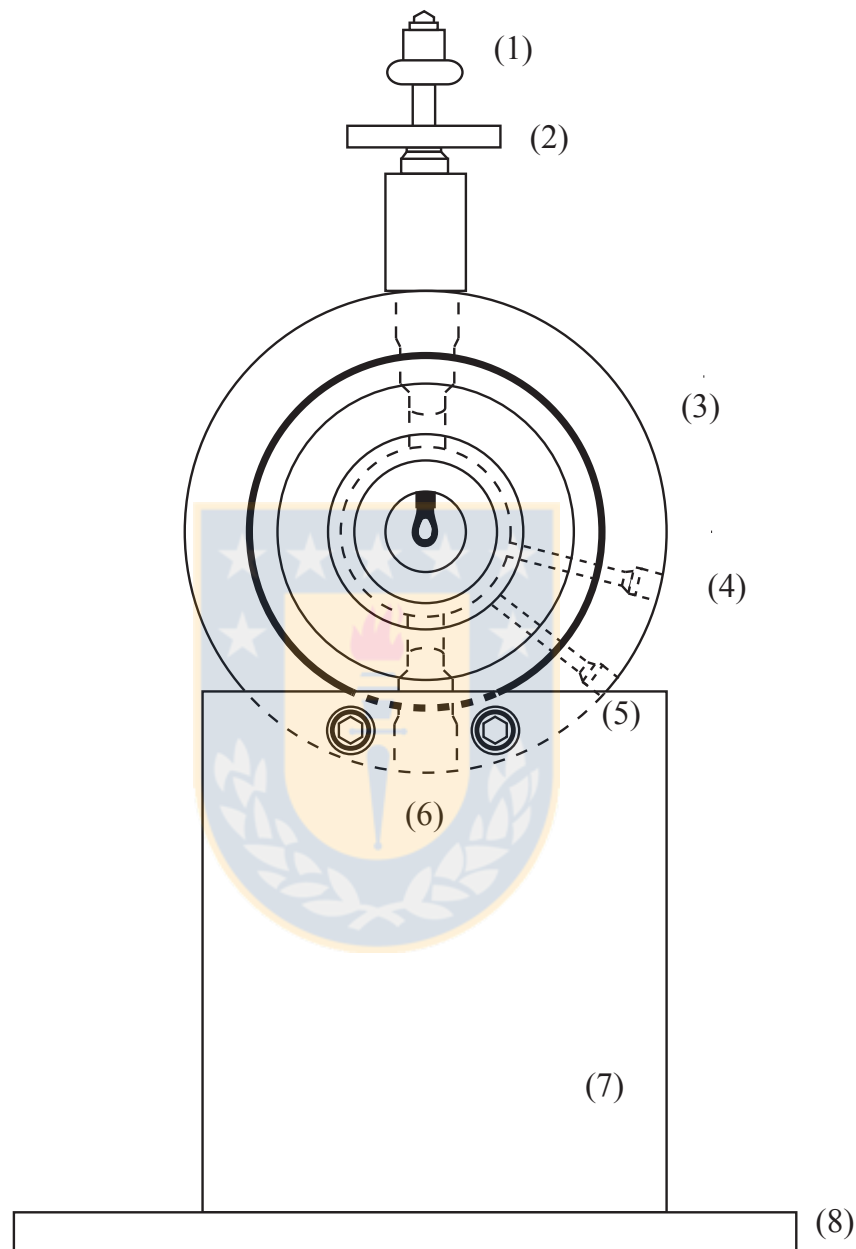


Figura 4.3: Esquema Tensiómetro: (1) Aguja de acero inoxidable (1.4mm d.i y 2.45mm d.e), (2) Regulador manual de la altura de la aguja, (3) Cámara de acero inoxidable (42cm<sup>3</sup>), (4) Conexión para medir temperatura, (5) Conexión para medir la presión, (6) Conexión para el ingreso del CO<sub>2</sub>, (7) Soporte de la cámara, (8) Mesa antivibradora

# Capítulo 5

## Resultados y Discusión

### 5.1. Difusión

Como se ve en los cuatro gráficos 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4, dependiendo del hidrocarburo, el equilibrio de difusión de dióxido de carbono en él es distinto. Incluso depende de las condiciones a las que se encuentren. En la figura 5.1 se grafica lo que sucedería si el dióxido de carbono se difundiera en una gota de heptano a 90 bar y 71°C. Ya en la figura 5.2 cambia la presión a presión atmosférica y el tiempo de equilibrio aumenta a 34.6s. Aquí notamos que al aumentar la presión el tiempo de equilibrio disminuye radicalmente. Lo mismo es posible verificar en el caso de las figuras 5.3 y 5.4 del tolueno cambiando de 5000s a presión atmosférica y 60s a 90bar.

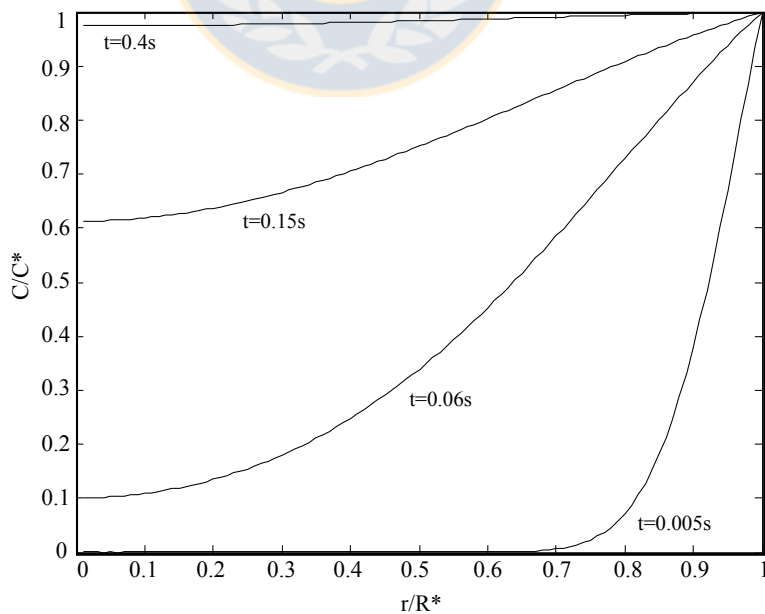
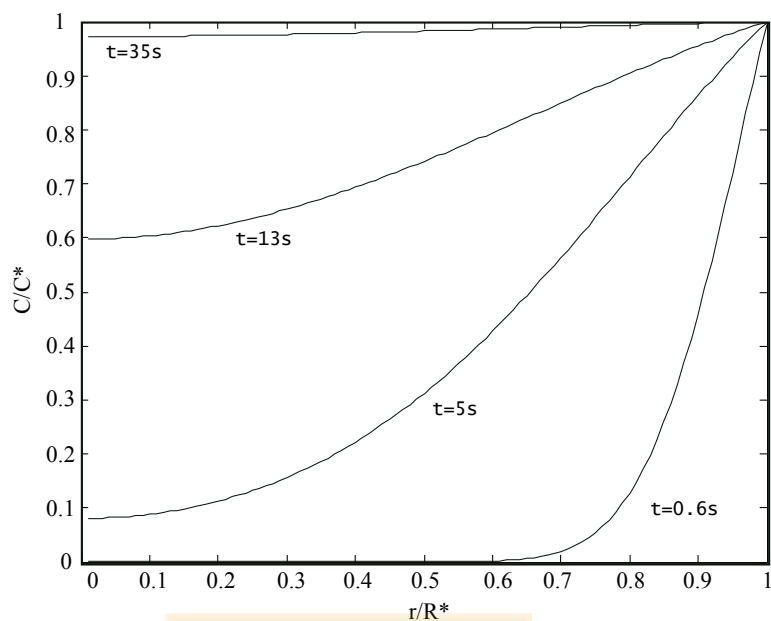
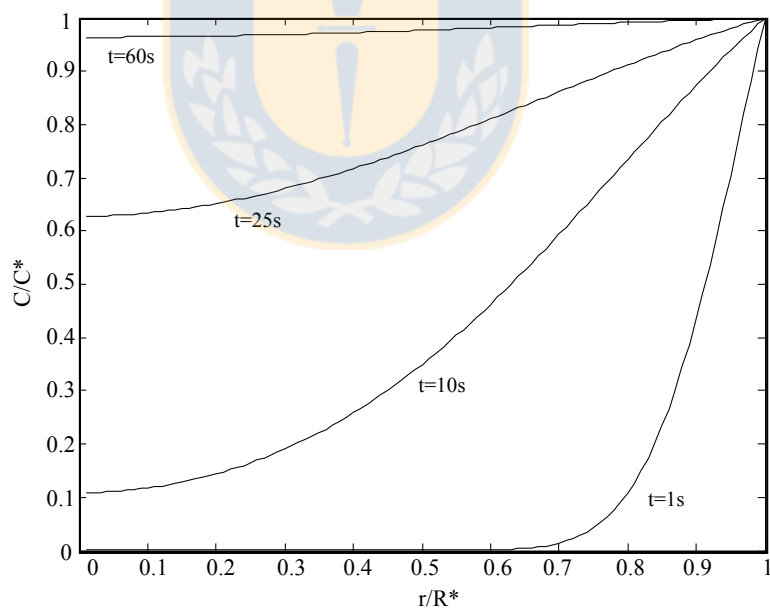


