

Solubilidades de gases en líquidos: nuevo equipo para sistemas CO₂ + lubricante

Olivia Fandiño, Enriqueta R. López, Luis Lugo, Josefa Fernández

*Laboratorio de Propiedades Termofísicas, Departamento de Física Aplicada,
Facultad de Física, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de
Compostela*

e-mail de contacto: ollifis@usc.es

Resumen

En este trabajo se han analizado diferentes métodos experimentales utilizados en la bibliografía para la investigación del equilibrio de fases a alta presión y se presenta un nuevo equipo isocórico que ha sido implementado en nuestro laboratorio para la determinación de la solubilidad de gases en líquidos, similar al empleado por Wahlström y Vamling [1,2]. Además, se ha determinado la solubilidad de CO₂ en dos ésteres de pentaeritritol (PEs), tetrapentanoato de pentaeritritol, PEC5, y tetra-2-etilhexanoato de pentaeritritol, PEBE8, en el rango de (283-333) K y hasta 7 MPa. Nuestros resultados han sido comparados con los obtenidos por Bobbo et al. [3,4] para los isómeros de estos lubricantes, tetra-2-metilbutanoato de pentaeritritol, PEBM5 y tetraoctanoato de pentaeritritol, PEC8. Se ha observado como la solubilidad del CO₂ expresada en porcentaje en peso del refrigerante disminuye con el tamaño de la molécula del éster de pentaeritritol, mientras que el efecto de la ramificación de las moléculas es muy débil.

1. Introducción

La reducción de las emisiones de gases fluorados es una de las tareas que debe realizar la comunidad internacional para luchar contra el cambio climático, que abarca más sectores socioeconómicos. En los últimos años el uso y el estudio de CO₂ en refrigeración se está incrementando notablemente, por ser el único refrigerante no tóxico, económico y de mínimo impacto ambiental que no es inflamable. Para la utilización de este refrigerante uno de los principales problemas es la identificación y desarrollo de lubricantes compatibles, adecuados para los compresores y que conduzcan a ciclos eficaces. Además estos lubricantes deben ser biodegradables y de baja toxicidad. Entre las diferentes familias de nuevos lubricantes (PAG, POE, AB, etc.) que se están estudiando para su uso con CO₂, en este trabajo se han elegido los poliolésteres (POEs),

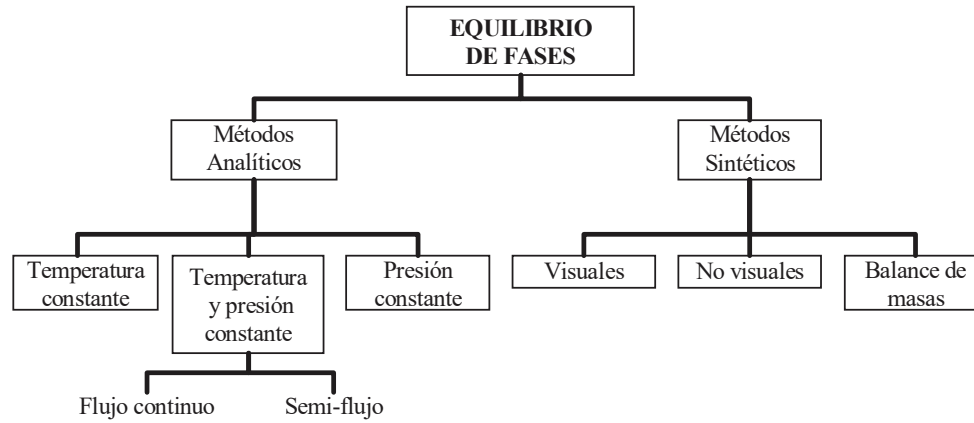


Figura 1: Esquema de técnicas de equilibrio de fases a alta presión [5-7].

debido a sus buenas propiedades lubricantes. Para evaluar la idoneidad de estos lubricantes es necesario el estudio de diversas propiedades termofísicas de sus mezclas con CO_2 , así como su comportamiento de fases y especialmente la solubilidad, que resulta de fundamental importancia ya que permite determinar la composición del aceite en el compresor y por lo tanto sus propiedades lubricantes, así como la composición y propiedades del refrigerante real. En este trabajo se presentan las solubilidades de CO_2 en tetrapentanoato de pentaeritritol, PEC5, y en tetra-2-etilhexanoato de pentaeritritol, PEBE8, en el rango de temperaturas 283-333 K y presiones hasta 7 MPa.

2. Métodos de medida de equilibrio de fases

Para la medida del equilibrio de fases a alta presión y de las solubilidades de gases en líquidos se han ido desarrollando numerosos métodos experimentales, que se esquematizan en la Fig. 1. La solubilidad de gases en líquidos es un caso particular del equilibrio de fases donde uno de los componentes (el gas) está cerca o por encima de su temperatura crítica, mientras que el otro componente se encuentra a temperaturas muy inferiores a su temperatura de ebullición. Las técnicas de equilibrio de fases que se analizan brevemente en esta sección corresponden al Equilibrio Líquido-Vapor (ELV), Equilibrio Líquido-Líquido (ELL) y Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor (ELLV). Dependiendo de cómo se determine la composición, estos métodos se pueden clasificar en dos tipos [5-7]: métodos analíticos o de muestreo directo y métodos sintéticos o indirectos.

2.1. Métodos analíticos

Los métodos analíticos son aquellos que implican la determinación directa de la composición de las fases coexistentes. Esto puede hacerse tomando muestras de cada fase y analizándolas a presión atmosférica fuera de la célula de equilibrio, o a presión empleando métodos físico-químicos de análisis en el interior de la célula de equilibrio. En estos métodos la presión, la temperatura, o ambas, se ajustan para alcanzar un

equilibrio de fases. Pese a la simplicidad de estos métodos, se debe prestar especial atención al muestreo puesto que si se retiran grandes cantidades de muestra de la célula se produce un considerable descenso de la presión alterando significativamente el equilibrio de fases. Esta caída de presión puede evitarse empleando una célula de volumen variable. Para la toma de muestras pequeñas se utilizan o bien capilares o bien válvulas especiales para muestreo, a menudo acopladas directamente al equipo analítico, como por ejemplo a un cromatógrafo de gases. Otro método sencillo que reduce la caída de presión durante el muestreo es la utilización de una segunda célula.

