

Equipo dinámico-analítico para la determinación de solubilidad de sólidos en fluidos súper críticos

Arenas Quevedo Miguel Gonzalo¹, Zúñiga Moreno Abel¹, Elizalde Solís Octavio¹,
Macías Salinas Ricardo², Manríquez Ramírez María Elena¹

¹Departamento de Ingeniería Química Petrolera, Instituto Politécnico Nacional,
ESIQIE, UPALM, Edif. 8, 2° piso, Lindavista, México D.F., México, CP 07738.

²Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Politécnico Nacional,
ESIQIE, UPALM, Edif. 8, 3° piso, Lindavista, México D.F., México, CP 07738.

mg_a_q@hotmail.com

Fecha de aceptación: 6 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es presentar un equipo experimental para la determinación de solubilidades de sólidos en fluidos supercríticos desarrollado en laboratorio. El equipo está basado en el método dinámico (criterio de equilibrio) y analítico (cuantificación de muestras). Para la comprobación de la metodología experimental se utilizó el sistema dióxido de carbono + naftaleno en un amplio intervalo de presión a 35 °C. La celda de equilibrio permite trabajar hasta presiones de 45 MPa. Los resultados experimentales son congruentes al compararlos con los reportados en la literatura por diferentes autores. La cantidad de dióxido de carbono se estimó en un medidor de gas y el sólido fue cuantificado en un espectro-fotómetro de UV.VIS.

Palabras clave: solubilidad, método dinámico - analítico, fluidos supercríticos, altas presiones.

ABSTRACT

The aim of this paper is to present experimental equipment for the determination of solubility of solids in supercritical fluids developed in the laboratory. The equipment is based on the dynamic method (balance criterion) and analytical (quantification of samples). Carbon dioxide + naphthalene system was used in a wide pressure range for testing the experimental methodology to 35 °C. The cell balancing allows work to pressures of 45 MPa. The experimental results are consistent when compared to those reported in the literature by different authors. The amount of carbon dioxide was estimated in a gas meter and the solid was quantified on a spectro-photometer UV.VIS.

Key words: solubility, dynamic method - analytical, supercritical fluids, high pressures.

INTRODUCCIÓN

La investigación sobre la solubilidad en fluidos supercríticos ha crecido desde mediados de 1970, debido al comportamiento que presentan las fases de los sistemas termodinámicos formados por sólidos y líquidos de baja volatilidad con fluidos supercríticos, es decir, fluidos a temperaturas y presiones superiores a la del punto crítico.

Para desarrollar y encontrar las condiciones óptimas en un proceso de extracción por FSCs es necesario el conocimiento de las propiedades básicas como el equilibrio de fases y la solubilidad de los compuestos en estudio debido a que éstas varían con respecto a la temperatura y presión (McHugh y Krukonis, 1993).

Para llevar a cabo la determinación experimental de solubilidades se desarrolla un equipo experimental basado en el método dinámico - analítico. En el caso del método dinámico la masa cambia dentro de la celda debido a un flujo de disolvente a través de la misma, originando una constante entrada de disolvente y salida de la mezcla soluto + disolvente de la frontera de una celda.

Este método consiste en compactar dentro de la celda, al soluto sólido, poniendo filtros en los extremos de la celda para evitar que el fluido supercrítico arrastre cristales de los sólidos en su paso por ella.

Por lo general, la forma de conocer la solubilidad con este método es tomado una muestra de la fase homogénea disolvente-soluto después de que abandonan la celda y se determina la cantidad de cada uno de ellos por alguno de los diversos tipos de análisis.

Este método, generalmente se usa para determinar la solubilidad del soluto en el fluido supercrítico y para estudios de fraccionamiento y agotamiento de mezclas de solutos pesados. Este método se basa en la suposición de que el sistema disolvente-soluto alcanza el equilibrio ya que los flujos son de disolvente sobre el soluto (Arai et al., 2002).

el método analítico consiste en tomar una muestra representativa de la fase rica en CO_2 para conocer su composición por medio de un método de análisis apropiado como cromatografía de gases o espectroscopia de masas; para asegurar que el sistema continúa en equilibrio, después de tomar las muestras necesarias, se verifica que la temperatura presión sean constantes. Cuando las mediciones se realizan isotérmicamente en celdas a volumen variable, la presión se ajusta por el movimiento de un pistón aumentando o disminuyendo el volumen de la muestra, lo que implica un mayor control del método.