Figura 5.1: CO<sub>2</sub> en Heptano 90bar

Figura 5.2: CO<sub>2</sub> en Heptano 1.2barFigura 5.3: CO<sub>2</sub> en Tolueno 90bar

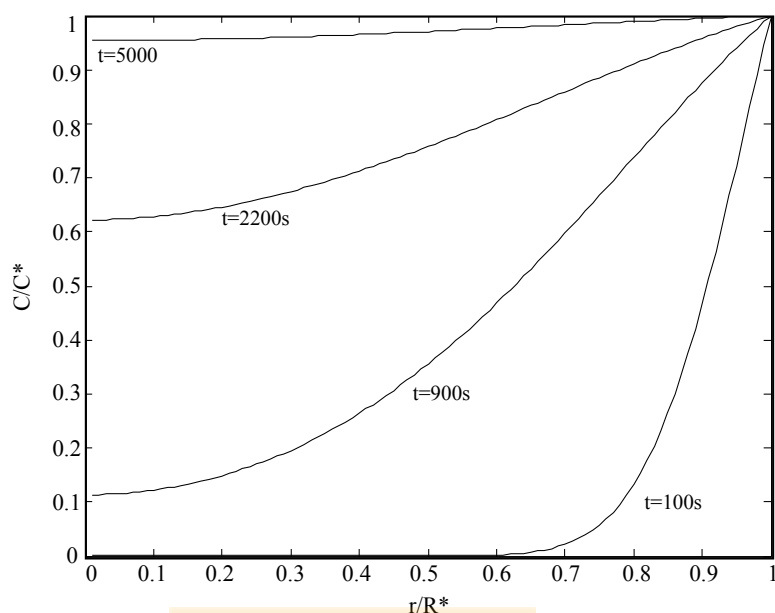


Figura 5.4: CO<sub>2</sub> en Tolueno 1.2bar

Ahora, si se tiene distintas estructuras de hidrocarburos, por ejemplo una cadena alifática y un anillo aromático con un radical, la difusión de dióxido de carbono es más rápida en la cadena alifática de menos carbonos que en el anillo aromático con más cantidad de carbonos. A una presión de 90 bar se tiene un tiempo de difusión de 0.4 segundos para el n-heptano a diferencia de 60 segundos para el tolueno.

Como se mencionó en el capítulo 3.3 de difusión estos datos son necesarios para establecer un tiempo de equilibrio aproximado tanto para las mezclas binarias [CO<sub>2</sub>+Tolueno y CO<sub>2</sub>+n-Heptano] como para las mezclas ternarias de [x· Tolueno+(1-x)Heptano]+CO<sub>2</sub>. Para las mezclas binarias se sigue el tiempo descrito por los gráficos de 5.1 a 5.4, mientras que para las mezclas ternarias se tomará como referencia el promedio ponderado de los tiempos de Heptano y Tolueno a las condiciones deseadas. A pesar de que se toma estos tiempos como referencia, se verifica varias veces si éste valor se mantiene constante en el período de medición. Los tiempos de equilibrio por lo tanto a presión atmosférica y 90 bar se muestran en la tabla 5.1

Tabla 5.1: Tiempos estimados de equilibrio a 71°C a dos presiones

	Tiempo (s) P atmosférica	Tiempo(s) 90 bar
CO <sub>2</sub> +n-Heptano	35	0.4
CO <sub>2</sub> + [0.75 Heptano+ 0.25 Tolueno]	1276	15
CO <sub>2</sub> + [0.50 Heptano+ 0.50 Tolueno]	2518	30
CO <sub>2</sub> + [0.25 Heptano+ 0.75 Tolueno]	3759	45
CO <sub>2</sub> +Tolueno	5000	60

## 5.2. Densidad de Fases

Las densidades de fases medidas en el equipo descrito en la sección 4.2.1 se muestran en el apéndice A. En el gráfico 5.5 se dan a conocer las densidades de vapor y líquido desde 1 a 80 bar aproximadamente para las cinco mezclas (dos binarias, y tres ternarias). Notamos que las densidades de vapor a bajas presiones son prácticamente iguales mientras que sobre 60 bar es posible notar cierta diferencia entre mezclas. Notable es en el caso de las densidades de líquido, donde el factor de concentración de un hidrocarburo en una mezcla aporta un cambio significativo en la densidad. Al agregar a la mezcla inicial un 25 % adicional de tolueno al heptano puro, la densidad de la mezcla líquida aumenta aproximadamente  $0.04 \text{ gcm}^{-3}$ , que corresponde a un aumento de un 7 % de la densidad. Similar es el escenario si se le agrega un 25 % de tolueno más. En cambio si se sigue añadiendo la misma proporción de tolueno la densidad aumentará un poco menos, 6 %. La diferencia de densidad de fase líquida entre la mezcla que tiene un 75 % de tolueno y la mezcla que no contiene heptano es de 5 %.