Dependiendo de como se alcance el equilibrio, los métodos analíticos se clasifican en: métodos a temperatura constante, métodos a presión y temperatura constante y métodos a presión constante.

2.1.1. *Métodos a temperatura constante*

En estos métodos la célula de equilibrio se carga con los fluidos de interés, manteniéndose la muestra a temperatura constante. El equilibrio se puede favorecer mediante la agitación de la muestra, recirculando una o más fases o por oscilación de la célula. Los métodos que emplean agitadores u osciladores para alcanzar rápidamente el equilibrio, se denominan métodos analíticos-estáticos, y en ellos la muestra permanece en la célula de equilibrio durante el experimento. Estos métodos para la medida del equilibrio líquido-vapor los emplean, entre otros, Silva-Oliver y Galicia-Luna [8] e Hiaki et al. [9].

Una vez estabilizada la presión, esta puede reajustarse añadiendo o eliminando muestra, o variando el volumen de la célula de equilibrio. Asegurado el equilibrio, se procede al análisis de la composición de las fases. Cuando solamente se recircula la fase vapor, la muestra se retira colocando en el lazo de recirculación una válvula o un autoclave. Para analizar la fase líquida normalmente se toman muestras a través de capilares. La recirculación de ambas fases, líquida y vapor, tiene la ventaja que es posible el muestreo de ambas fases sin el uso de capilares. Además, la densidad de la fase que está recirculando se puede determinar fácilmente instalando un densímetro en el lazo de recirculación. En el caso de medidas de solubilidad de gases en líquidos a veces sólo se recircula la fase líquida.

2.1.2. *Métodos a temperatura y presión constante*

En estos métodos, también llamados métodos dinámicos, se bombea continuamente en la célula de equilibrio termostatzada uno o más flujos de fluidos. Durante el experimento, la presión se mantiene constante controlando el flujo, normalmente de la fase vapor.

• **Métodos de flujo continuo:** Un diseño típico de un método de flujo continuo es el utilizado por Stevens et al. [10] (Delft University of Technology, Netherlands). Los componentes se introducen en un mezclador estático, usando para ello bombas de alta presión, y seguidamente la mezcla se separa en fase líquida y vapor en una célula del equilibrio. El nivel de la interfase en la célula de equilibrio se puede ajustar con una válvula de expansión de la fase inferior. Este nivel normalmente se determina de forma visual. Se toman muestras de ambas fases continuamente, se despresurizan

y almacenan, analizándose normalmente después del experimento. Los métodos de flujo-continuo tienen la ventaja de que el muestreo de las fases no altera el equilibrio. Los métodos de flujo continuo sólo se pueden utilizar para sistemas donde el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de fases es relativamente corto.

• **Métodos de semi-flujo:** En los métodos de semi-flujo, sólo circula una fase mientras la otra permanece en la célula de equilibrio. Para medidas de ELV, una corriente de gas circula desde un cilindro a alta presión a través de dos células en serie que contienen líquido. La primera célula sirve como presaturador y la segunda es la célula de equilibrio. Antes de que se produzca el equilibrio, se reduce la presión del flujo de la fase vapor y este se dirige a una trampa donde se almacena el líquido condensado. La cantidad de gas que sale de la trampa se puede determinar volumétricamente con un medidor de gas húmedo. Las muestras de la fase líquida se retiran, despresurizan y analizan.

Estos métodos también se emplean para medir la solubilidad de gases en líquido, pero en este caso no hay necesidad de determinar la composición de la fase vapor. Frecuentemente también se emplean para determinar la solubilidad de sustancias de bajo punto de ebullición (líquidos o sólidos) en gases supercríticos [11], analizándose la composición de la fase vapor, pero no la fase condensada.

2.1.3. Métodos a presión constante

Se realizan medidas directas de presión, temperatura y fracción molar de la fase líquida (pTx), seguidas de un análisis termodinámico para determinar la composición en la fase vapor para obtener los datos ($pTxy$). Un modo rápido y simple para obtener datos pTx es utilizar un ebulómetro. Una mezcla de composición conocida se calienta a una presión controlada hasta la vaporización. La composición de las fases líquida y vapor varía con el tiempo hasta alcanzar un estado estacionario que apenas difiere del verdadero equilibrio. Un análisis termodinámico proporciona las composiciones de las fases. Normalmente los ebulómetros se emplean para medidas a baja presión [7]. Esta técnica viene empleándose en la Universidad de Nihon (Japón) desde principios de los noventa. En la actualidad ha sido modificada por Tochigi et al. [12].

2.2. Métodos sintéticos

En los métodos sintéticos, cantidades conocidas de dos componentes se depositan en la célula de equilibrio, ajustándose los valores de presión y temperatura hasta que la mezcla sea homogénea. Entonces se varía lentamente la presión o la temperatura hasta que se observe la aparición de una nueva fase, bien visualmente o por cambios en las características físicas. Cada experimento proporciona un punto pTx de la superficie de coexistencia. Una ventaja importante de los métodos sintéticos es que no precisan realizar muestreos.

Los métodos sintéticos pueden utilizarse también en casos donde los métodos analíticos fallan, como cuando las fases que coexisten tienen densidad similar, por ejemplo en la región crítica y en sistemas barotrópicos [13]. El procedimiento experimental es sencillo pero no siempre rápido. Además, para sistemas multicomponentes, los estudios con métodos sintéticos proporcionan menos información que aquellos con

métodos analíticos, porque las líneas de equilibrio no pueden determinarse sin experimentos adicionales, por ejemplo medidas del índice de refracción.