En celdas a volumen constante, la presión aumenta o disminuye agregando o retirando el componente más ligero del sistema en estudio. Se compone de una celda de alta presión de acero inoxidable cuyo volumen puede variarse por un pistón. La celda está equipada con una ventana de zafiro. Su contenido puede ser iluminado y observado a través de esta ventana usando un baroscopio y una cámara digital conectado a un ordenador.

La celda se puede calentar hasta 373 K por medio de un recirculador líquido. Un termopar previamente calibrado se coloca dentro de la celda, y se utiliza tanto como un punto de control y para medir la temperatura. La muestra puede ser comprimida (hasta 30 MPa) o descomprimida por el desplazamiento del pistón utilizando un generador de alta presión (Knez y Steiner, 1992).

METODOLOGÍA

La instalación y puesta en marcha del equipo experimental se llevará a cabo en las laboratorio de Ingeniería química Petrolera de la ESIQIE, utilizando el principio de medición basado en el método dinámico – analítico.

Las partes principales del equipo son: tanque de gas del CO₂, Bomba tipo jeringa para suministro de gas, válvula check, precalentador, celda de equilibrio donde se depositan los compuestos a estudiar, construida en acero inoxidable, recipiente con líquido para controlar la temperatura de la celda, regulador de temperatura, termómetros, manómetro, medidor de flujo, para cuantificar la cantidad de disolvente, regulador de presión inversa, trampa recolectora de sólidos, equipo analítico.

Calibración de los instrumentos de medición de temperatura: Serán calibradas contra un patrón secundario de temperatura.

Calibración del transductor de presión: Se calibra con una balanza de pesos muertos (patrón primario). La calibración se realizará incrementando la presión adicionando masas a la balanza.

Medición de la solubilidad: la mezcla binaria de sólidos se coloca en la celda de equilibrio a una composición determinada. El CO₂ se encuentra en el tanque en fase líquido y gas, enseguida se presuriza el CO₂ con una bomba tipo jeringa acondicionada con un intercambiador de calor para enfriamiento de la misma y de esta manera tener únicamente fase líquida del disolvente.

El dióxido de carbono se envía hacia la celda a una presión determinada, donde el disolvente entra en contacto con la matriz de sólidos para disolver cierta cantidad en la fase ligera.

La temperatura en la celda de equilibrio se regula previamente por medio del baño de recirculación. La presión deseada se alcanza por medio del ajuste de ésta variable en el regulador de presión inversa.

La cantidad de disolvente se obtiene con la ayuda de un medidor de flujo. El sólido que es solubilizado en la fase ligera sale de la celda y presenta una brusca expansión a la salida del regulador de presión inversa desde alta presión y temperatura hasta presiones menores a 5 bares y temperatura ambiente.

En ésta última sección, el dióxido de carbono se encuentra en fase gaseosa y los sólidos disueltos se precipitan en una trampa recolectora a temperatura menor a la ambiente. La cuantificación de los sólidos se realiza con un equipo analítico (HPLC o espectrofotómetro).

Validación del método experimental: para la comprobación de la metodología experimental se utilizó el sistema dióxido de carbono + naftaleno en un amplio intervalo de presión a 35 °C.

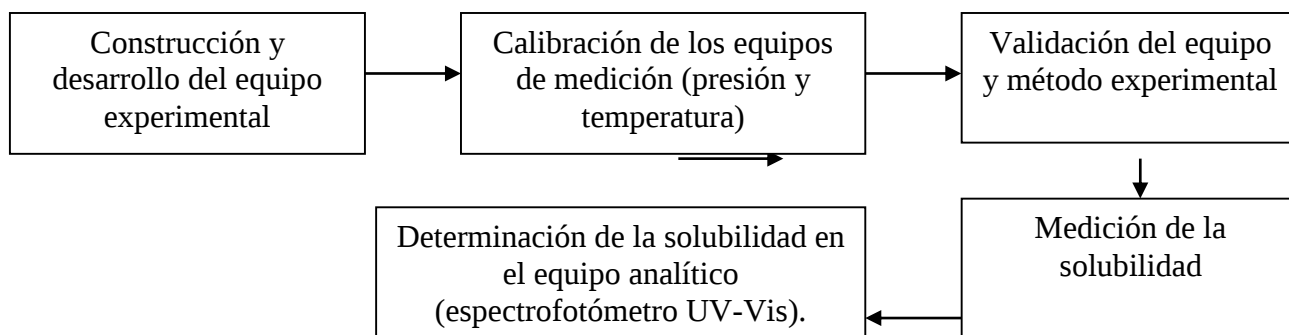


Figura 1. Esquema de la metodología experimental

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Instalación del equipo experimental

A continuación se presenta el equipo instalado en el laboratorio con sus diferentes accesorios.