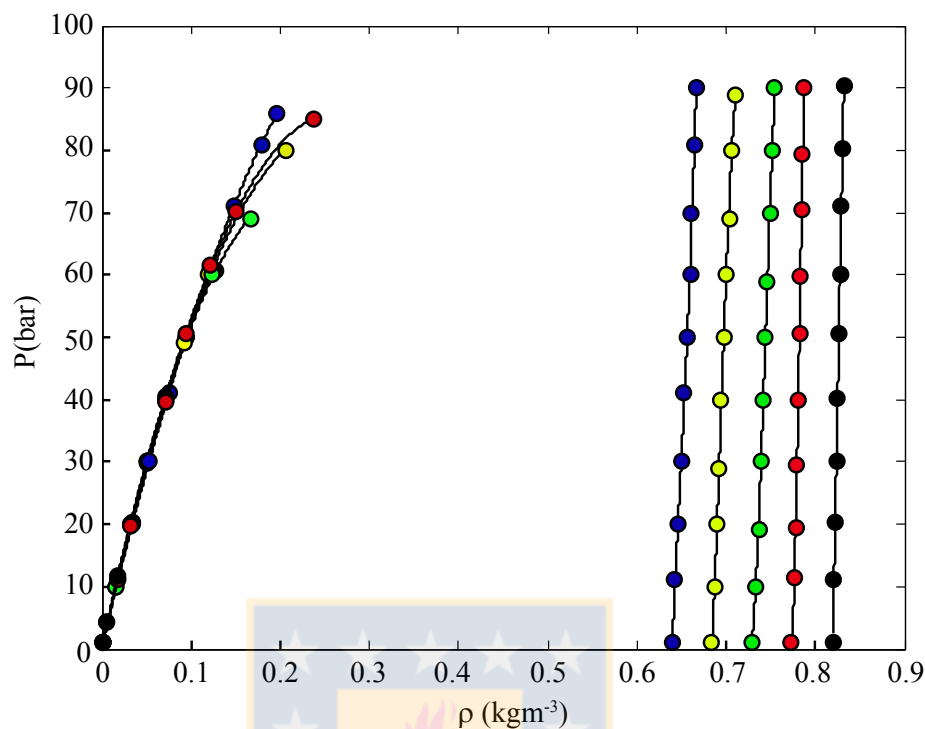


Figura 5.5: Densidades de Líquido de Mezcla Hidrocarburos con  $\text{CO}_2$  a  $71^\circ\text{C}$ : (●)  $\text{CO}_2$  + Heptano, (●)  $\text{CO}_2$  + [0.75 Heptano + 0.25 Tolueno], (●) [0.50 Heptano + 0.50 Tolueno], (●) [0.25 Heptano + 0.75 Tolueno], (●)  $\text{CO}_2$  + Tolueno

Al gráfico 5.5 es posible realizarle un zoom en el eje x para visualizar de mejor manera tanto el comportamiento de la densidad de la fase vapor como el de la fase líquida. Además se incluyó en el gráfico las densidades de los fluidos puros para demostrar que a pesar de no encontrarnos cerca del punto crítico, sí existe una diferencia de densidades entre las densidades de la mezcla y de los componentes puros de la mezcla. El objetivo de estos gráficos, es analizar el efecto e impacto de la diferencia de densidades en la medición de la tensión superficial.

En el gráfico 5.6 se incluyeron las densidades de los fluidos puros heptano, tolueno y mezclas de ambos compuestos a  $71^\circ\text{C}$  en el rango de presión trabajado. La densidad de mezcla teórica se calculó ponderando las densidades de los compuestos puros. La densidad de los compuestos puros es menor que la de la mezcla y la diferencia entre ambas aumenta con la presión. La densidad de líquido de la mezcla  $\text{CO}_2$  con heptano tiene una diferencia de densidad a la del heptano puro a  $71^\circ\text{C}$ , correspondiente al 1.4% a diferencia de la mezcla  $\text{CO}_2$  tolueno, donde la diferencia a 90bar es sólo de 0.4%.

En el gráfico 5.7, las densidades de vapor de las mezclas se comparan con la densidad del dióxido de carbono a las mismas condiciones. No existe una diferencia significativa a bajas presiones, mientras que si se aumenta la presión sí es posible apreciar diferencias



entre las densidades. Es conocido que existe diferencia entre las densidades de fases de mezcla, de los componentes puros que la componen, pero a pesar de ello la utilizan para determinar la tensión de mezclas. A continuación se muestran las desviaciones promedios absolutas de cada mezcla:

Mezcla	AAD $_{\rho L}$ (%)	AAD $_{\rho V}$ (%)
CO <sub>2</sub> +Heptano	0.43	0.14
Mezcla1	0.31	0.81
Mezcla2	0.26	0.43
Mezcla3	0.09	0.47
CO <sub>2</sub> +Tolueno	0.09	0.28

Por lo tanto, en caso de que se tuviera un equipo que pudiera medir con precisión tensiones de mezclas en estado líquido-vapor a alta presión, cercana a su punto crítico, debería utilizarse la densidad de la mezcla.

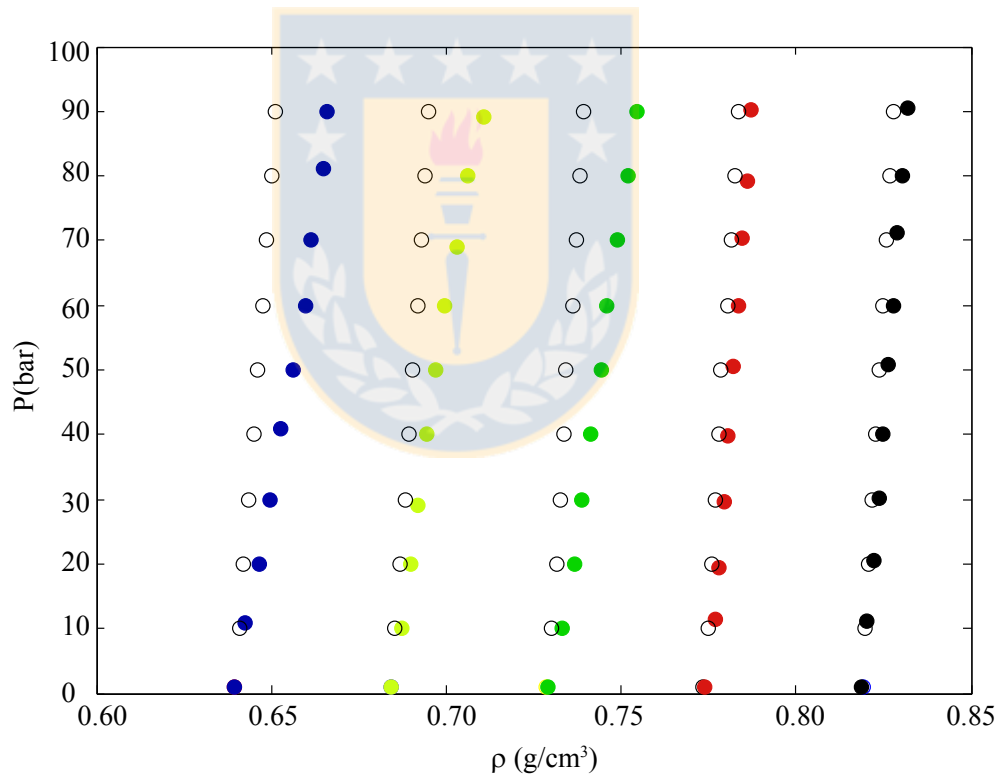


Figura 5.6: Densidades de Líquido de Mezcla Hidrocarburos con CO<sub>2</sub> a 71°C: (●) CO<sub>2</sub> + Heptano, (●) CO<sub>2</sub> + [0.75 Heptano + 0.25 Tolueno], (●) CO<sub>2</sub> + [0.50 Heptano + 0.50 Tolueno], (●) CO<sub>2</sub> + [0.25 Heptano + 0.75 Tolueno], (●) CO<sub>2</sub> + Tolueno