2.2.1. *Métodos sintéticos visuales*

La aparición de la turbidez o de una nueva fase se detecta normalmente por observación visual del menisco en una célula parcial o totalmente transparente. El método sintético visual no sólo puede utilizarse para la determinación del equilibrio líquido-vapor sino también para el estudio de comportamientos de fases complejos como pueden ser equilibrios multifásicos o para medidas de solubilidad de gases en disoluciones electrolíticas [14]. Tienen el inconveniente de que la observación visual de la formación de una nueva fase es difícil para sistemas donde las fases que coexisten tienen el mismo índice de refracción.

2.2.2. *Métodos sintéticos no visuales*

Como alternativa a la observación visual, para detectar la transición de fase se pueden monitorizar otras propiedades físicas. Así, con una célula de volumen variable que permita medir con precisión el volumen total, se puede detectar la aparición de una nueva fase a partir del cambio abrupto de la pendiente de la curva presión-volumen. De este modo se puede determinar la nueva fase de forma más eficaz que con la observación visual. Otra forma de detectar las transiciones de fase es con técnicas de microondas.

2.2.3. *Métodos sintéticos que utilizan balances de materia*

Para sistemas con dos grados de libertad, las composiciones están fijadas para T y p dadas. Estas técnicas son empleadas, entre otros, por Chen et al. [15] (Universidad de Tsinghua, China) y Giuliani et al. [16] (Universidad de Ancona, Italia).

Dentro de este tipo de métodos está muy extendido el denominado método de caída de presión, en el cual la composición se puede determinar por un balance de materia, conocida la caída de presión debida a la absorción del gas. Este método se utiliza a altas presiones especialmente para determinar la solubilidad de sustancias de bajo punto de ebullición en compuestos poco volátiles. La técnica empleada en este trabajo para la determinación de solubilidades de gases en líquidos está basada en este método, y se describe en detalle en la siguiente sección.

Aunque la clasificación anterior engloba la mayor parte de los métodos utilizados para la determinación experimental del equilibrio de fases [6,7], hay métodos que no se corresponden exactamente con ninguno de los anteriores apartados.

3. **Técnica experimental**

A continuación presentamos una técnica sintética de tipo isocórico con balance de masas, que ha sido implementada en nuestro laboratorio similar a la diseñada por Wahlström y Vamling [1,2]. Esta técnica, diseñada inicialmente en nuestro laboratorio en 2001 [17,18], ha sido modificada recientemente [19] y permite determinar la solubilidad de gases en líquidos entre 283.15 K y 333.15 K y hasta 7 MPa.

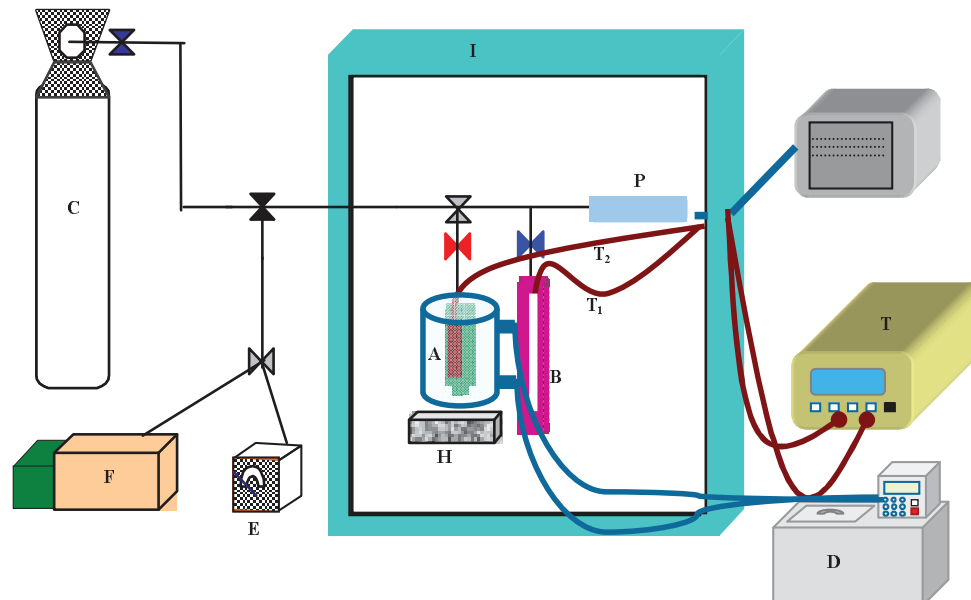


Figura 2: Esquema del sistema de medida. I, cámara de ensayos térmicos; A, célula de equilibrio; B, contenedor de gas; C, reserva de refrigerante; D, baño termostático; E, vacuómetro; F, bomba de vacío; P, transductor de presión; T, termómetro digital, T_1 y T_2 sondas Pt-100; H, agitador magnético.

En la Fig. 2 se muestra un esquema del sistema de medida empleado. La célula de equilibrio (A) y la célula de alta presión que contiene el gas (B) se ubican en el interior de una cámara de ensayos térmicos (I) que permite mantener la temperatura estable, con fluctuaciones ≤ 0.3 K. A su vez, la célula de equilibrio (A) se encuentra inmersa en un vaso encamisado por el que circula el fluido del baño termostático PolyScience (D) haciendo posible el control y la estabilización de la temperatura de la célula de equilibrio, con fluctuaciones menores de 0.01 K. La temperatura de las células se mide con sondas de resistencia Pt-100 (T_1 y T_2) con una incertidumbre de 0.02 K. Estas sondas se encuentran en contacto con la pared de las células correspondientes (A y B).

Cada aceite se desgasifica bajo vacío, siguiendo el método de Battino et al. [20], en el interior de la célula de equilibrio (A), determinando la cantidad de lubricante desgasificado por diferencia de masas. A continuación se aísla la célula de equilibrio, se hace el vacío en el sistema gas y finalmente se transfiere el CO_2 . Una vez llenado el “sistema gas” y alcanzado el equilibrio térmico se mide la temperatura y presión iniciales T_{inic} y p_{inic} . Se comunica el sistema gas con la célula de equilibrio, observándose una caída de presión, lo que indica la disolución de CO_2 en el lubricante. Para favorecer el proceso, la mezcla aceite + refrigerante se agita mediante una varilla magnética (H), ya que el aumento de la superficie de contacto entre las fases líquida y vapor favorece la transferencia entre ambas. Una vez alcanzado el estado estacionario se

Tabla 1: Principales contribuciones a la incertidumbre de la fracción molar.

Magnitud	Incertidumbre de la magnitud	Contribución a la incertidumbre de x_{CO_2}
Temperatura	0.02 K	0.0003
Presión	0.0006 MPa	0.0001-0.001
Densidad del lubricante	0.0002 g/cm ³	2×10^{-5}
Ecuación de estado CO ₂	0.04 % en ρ	0.0009
Masa lubricante	0.004 g	2×10^{-5}
Volumen total equipo	0.1 cm ³	0.0001-0.001
Volumen célula de equilibrio	0.2 cm ³	0.0001- 0.002
Incertidumbre Total		0.001-0.006

detiene la agitación y se espera 30 minutos hasta garantizar el estado de equilibrio, midiendo la presión, p , con un transductor digital Heise con una incertidumbre de 6 mbar, y la temperatura en ambas sondas (T_1 y T_2). Por un balance de materia se determina la composición, x , de la fase líquida.

El siguiente paso consiste en la variación de la temperatura de la célula de equilibrio para determinar los valores (p, x) . Así, con cada carga de CO₂ correspondiente a una presión inicial p_{inic} , se realiza una serie de medidas (p, x) barriendo todo el rango de temperatura de interés. Finalizada cada serie de medidas, se procede a la evacuación y limpieza del sistema.

Tanto para el cálculo de la cantidad inicial de CO₂ en el sistema, como para determinar la cantidad de CO₂ disuelto en los ésteres de pentaeritritol es necesario conocer previamente los volúmenes de la célula de equilibrio y el volumen total del “sistema gas”. Estos volúmenes se han determinado a cada temperatura, llenando el sistema con una masa conocida de N₂, midiendo la presión y la temperatura, y evaluando en esas condiciones su densidad a partir de la base de datos REFPROP [21]. El volumen de la célula de equilibrio a 293.15 K es de 23.3 cm³ y el volumen del sistema total es 371.0 cm³ a esa misma temperatura. En la Tabla 1 se presenta la incertidumbre en la medida de los volúmenes junto con las principales contribuciones a la incertidumbre de la fracción molar de la mezcla aceite + refrigerante.

La mayor incertidumbre en la fracción molar la presentan las medidas a presiones bajas y elevadas temperaturas y la menor corresponde a los datos tomados a presiones elevadas y bajas temperaturas.

4. Tratamiento de datos experimentales

El cálculo de la solubilidad del soluto (refrigerante) en el disolvente (aceite) se basa en la conservación de la masa antes y después de la absorción. La solubilidad la expresaremos como fracción molar del refrigerante en la disolución refrigerante/lubricante:

$$x_{\text{gas}} = \frac{n_g}{n_g + n_l}, \quad (1)$$

siendo n_l el número de moles de disolvente y n_g el de moles de gas absorbido. Los subíndices g y l hacen referencia a gas (refrigerante) y líquido (aceite), respectivamente. El significado de los superíndices que se van a utilizar es: 0 = antes de la absorción; 1 = después de la absorción

El número de moles de disolvente, n_l , se determina conocida la masa de líquido y su masa molecular, M_w , como:

$$n_l = \frac{m_l}{M_w}. \quad (2)$$

El número inicial de moles de gas viene dado por:

$$n_g^0 = \frac{V_{\text{sist.gas}}(T_{\text{inic}})}{v_g^v(T_{\text{inic}}, p_{\text{inic}})}, \quad (3)$$

donde $V_{\text{sist.gas}}(T_{\text{inic}})$ es el volumen total del sistema sin tener en cuenta la célula de equilibrio, y $v_g^v(T_{\text{inic}}, p_{\text{inic}})$ es el volumen molar del CO_2 en fase vapor, que se calcula utilizando la base de datos REFPROP 7.0, para las condiciones iniciales $(T_{\text{inic}}, p_{\text{inic}})$.

El número de moles de gas que queda en la línea una vez alcanzado el equilibrio es:

$$n_g^1 = \frac{V_{\text{sist.gas}}(T_{\text{eq,sist.gas}})}{v_g^v(T_{\text{eq,sist.gas}})} + \left[\frac{V_{\text{cel}}(T_{\text{eq,liq}}) - V_{\text{liq}}(T_{\text{eq,liq}})}{v_g^v(T_{\text{eq,liq}}, p)} - \frac{V_{\text{gas.abs}}(T_{\text{eq,liq}})}{v_g^v(T_{\text{eq,liq}}, p)} \right], \quad (4)$$

donde:

V_{liq}	es el volumen que ocupa el líquido, introducido en la célula de equilibrio, en las condiciones de equilibrio, que se determina a partir de la masa y la densidad.
V_{cel}	es el volumen de la célula de equilibrio. Tanto V_{cel} como $V_{\text{sist.gas}}$ son magnitudes conocidas puesto que han sido determinadas previamente.
$T_{\text{eq,sist.gas}}$	es la temperatura de equilibrio en el sistema gas.
$T_{\text{eq,liq}}$	es la temperatura de equilibrio en la célula de equilibrio.
p	es la presión en el equilibrio.
$V_{\text{gas.abs}}$	es el volumen de CO_2 absorbido en el disolvente, que se calcula como el volumen molar parcial en fase líquida a dilución infinita [22].

El número de moles de gas absorbido en el disolvente líquido se puede determinar, entonces, como:

$$n_g = n_g^0 - n_g^1 \quad (5)$$

Así pues, sustituyendo (4) en (3) y despejando resulta:

$$n_g = \frac{\frac{V_{\text{sist.gas}}(T_{\text{inic}})}{v_g^v(T_{\text{inic}}, p_{\text{inic}})} - \frac{V_{\text{sist.gas}}(T_{\text{eq,sist.gas}})}{v_g^v(T_{\text{eq,sist.gas}}, p)} - \frac{V_{\text{cel}}(T_{\text{eq,liq}}) - V_{\text{liq}}(T_{\text{eq,liq}})}{v_g^v(T_{\text{eq,liq}}, p)}}{1 - \frac{v_{\text{gas.abs}}(T_{\text{eq,liq}})}{v_g^v(T_{\text{eq,liq}}, p)}}. \quad (6)$$

Conocidos el número de moles de disolvente, n_l , (Ec. 2) y el de gas absorbido, n_g , en la disolución, se puede determinar la composición de la misma mediante la Ec. (1).