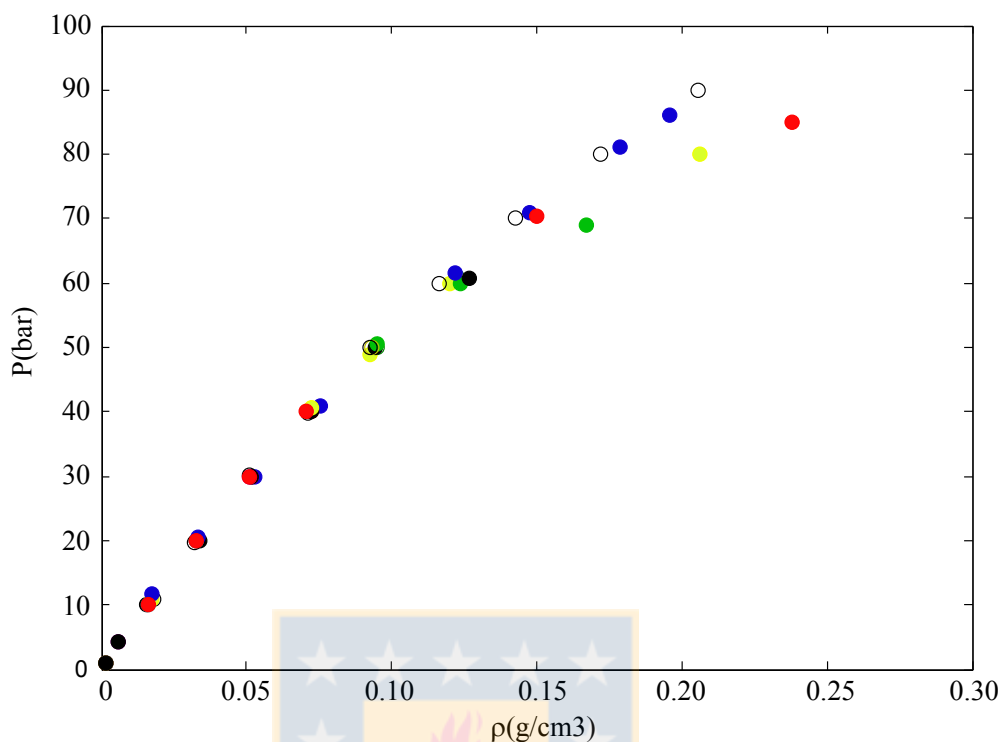


Figura 5.7: Densidades de vapor de Mezcla Hidrocarburos con  $\text{CO}_2$  a  $71^\circ\text{C}$ : (●)  $\text{CO}_2$  + Heptano, (●)  $\text{CO}_2$  + [0.75 Heptano + 0.25 Tolueno], (●)  $\text{CO}_2$  + [0.50 Heptano + 0.50 Tolueno], (●)  $\text{CO}_2$  + [0.25 Heptano + 0.75 Tolueno], (●)  $\text{CO}_2$  + Tolueno

Para complementar los gráficos 5.6 y 5.7 se grafica la diferencia de densidades tanto de la mezcla como de los componentes puros para ver su comportamiento tras cambiar de mezcla y al aumentar la presión. En el gráfico 5.8 se aprecia que la diferencia de densidad de la mezcla en el  $\text{CO}_2$  con el heptano es mayor en todo el rango de presiones, mientras que las mezclas que contienen tolueno y sólo tolueno a bajas presiones son menores que la diferencia de densidad de los componentes puros. Y a altas presiones la diferencia de densidades es mayor utilizando densidades de componentes puros.

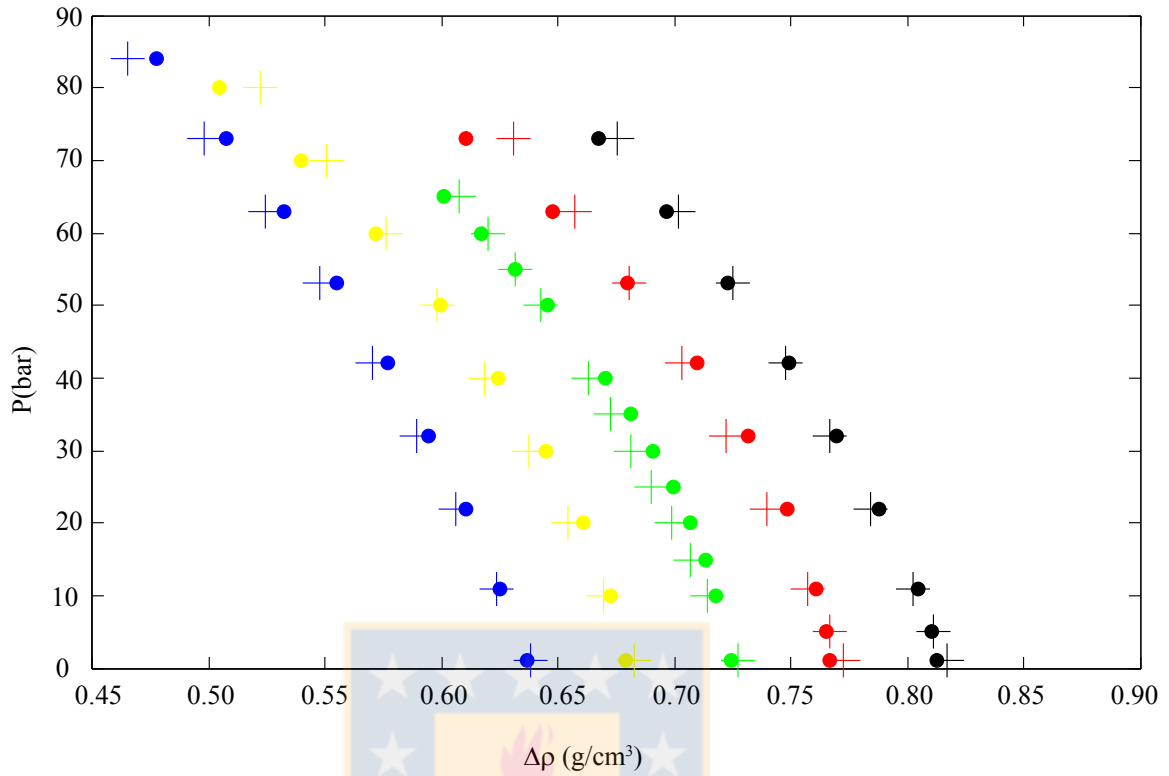


Figura 5.8: Comportamiento de las diferencias de densidades de las fases de las mezclas (●) versus el de las densidades de los componentes puros de las mezclas (+). CO<sub>2</sub>+Heptano (●)(+), Mezcla1 (●)(+), Mezcla2 (●)(+), Mezcla3 (●)(+), CO<sub>2</sub>+Tolueno (●)(+) a 71°C.

Del gráfico 5.2 se muestra lo bien que ajustan los datos a un polinomio de tercer grado para poder determinar a una misma presión la densidad de líquido y vapor.

$$p(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 \quad (5.1)$$

En la tabla 5.2 se dan a conocer los coeficientes del polinomio, la suma de residuo cuadrático y el coeficiente de determinación.