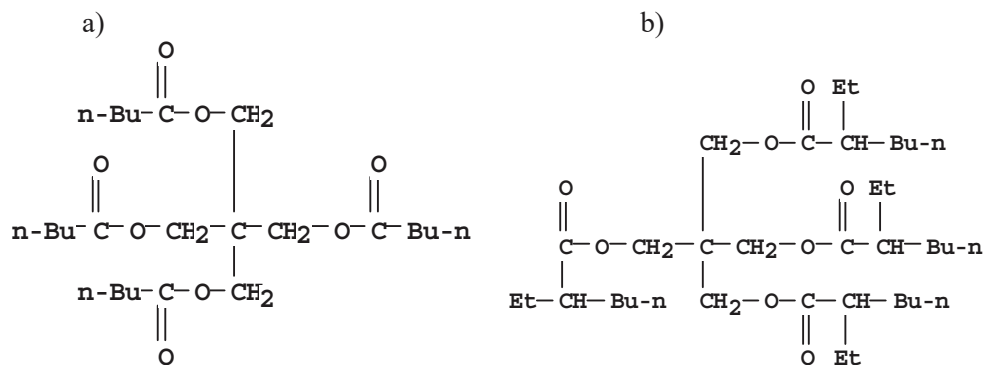


Figura 3: Estructura química de los lubricantes tipo POE: a) PEC5 y b) PEBE8.

5. Verificación de la técnica experimental

5.1. Productos

El dióxido de carbono (CO_2), con una pureza de 99.998 %, fue suministrado por Air Liquide. En las medidas se han utilizado dos lubricantes tipo POE: un éster de pentaeritritol de cadena lineal, tetrapentanoato de pentaeritritol (PEC5, CAS 15834-04-5, $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_8$), que ha sido suministrado por Hatco con una pureza de 99 %, y otro de cadena ramificada, tetra-2-etilhexanoato de pentaeritritol (PEBE8, CAS 7299-99-2, $\text{C}_{37}\text{H}_{68}\text{O}_8$), proporcionado por Nikkol Chemical con una pureza del 99 %. En la Fig. 3 se muestra la estructura química de los dos ésteres utilizados. Se ha empleado también 1-butanol (CAS 71-36-3, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) suministrado por Aldrich con una pureza de 99.8 %. El agua empleada fue purificada mediante el sistema Milli-Q Plus. La resistividad del agua a 298.15 K es de 18.2 $\text{M}\Omega$ cm.

La densidad de estos aceites ha sido medida en nuestro laboratorio en el rango

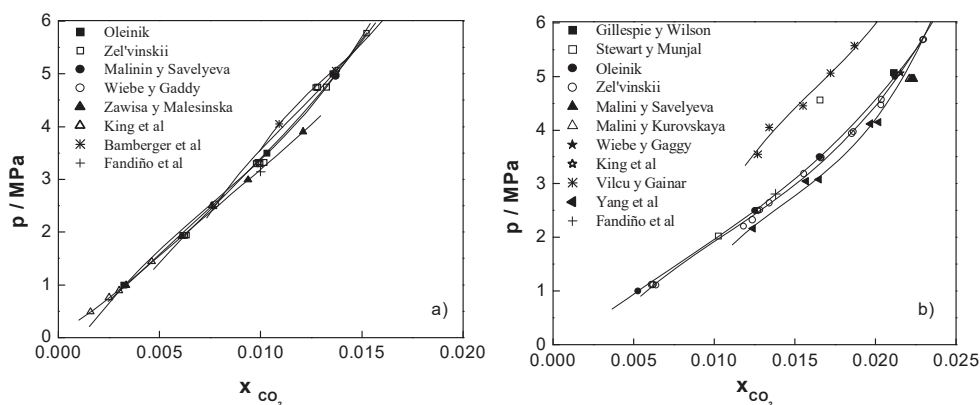


Figura 4: Solubilidad de CO_2 en agua. a) 323.15 K y b) 298.15 K.

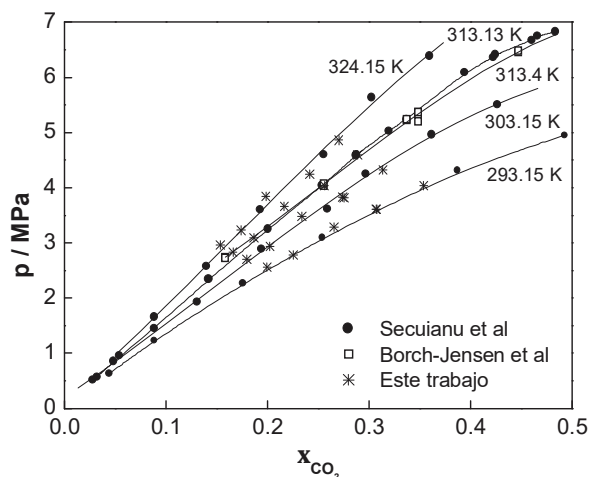


Figura 5: Solubilidad de CO_2 en 1-butanol.

de 278.15 K a 353.15 K y hasta 45 MPa [23,24]. Para determinar la densidad del agua se ha utilizado la ecuación de estado de Wagner y Pruss [25] y para la del 1-butanol la correlación proporcionada por Cibulka y Ziková [26] y Cibulka [27].

Para comprobar tanto la validez de la calibración como la reproducibilidad de la técnica se ha medido la solubilidad de un sistema ampliamente estudiado en la literatura como es el CO_2 + agua [28] y otro de mayor solubilidad: CO_2 + 1-butanol [29,30].