Tabla 5.2: Coeficientes polinomio densidades de líquido

	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	SSE	R <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub> +n-Heptano	-525	24.28	-37.46	19.29	14.25	0.9983
CO <sub>2</sub> + [Mezcla 1]	10.6	-45.9	66.22	-31.81	12.83	0.9984
CO <sub>2</sub> + [Mezcla 2]	16.98	-68.56	92.21	-41.31	14.98	0.9982
CO <sub>2</sub> + [Mezcla 3]	11.44	-4.385	5.602	-2.385	9.837	0.9988
CO <sub>2</sub> +Tolueno	61.16	-2.22	2.686	-1.083	15.23	0.9981

El método de estimación de mínimos cuadrados establece valores de los parámetros de la recta de regresión muestral que se basa en la minimización de SSE (Suma de cuadrados de los residuos). Por otro lado, el coeficiente de determinación determina la calidad del modelo para replicar los resultados. De acuerdo al coeficiente de determinación,  $R^2$ , podemos decir que los polinomios ajustan muy bien a pesar de que SSE posee valores elevados. Esto último se debe a que el rango entre que se mueve la función es muy pequeño por ende arroja mayores errores de lo que se puede esperar del ajuste de la densidad de vapor. Es posible apreciar esto en la tabla 5.2, donde se tiene un buen número de SSE y  $R^2$ .

Tabla 5.3: Coeficientes polinomio densidades de vapor

	$a_0$	$a_1$	$a_2$	SSE	$R^2$
CO <sub>2</sub> +n-Heptano	0.3724	603.1	-848.9	0.3169	0.9999
CO <sub>2</sub> + [Mezcla 1]	0.0685	647.4	-1259	0.3415	0.9999
CO <sub>2</sub> + [Mezcla 2]	-0.2927	675.4	-1550	0.8554	0.9998
CO <sub>2</sub> + [Mezcla 3]	0.1417	651.9	-1240	0.6006	0.9999
CO <sub>2</sub> +Tolueno	0.1702	667.9	-1489	0.7957	0.9998

Estos datos son los que se ingresan al programa DROPimage y se detallan en el apéndice A.

### 5.3. Tensión Superficial

Los resultados de tensiones superficiales se basaron en las densidades de mezcla que se especificaron tanto en la sección anterior como en el apéndice A. La tensión superficial es inversamente proporcional con la presión ya que a medida que aumenta la presión de dióxido de carbono dentro de la cámara, la tensión superficial del hidrocarburo en ese ambiente disminuye. Este comportamiento se atribuye a la adsorción de gas en la superficie del líquido y a la proximidad al punto crítico. Las tensiones que se midieron en el software se ajustaron a un polinomio de tercer grado para la mezcla binaria CO<sub>2</sub>+n-Heptano y para las dos primera mezclas ternarias (CO<sub>2</sub> + 0.75 n-Heptano + 0.25 Tolueno y CO<sub>2</sub> + 0.50 n-Heptano + 0.50 Tolueno) en tanto para las mezclas restantes se aproximó a un polinomio de cuarto grado.

Tabla 5.4: Coeficientes polinomio tensión superficial

	$a_0$	$a_1$	$a_2$ ( $\times 10^3$ )	$a_3$ ( $\times 10^5$ )	$a_4$ ( $\times 10^7$ )	SSE	$R^2$
(1)	15.45	-0.2018	-0.2125	1.165	-	0.0144	0.9999
(2)	17.15	-0.1798	-1.526	1.769	-	0.0360	0.9998
(3)	17.64	-0.1413	-3.426	3.436	-	0.1459	0.9994
(4)	21.7	-0.286	-4.333	14.64	-0.0109	0.3192	0.9990
(5)	22.8	-0.1354	-13.54	28.84	-17.41	0.3993	0.9991

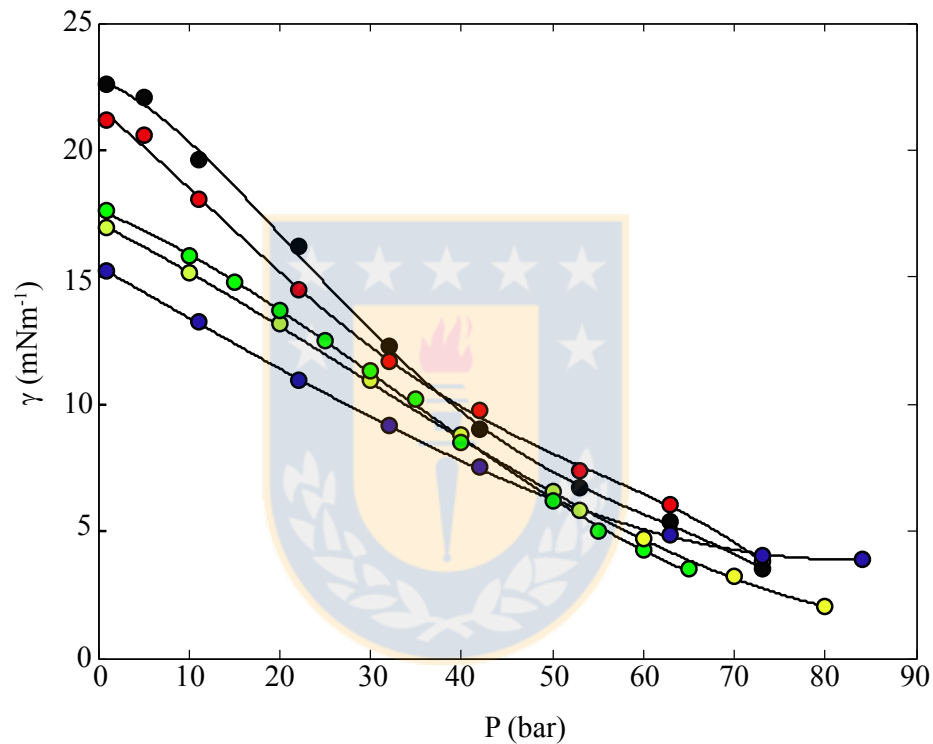


Figura 5.9: Tensión superficial de Mezcla Hidrocarburos con  $\text{CO}_2$  a  $71^\circ\text{C}$ : (●)  $\text{CO}_2$  + Heptano, (●)  $\text{CO}_2$  + [0.75 Heptano + 0.25 Tolueno], (●)  $\text{CO}_2$  + [0.50 Heptano + 0.50 Tolueno], (●)  $\text{CO}_2$  + [0.25 Heptano + 0.75 Tolueno], (●)  $\text{CO}_2$  + Tolueno

Utilizando estos datos anteriores es posible notar que a mayores presiones, cercana a 40 bar, se efectúa un cruce de curvas dando a conocer que la razón con que la tensión superficial disminuye con mayor rapidez. La mezcla 1 y 2, las que tienen 25 % y 50 % de Tolueno y la Mezcla 3 y CO<sub>2</sub>+Tolueno son las curvas que experimentan este comportamiento. Diferente es el escenario a bajas presiones donde la tensión superficial es mayor si el peso molecular de la mezcla es mayor (mayor proporción de Tolueno). Al ver la figura 5.3 se puede observar que a pesar de ajustar un polinomio de grado tres en las tres primeras mezclas, la primera mezcla, heptano con dióxido de carbono, posee una forma de curva distinta y es consecuencia de que las derivadas en cada punto aumentan directamente proporcional con la presión a diferencia del escenario con las demás mezclas.

La forma que proporciona el tolueno a la curva de la tensión superficial de la mezcla se puede dar a conocer también y con mayor claridad numérica en la siguiente tabla.