En la Fig. 4 a) y b) se muestra los resultados obtenidos para el sistema CO_2 + agua para dos temperaturas diferentes. De la comparación de los resultados con los obtenidos de la correlación propuesta por Diamond y Akinfiev [28] se obtiene una desviación media de 0.0005 (4%) en la fracción molar y una desviación máxima, a 288.27 K y 2.675 MPa, de 0.0016 (8%). Esto nos indica que la desviación de todos los valores experimentales está dentro de la incertidumbre experimental de nuestra técnica.

Para verificar la reproducibilidad de la técnica para unas fracciones molares más elevadas se eligió el sistema CO_2 + 1-butanol. La elección de este nuevo sistema ha sido complicada, ya que apenas existen en la literatura sistemas en los que intervenga el CO_2 , cuya solubilidad sea elevada y además medidos por varios autores en un amplio rango (para nuestra técnica) de p y T . Así pues, aunque hay varios autores que han determinado la solubilidad de este sistema (CO_2 + 1-butanol), solamente Borch-Jensen et al. [29] y Secuianu et al. [30] determinan la composición de la fase líquida a presiones inferiores a 5 MPa y por debajo de 333.15 K. Dado que las condiciones pTx medidas para este trabajo no son las mismas que las utilizadas en la bibliografía, se ha intentado realizar una correlación con los datos hallados en la bibliografía. La discrepancia entre los datos de los distintos autores hace que esta correlación presente una desviación estándar elevada. A la vista de la Fig. 5 se puede decir, que en general, nuestros valores son coherentes con los publicados hasta el momento, presentando la mayor desviación con la literatura, los valores de solubilidad a 293 K, a las presiones más elevadas. Además, nuestros datos de fracción molar presentan un buen comportamiento con la presión y la temperatura.

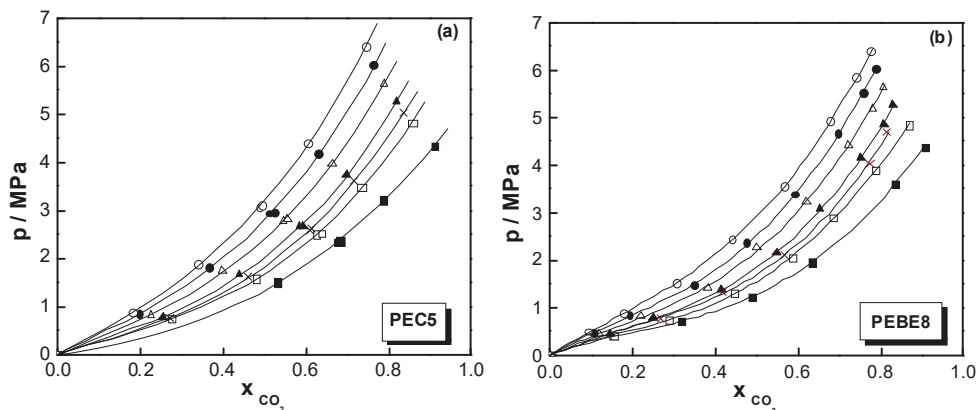


Figura 6: Solubilidad de CO_2 en a) PEC5 y b) PEBE8 a diferentes temperaturas: ■, 283.15 K; □, 293.15 K; ×, 298.15 K; ▲, 303.15 K; △, 313.15 K; ●, 323.15 K; ○, 333.15 K.

6. Resultados y discusión

Se ha medido además la solubilidad del CO_2 en PEC5 y en PEBE8 en el intervalo de temperatura de 283.15 K a 333.15 K y hasta 7.0 MPa. En las Fig. 6 a) y b) se presenta el diagrama $p - x$ para los dos sistemas binarios. La solubilidad es elevada y muy similar, en términos de la fracción molar en la fase líquida, en los dos ésteres de pentaeritritol en todo el rango analizado. En ambos casos, a temperatura constante la solubilidad aumenta con la presión, mientras que a lo largo de las distintas isóbaras disminuye al aumentar la temperatura. Comparando la solubilidad en las mismas condiciones de presión y temperatura, el CO_2 es ligeramente más soluble en PEC5 que en PEBE8.

Se han publicado muy recientemente dos artículos de Bobbo et al. [3,4] en los que determinan la solubilidad de CO_2 en varios ésteres de pentaeritritol a 283.15 K. En el primero de estos trabajos [3], analizan la solubilidad de CO_2 en tres tetra-2-metilalcanoatos de pentaeritritol, PEBMX, con $X=5, 6, 7$ a 283.15 K. En el segundo de estos trabajos los ésteres estudiados, también a 283.15 K, son cinco tetraalcanoatos de pentaeritritol, PECX, con X desde 4 hasta 8. A esa temperatura, la desviación media entre nuestros resultados y los bibliográficos para el sistema $\text{CO}_2 + \text{PEC5}$ [4] es 1.7% (Fig. 7).

Además, dado que PEC5 y PEBM5 son isómeros, al igual que PEC8 y PEBE8, hemos analizado el efecto de la ramificación de las cadenas ácidas en la solubilidad. Así, en la Fig. 7 podemos observar el comportamiento de la solubilidad con la longitud de la cadena y con la estructura del éster de pentaeritritol a 283.15 K. Se ha comprobado como la solubilidad de CO_2 a 283.15 K en los éster de pentaeritritol con cadena ramificada, PEBM5 y PEBE8, es también muy similar a la encontrada por Bobbo et al. [4] para los sistemas de CO_2 con los isómeros de cadena lineal, PEC5 y PEC8, respectivamente.

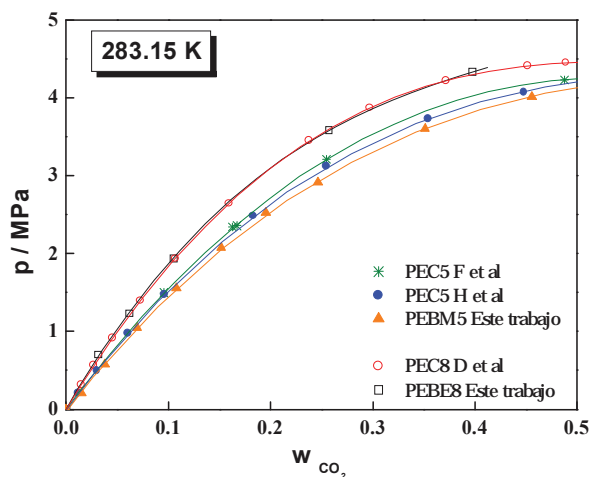


Figura 7: Solubilidad del CO₂ en los ésteres de pentaeritritol: PEC5, PEBM5, PEC8 y PEBE8.

Estos resultados nos permiten concluir que para este tipo de ésteres de pentaeritritol, la solubilidad expresada como fracción molar del refrigerante en el lubricante, depende ligeramente de la longitud de las cadenas ácidas del éster de pentaeritritol. La solubilidad expresada como porcentaje en peso del refrigerante en el lubricante, presenta una clara disminución con la longitud de las cadenas ácidas del éster (Fig. 7). Esto es debido simplemente, al efecto del peso molecular en el cálculo de la solubilidad. La solubilidad expresada tanto en fracción molar como en porcentaje en peso, prácticamente no depende de la ramificación de las cadenas de las moléculas, para PEs del mismo peso molecular.

En el rango de concentraciones analizado en este trabajo, ambos sistemas exhiben desviaciones negativas de la ley de Raoult. Este hecho evidencia la presencia de interacciones más fuertes entre las moléculas diferentes de la mezcla. Este mismo tipo de comportamiento fue encontrado también para otros sistemas con ésteres de pentaeritritol como es el caso de mezclas con HFCs, como el HFC32 o el HFC152a [1,2]. Además, siguiendo el mismo procedimiento que Wahlström y Vamling [1,2], hemos determinado para ambos sistemas, los coeficientes de actividad a dilución infinita del refrigerante en la disolución refrigerante/lubricante a cada temperatura. En todos los casos estos coeficientes presentan valores menores que 1, evidenciando el carácter no ideal de las mezclas para disoluciones diluidas.

Finalmente, en la Fig. 8 se presenta un diagrama donde se compara la solubilidad del CO₂ y de distintos HFCs [2] en el lubricante PEBE8. A este respecto debemos indicar que aunque el CO₂ tiene una alta solubilidad en los ésteres de pentaeritritol, para un mismo valor de fracción molar del refrigerante en el equilibrio requiere presiones mucho mayores que las correspondientes a los HFCs; así, por ejemplo, para obtener una fracción molar de PEBE8 de 0.6 a 323 K, la presión de trabajo necesaria es 35 bar para el CO₂ mientras que para los HFCs esta presión varía entre 7 y 14 bar dependiendo del hidrofluorocarbono considerado.

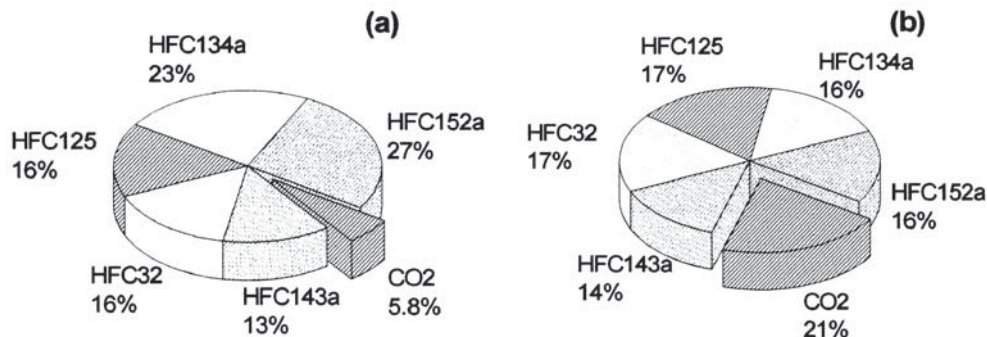


Figura 8: Solubilidad de diferentes refrigerantes en PEB8 a) 323.15 K y 5 bar y b) 303.15 K y 0.58 p_{sat} .

Agradecimientos

A la Dra. A. Mainar (Group of Applied Thermodynamics and Surfaces (GATHERS), Universidad de Zaragoza) y a la Dra. M. Teodorescu (Institute of Physical Chemistry “I. G. Murgulescu” Romanian Academy, Romania) por su asesoramiento en el diseño y montaje del equipo. Al Ministerio de Educación y Ciencia, Fondos Feder y Xunta de Galicia por los proyectos PPQ2002-03262, CTQ2005-09176-C02-01/PPQ, PGIDIT03PXIC20608P y PGIDIT05TAM20601PR, así como por la concesión de la infraestructura científica para la adquisición del equipo de medida del equilibrio de fases a presión.

Bibliografía

- [1] A. Wahlström y L. Vamling, “Solubility of HFCs in pentaerythritol tetraalkyl esters” *J. Chem. Eng. Data*, 45, (2000) pp. 97-103.
- [2] A. Wahlström y L. Vamling, “Solubility of HFC32, HFC125, HFC134a, HFC143a, and HFC152a in a pentaerythritol tetrapentanoate ester” *J. Chem. Eng. Data*, 44, (1999) pp. 823-828.
- [3] S. Bobbo, L. Fedele, M. Scattolini, R. Camporese y R. Stryjek, “Solubility of carbon dioxide in 2-methylbutyric, 2-methylhexanoic and 2-methylvaleric ester oils” 19th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, Boulder, Colorado, Agosto 2006.
- [4] S. Bobbo, M. Scattolini, R. Camporese, L. Fedele y R. Stryjek, “Solubility of carbon dioxide in pentaerythritol esters” IIR Conferences in Vicenza, Vicenza, Agosto 2005.
- [5] R. E. Fornari, P. Alessi y I. Kikic, “High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987)” *Fluid Phase Equilib.* 57, (1990) pp. 1-33.
- [6] R. Dohrn y G. Brunner, “High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993)” *Fluid Phase Equilib.* 106, (1995) pp. 213-282.
- [7] M. Christov y R. Dohrn, “High-pressure fluid phase equilibria. Experimental methods and systems investigated (1994-1999)” *Fluid Phase Equilib.* 202, (2002) pp. 153-218.