Tabla 5.5: Tensión Superficial de mezclas a una misma presión a 71°C

P(bar)	CO <sub>2</sub> +Heptano	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	CO <sub>2</sub> +Tolueno
1	15.24	16.97	17.50	21.41	22.65
10	13.42	15.22	15.92	18.54	20.37
20	11.42	13.09	13.72	15.24	16.71
30	9.51	10.86	11.25	12.29	12.93
40	7.78	8.65	8.71	9.91	9.73
50	6.28	6.56	6.31	8.08	7.36
60	5.09	4.69	4.25	6.49	5.68

De acuerdo a la ecuación 4.2 se calculó la incertidumbre standard combinada a temperatura constante. Se calculó la incertidumbre para la densidad considerando la pureza del reactivo (99 %)  $u_r(\rho)=0.01\%$ . Con  $u(P)=0.00001$  bar, se determinó que es muy pequeña:  $u_c < 1\%$  y con un 95 % de confianza (con  $k=2$ ) que la incertidumbre combinada  $U_c < 1\%$ . Y utilizando la ecuación 4.3, tomando en consideración que la incertidumbre de la diferencia de densidad,  $u(\Delta\rho)=0.005\text{kgm}^{-3}$ , y de la tensión superficial es,  $u(\gamma)=0.01\text{mNm}^{-1}$  la incertidumbre relativa,  $u_r$ , es menor a 1 %.

Para completar el análisis de los gráficos de densidades de mezcla versus las de los componentes puros, se calcula y grafica la tensión que habría tenido cada mezcla en caso de haber ocupado los componentes puros. Para ello se utiliza la ecuación 3.16 que se reduce a,

$$\gamma = C(\rho_L - \rho_V) \quad (5.2)$$

donde  $C$  es una constante que incluye la aceleración de gravedad,  $g$ , y el diámetro ecuatorial de la gota  $d_e$ . Como muestra el grafico 5.3 no es posible apreciar una diferencia significativas al momento de usar densidades de mezcla y densidades de los componentes puros. A pesar de que no influyen en la tensión en este caso, sí lo pueden hacer a presiones mayores y cercanas al punto crítico debido a la proporcionalidad que tiene la tensión con la diferencia de densidad.

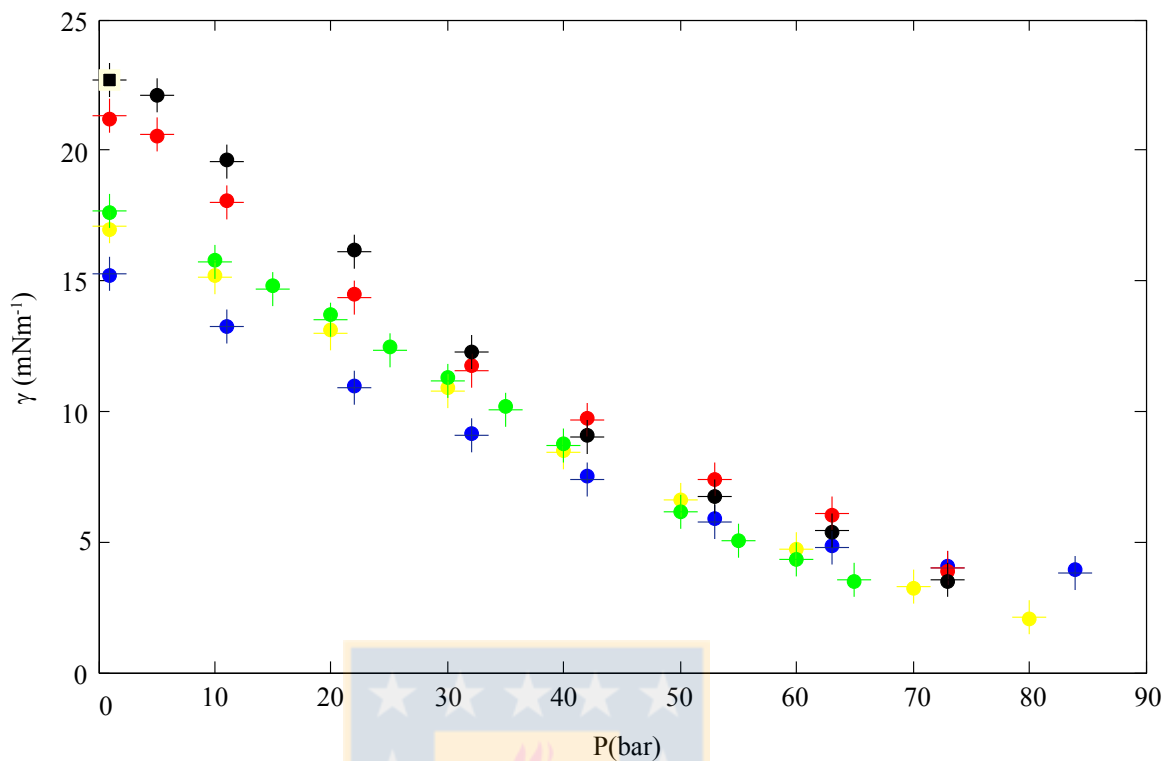


Figura 5.10: Tensiones Superficiales calculadas con densidades de mezcla ● y con densidades de componentes puros de la mezcla +. CO<sub>2</sub>+Heptano (●)(+), Mezcla1 (●)(+), Mezcla2 (●)(+), Mezcla3 (●)(+), CO<sub>2</sub>+Tolueno (●)(+) a 71°C.

Una propiedad que es posible calcular a partir del gráfico de tensión superficial con presión es la adsorción, pero sólo para los casos de mezclas binarias, es decir para CO<sub>2</sub> con tolueno y CO<sub>2</sub> con heptano. Para determinar la pendiente de la tensión con la presión se ajustó la tensión a una curva de segundo grado,

$$\gamma = a_0 + a_1P + a_2P^2 \quad (5.3)$$

donde  $a_0, a_1$  y  $a_2$  son coeficientes de polinomios que fueron ajustados con el método de mínimos cuadrados obteniendo un coeficiente de determinación de 0.99. En el gráfico Y se muestra la adsorción de ambas mezclas binarias calculada a través de la ecuación 3.24 como función de la presión. Son positivas en todo el rango de presión dando a conocer que el gas siempre se está adsorbiendo en la superficie del líquido. En el caso de la isoterma de ambas mezclas, la adsorción  $\Gamma_{12}$  llega a un máximo y después decrece, a 50 bar para el heptano y a 60 bar para el tolueno, mostrando que probablemente el dióxido de carbono llega a la saturación en la interfase de los hidrocarburos. Finalmente es posible observar que la adsorción del CO<sub>2</sub> en el tolueno es mayor en un 100 % que en el heptano.