- [8] G. Silva-Oliver y L. Galicia-Luna, "Vapor-liquid equilibria near critical point and critical points for the CO₂ + 1-butanol and CO₂ + 2-butanol systems at temperatures from 324 to 432 K" *Fluid Phase Equilib.* 182, (2001) pp. 145-156.
- [9] T. Hiaki, H. Miyagi, T. Tsuji y M. Hongo, "Vapor-liquid equilibria for supercritical carbon dioxide + butanol systems at 313.2 K" *J. Supercrit. Fluids*, 13, (1998) pp. 23-27.
- [10] R. M. M. Stevens, X. Shen, T. de Loos y J. de Swaan Arons, "A new apparatus to measure the vapour-liquid equilibria of low-volatility compounds with near-critical carbon dioxide. Experimental and modelling results for carbon dioxide+n-butanol, +2-butanol, +2-butyl acetate and +vinyl acetate systems" *J. Supercrit. Fluids*, 11, (1997) pp. 1-14.
- [11] G. Di Giacomo, V. Brandani, G. Del Re y V. Mucciante, "Solubility of essential oil components in compressed supercritical carbon dioxide" *Fluid Phase Equilib.* 52, (1989) pp. 405-411.
- [12] K. Tochigi, C. Kikuchi, K. Kurihara, K. Ochi, J. Mizukado y K. Otake, "Vapor-liquid equilibrium data for the binary decafluoropentane (HFC-43-10mcc) + heptane, decafluoropentane + butyl ethyl ether, octafluorobutane (HFC-338pcc) + butyl ethyl ether, and heptafluoro propyl methyl ether (HFE-347mcc) + HFC-338pcc systems at 101.3 kPa" *J. Chem. Eng. Data*, 50, (2005) pp. 784-787.
- [13] A. Hauk y E. Weidner, "Thermodynamic and fluid-dynamic properties of carbon dioxide with different lubricants in cooling circuits for automobile application" *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, (2000) pp. 4646-4651.
- [14] B. Rumpf y G. Maurer, "An experimental and theoretical investigation on the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of strong electrolytes" *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 97, (1993) pp. 85-97.
- [15] N. Ai, J. Chen y W. Fei, "Solubility of carbon dioxide in four mixed solvents" *J. Chem. Eng. Data*, 50, (2005) pp. 492-496.
- [16] G. Giuliani, S. Kumar, P. Zazzini y F. Polonara, "Vapor pressure and gas phase PVT data and correlation for 1,1,1-trifluoroethane (R143a)" *J. Chem. Eng. Data*, 40, (1995) pp. 903-908.
- [17] R. Veira, M. Teodorescu, E. López, L. Lugo y J. Fernández, "Nueva técnica experimental para medir solubilidades de gases en líquidos. Medidas de sistemas HFC134a + poliéter" in VIII Encuentro del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y Química, 2002.
- [18] R. Veira, "Efecto de la temperatura y presión en propiedades termofísicas de PAGs. Diseño y validación de una técnica experimental de solubilidades" Trabajo de Investigación Tutelado, Universidad de Santiago de Compostela, Junio 2003.
- [19] O. Fandiño, "Efecto de la presión y la temperatura en la solubilidad de CO₂ en líquidos y en la densidad de lubricantes" Trabajo de Investigación Tutelado. Universidad de Santiago de Compostela, Julio 2005.
- [20] R. Battino, M. Banzhof, M. Bogan y E. Wilhelm, "Apparatus for rapid degassing of liquids. Part III" *Anal. Chem.* 43, (1971) pp. 806-807.
- [21] E. W. Lemmon, REFPROP: NIST reference fluid thermodynamic and transport properties Version 7.0.1em plus 0.5em minus 0.4em Gaithersburg : National Institute of Standards and Technology, 2002.
- [22] M. Zellner, C. Claitor y J. Prausnitz, "Prediction of vapour-liquid equilibria and enthalpies of mixtures at low temperatures" *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 9, (1970) pp. 549-564.
- [23] O. Fandiño, A. Pensado, L. Lugo, M. Comuñas y J. Fernández, "Compressed liquid

- densities of squalane and pentaerythritol tetra(2-ethylhexanoate)" *J. Chem. Eng. Data*, 50, (2005) pp. 939-946.
- [24] O. Fandiño, J. García, M. J. P. Comuñas, E. R. López y J. Fernández, "PrT measurements and equation of state (EoS) predictions of ester lubricants up to 45 MPa" *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, (2006) pp. 1172-1182.
- [25] W. Wagner y A. Pruss, "The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use" *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, (2002) pp. 387-535.
- [26] I. Cibulka y M. Ziková, "Liquid densities at elevated pressures of 1-alkanols from C1 to C10: A critical evaluation of experimental data" *J. Chem. Eng. Data*, 39, (1994) pp. 876-886.
- [27] I. Cibulka, "Saturated liquid densities of 1-alkanols from C1 to C10 and n-alkanes from C5 to C16: a critical evaluation of experimental data" *Fluid Phase Equilib.* 89, (1993) pp. 1-18.
- [28] L. Diamond y N. Akinfiev, "Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100°C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling" *Fluid Phase Equilib.* 208, (2003) pp. 265-290.
- [29] C. Borch-Jensen, A. Staby y J. Mollerup, "Mutual solubility of 1-butanol and carbon dioxide, ethene, ethane, or propane at a reduced supercritical solvent temperature of 1.03" *J. Supercrit. Fluids*, 7, (1994) pp. 231-244.
- [30] C. Secuianu, V. Feroiu y D. Geana, "High-pressure vapor-liquid equilibria in the system carbon dioxide + 1-butanol at temperatures from (293.15 to 324.15) K" *J. Chem. Eng. Data*, 49, (2004) pp. 1635-1638.