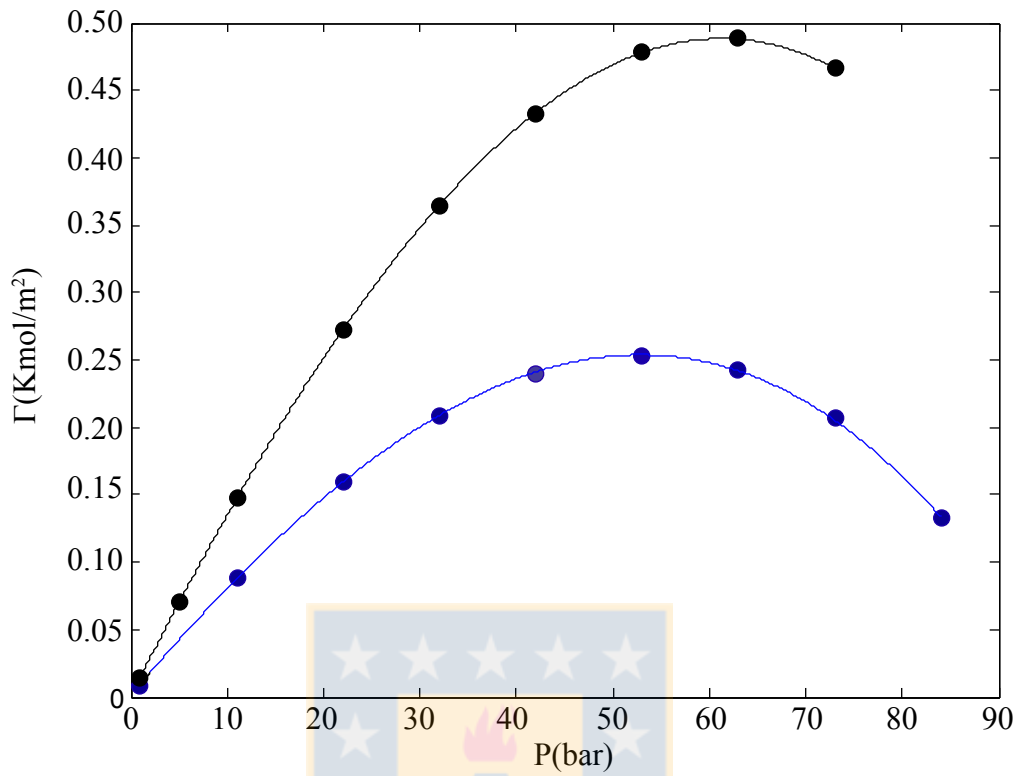


Figura 5.11: Isotermas de Adsorción de Gibbs para las mezclas binarias a 71°C: (●)  $\text{CO}_2$ +Tolueno, (●)  $\text{CO}_2$ +Heptano

Utilizando la ecuación 3.17 se calculo el número de Worthington para verificar la precisión y validez de los datos experimentales. Se obtuvo un número de  $Wo < 0.5$  (utilizando valores de gota cercano a los  $10\text{mm}^3$  y un tamaño de aguja de 1.4mm) por lo que se puede asegurar que los datos experimentales de tensión son certeros.



# Capítulo 6

## Conclusiones

Se midió las tensiones superficiales de las mezclas Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), Tolueno y Heptano a  $71^\circ\text{C}$  y a distintas composiciones iniciales y presiones. Esta propiedad se llevó a cabo mediante el método de Pendant Drop y análisis de imagen con una desviación de  $0.01\text{mNm}^{-1}$ .

Para ello se requirió de la previa medición de densidades de fases a las condiciones que se midieron las tensiones superficiales. Esto se logró a través de un densímetro Anton Paar DMA HP y DMA 5000 con una incertidumbre de  $u(\Delta\rho)=0.005\text{kgm}^{-3}$ . A los datos experimentales se le ajustó un polinomio de segundo grado para las densidades de vapor con un  $\text{SSE}<1$  y un polinomio de tercer grado para las densidades de líquido con un  $\text{SSE}<15$ , ambos polinomios con un  $R^2 >0.9981$ .

Las densidades experimentales de fase líquido y vapor aumentan con el aumento de presión, mientras que la tensión superficial disminuye con el incremento de ésta.

Los datos experimentales de tensiones superficial de las mezclas resultaron tener una incertidumbre relativa y una incertidumbre combinada expandida (con un 95% de confianza) menor a 1%. Al graficarlos es notoria la forma de la curva que toma el polinomio al momento de agregar tolueno al heptano. En el caso del heptano las derivadas evaluadas en cada punto aumentan a medida que se aumenta la presión mientras que el escenario para las demás mezclas no es así.

A bajas presiones se tiene que al aumentar la proporción de tolueno en la mezcla, la tensión es mayor a una presión determinada. Pero sobre los 40 bar es posible notar un cruce de curvas entre la mezcla 1 con 2 y la mezcla 3 con Tolueno+ $\text{CO}_2$ , es decir que la rapidez con que la tensión superficial disminuye con la presión cambia. Por lo tanto la velocidad con que la tensión superficial disminuye con la presión, aumenta al pasar los 40bar aproximadamente y aumenta levemente entre una mezcla y otra si ésta contiene mayor cantidad de tolueno.

Un aspecto importante a recalcar es la medición de la tensión superficial con las densidades de los componentes puros versus las densidades de mezclas. Se concluyó que una buena medición de tensión superficial mediante el método de pendant drop recae fuertemente en la diferencia de las densidades de mezclas y en especial en las mezclas del trabajo se puede utilizar las densidades de los componentes puros si se desea medir la tensión desde presión atmosférica, hasta la tensión de  $2\text{mNm}^{-1}$ . En caso contrario se requeriría de la

medición de las densidades de fases de la mezcla.

Fue posible calcular mediante el modelo de Guggenheim la adsorción a 71°C de las mezclas binarias heptano+CO<sub>2</sub> y tolueno+CO<sub>2</sub> a partir del gráfico de tensión con presión y datos experimentales del NIST de volumen molar de los componentes líquidos puros. Se demostró que la adsorción de CO<sub>2</sub> en tolueno es mayor que la adsorción en heptano y que en la interfase se saturan de CO<sub>2</sub> a 60 y 50 bar respectivamente. Los valores positivos de la adsorción muestran que el dióxido de carbono se adsorbe siempre en la interfase.



# Apéndice A

## Datos Experimentales

En las siguiente tablas se resumen los datos experimentales de tensión superficial y sus respectivas densidades de fases a las condiciones en que se requirieron. Como se estableció en los capitulos anteriores se tiene que la mezcla líquida está compuesta inicialmente por tolueno y heptano en las proporciones volumétricas que se indican (25/75,50/50 y 75/25) respectivamente.

Tabla A.1: Datos experimentales de tensión, densidad de vapor y líquido a 71°C del sistema Heptano+CO<sub>2</sub> a distintas presiones

Presión (bar)	Densidad Vapor (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad Líquido (g/cm <sup>3</sup> )	Tensión Superficial mNm <sup>-1</sup>
1	0.0026	0.6395	15.23
11	0.0177	0.6429	13.27
22	0.0365	0.6467	10.95
32	0.0558	0.6502	9.16
42	0.0770	0.6536	7.50
53	0.1026	0.6571	5.86
63	0.1280	0.6600	4.83
73	0.1554	0.6627	4.07
84	0.1879	0.6651	3.91

Tabla A.2: Datos experimentales de tensión, densidad de vapor y líquido a 71°C del sistema [75 % n-Heptano+25 % Tolueno]+CO<sub>2</sub> a distintas presiones

Presión (bar)	Densidad Vapor (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad Líquido (g/cm <sup>3</sup> )	Tensión Superficial mNm <sup>-1</sup>
1	0.0052	0.6842	16.97
10	0.0148	0.6871	15.18
20	0.0294	0.6899	13.15
30	0.0480	0.6924	10.92
40	0.0707	0.6947	8.50
50	0.0975	0.6971	6.60
60	0.1283	0.6998	4.69
70	0.1632	0.7029	3.20
80	0.2021	0.7067	2.03

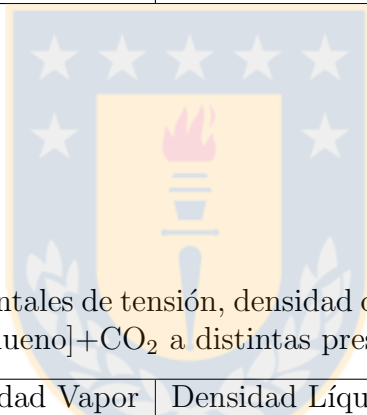


Tabla A.3: Datos experimentales de tensión, densidad de vapor y líquido a 71°C del sistema [50 % n-Heptano+50 % Tolueno]+CO<sub>2</sub> a distintas presiones

Presión (bar)	Densidad Vapor (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad Líquido (g/cm <sup>3</sup> )	Tensión Superficial mNm <sup>-1</sup>
1	0.0046	0.7289	17.59
10	0.0146	0.7327	15.82
15	0.0216	0.7346	14.78
20	0.0296	0.7362	13.68
25	0.0386	0.7378	12.49
30	0.0486	0.7392	11.32
35	0.0596	0.7405	10.18
40	0.0716	0.7417	8.78
50	0.0987	0.7441	6.18
55	0.1137	0.7452	5.03
60	0.1297	0.7464	4.30
65	0.1467	0.7475	3.51

Tabla A.4: Datos experimentales de tensión, densidad de vapor y líquido a 71°C del sistema [25 % n-Heptano+75 % Tolueno]+CO<sub>2</sub> a distintas presiones

Presión (bar)	Densidad Vapor (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad Líquido (g/cm <sup>3</sup> )	Tensión Superficial mNm <sup>-1</sup>
1	0.0068	0.7737	21.20
5	0.0096	0.7748	20.56
11	0.0151	0.7761	18.08
22	0.0298	0.7783	14.50
32	0.0482	0.7798	11.72
42	0.0715	0.7812	9.76
53	0.1027	0.7825	7.41
63	0.1361	0.7837	6.02
73	0.1744	0.7849	3.85

Tabla A.5: Datos experimentales de tensión, densidad de vapor y líquido a 71°C del sistema Tolueno+CO<sub>2</sub> a distintas presiones

Presión (bar)	Densidad Vapor (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad Líquido (g/cm <sup>3</sup> )	Tensión Superficial mNm <sup>-1</sup>
1	0.0061	0.8191	22.60
5	0.0094	0.8198	22.10
11	0.0161	0.8207	19.60
22	0.0346	0.8224	16.20
32	0.0541	0.8238	12.30
42	0.0763	0.8252	9.05
53	0.1038	0.8267	6.71
63	0.1315	0.8281	5.40
73	0.1619	0.8294	3.49

# Bibliografía

- [1] E.Mahdavi, F.S.Zebarjad, V.Taghikhani, and S.Ayatollahi. Effects of paraffinic group on interfacial tension behavior of co<sub>2</sub>–asphaltenic crude oil systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(8):2563–2569, 2014.
- [2] Jack JC.Hsu, N.Nagarajan, and R.L.Robinson Jr. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide+ hydrocarbon systems. 1. carbon dioxide+ n-butane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 30(4):485–491, 1985.
- [3] N.Nagarajan and R.L.Robinson Jr. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide+ hydrocarbon systems. 2. carbon dioxide+ n-decane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 31(2):168–171, 1986.
- [4] N.Nagarajan and R.L.Robinson Jr. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide+ hydrocarbon systems. 3. co<sub>2</sub>+ cyclohexane. 4. co<sub>2</sub>+ benzene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 32(3):369–371, 1987.
- [5] K.A.M.Gasem, K.B.Dickson, P.B.Dulcamara, N.Nagarajan, and R.L.Robinson Jr. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide+ hydrocarbon systems. 5. carbon dioxide+ n-tetradecane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 34(2):191–195, 1989.
- [6] N.Nagarajan, K.A.M.Gasem, and R.L.Robinson Jr. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide+ hydrocarbon systems. 6. carbon dioxide+ n-butane+ n-decane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 35(3):228–231, 1990.
- [7] R.D.Shaver, R.L.Robinson, and K.A.M.Gasem. An automated apparatus for equilibrium phase compositions, densities, and interfacial tensions: data for carbon dioxide+ decane. *Fluid phase equilibria*, 179(1):43–66, 2001.
- [8] D.Yang, P.Tontiwachwuthikul, and Y.Gu. Interfacial tensions of the crude oil+ reservoir brine+ co<sub>2</sub> systems at pressures up to 31 mpa and temperatures of 27 c and 58 c. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(4):1242–1249, 2005.
- [9] M.Nobakht, S.Moghadam, and Y.Gu. Mutual interactions between crude oil and co<sub>2</sub> under different pressures. *Fluid phase equilibria*, 265(1):94–103, 2008.

- [10] J Drelich, Ch Fang, and CL White. Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems. *Encyclopedia of surface and colloid science*, 3:3158–3163, 2002.
- [11] A.M.Worthington. On pendent drops. *Proceedings of the Royal Society of London*, 32(212-215):362–377, 1881.
- [12] A.M.Worthington. Iv. note on a point in the theory of pendent drops. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 19(116):46–48, 1885.
- [13] Allan Ferguson. Xxxviii. photographic measurements of pendent drops. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 23(135):417–430, 1912.
- [14] F.Bashforth and J.C.Adams. *An attempt to test the theories of capillary action: by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid*. University Press, 1883.
- [15] B.Song and J.Springer. Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing: 1. theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 184(1):64–76, 1996.
- [16] B.Song and J.Springer. Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing: 2. experimental. *Journal of colloid and interface science*, 184(1):77–91, 1996.
- [17] AC Merrington and EG Richardson. The break-up of liquid jets. *Proceedings of the Physical Society*, 59(1):1, 1947.
- [18] J.M.Andreas, E.A.Hauser, and W.B.Tucker. Boundary tension by pendant drops1. *The Journal of Physical Chemistry*, 42(8):1001–1019, 1938.
- [19] A.Kalantarian, S.M.I.Saad, and A.W.Neumann. Accuracy of surface tension measurement from drop shapes: the role of image analysis. *Advances in colloid and interface science*, 199:15–22, 2013.
- [20] M.Hoorfar and A.W.Neumann. Recent progress in axisymmetric drop shape analysis (adsa). *Advances in colloid and interface science*, 121(1):25–49, 2006.
- [21] J.D.Berry, M.J.Neeson, R.R.Dagastine, D.Y.C.Chan, and R.F.Tabor. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015.
- [22] W.D.Harkins and F.E.Brown. The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: The surface tension of water and benzene by the capillary height method. *Journal of the American Chemical Society*, 41(4):499–524, 1919.

- [23] W.L.Masterton, J.Bianchi, and E.J.Slowinski Jr. Surface tension and adsorption in gas—liquid systems at moderate pressures1. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(3):615–618, 1963.
- [24] E.A.Guggenheim and N.K.Adam. The thermodynamics of adsorption at the surface of solutions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, pages 218–236, 1933.
- [25] R.D.Chirico, M.Frenkel, J.W.Magee, V.Diky, C.D.Muzny, A.F.Kazakov, K.Kroenlein, I.Abdulagatov, G.R.Hardin, W.E.Acree Jr, et al. Improvement of quality in publication of experimental thermophysical property data: Challenges, assessment tools, global implementation, and online support. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(10):2699–2716, 2013.
- [26] M.A.Alvarez Valenzuela, J.A.Díaz Garcia, and J.L. Pérez Díaz. Análisis de la sensibilidad a las vibraciones del método de medición de tensión superficial mediante gota suspendida. *Revista mexicana de física*, 56(4):334–338, 2010.