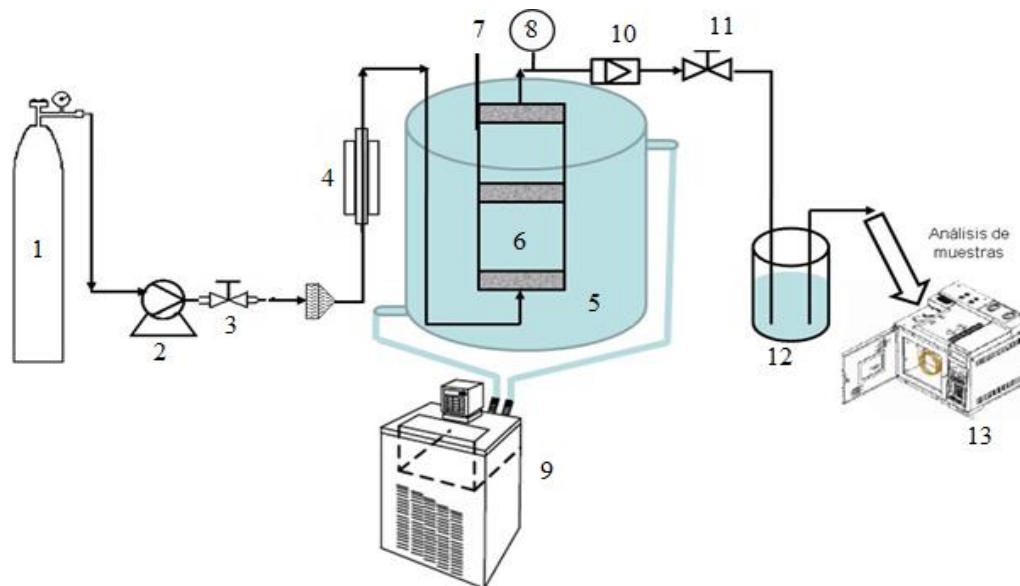


Figura 1. Equipo experimental basado en el método dinámico - analítico

El equipo está compuesto por un (1) tanque de gas de CO_2 , que tendrá la función de ser el disolvente supercrítico en la experimentación; (2) la bomba de tipo jeringa es una parte fundamental en este equipo para alcanzar altas presiones hasta 450 bares que es la presión a la cual la celda de equilibrio nos permite trabajar; (3) Válvula de paso; (4) el precalentador está compuesto de resistencias para sí ocurre una obstrucción del CO_2 en las líneas de alimentación; (5) Recipiente con un baño líquido para mantener constante la temperatura de la celda de equilibrio; (6) la celda de equilibrio previamente aislada, en donde se añaden los sólidos a estudiar; está construida de acero inoxidable y soporta 450 bares; (7) sensores de temperatura previamente calibradas que se encuentran dentro de la celda de equilibrio a través de termopozos para monitorear la temperatura en todo momento; (8) el manómetro previamente calibrado para obtener precisión en la medición; (9) la función que tiene este recirculador es de mantener la temperatura deseada del sistema en estudio; (10) el medidor de flujo para determinar el volumen de CO_2 suministrado durante la medición de solubilidad; (11) el regulador de presión inversa para poder suministrar el flujo necesario de CO_2 a los condensadores; (12) los condensadores en donde se obtiene el sólido solubilizado en el fluido supercrítico; (13) equipo analítico en donde se determinará la composición del sólido solubilizado.

Validación del método experimental

Se realizaron experimentos con Naftaleno y CO_2 supercrítico para validar la metodología a temperatura de 35°C y presiones de 150 bar. La medición se llevó a cabo en un equipo basado en el método dinámico - analítico. El equipo experimental consta de una celda de acero inoxidable con una capacidad de 280 mL. Esta celda se llena con perlas de boro silicato dejando un espacio para el CO_2 supercrítico de 34 ml aproximadamente, posteriormente se carga la celda con naftaleno en exceso 3.5 gramos. La medición de la solubilidad se determinó en un espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 286 nm. La medición de solubilidad se llevó a cabo en un intervalo de tiempo de 15-120 minutos. El flujo de CO_2 fue de 0.05, 0.1, 0.5ml/min se controló con una válvula de presión inversa y se cuantificó con un medidor de gas.

Para realizar el análisis en el equipo analítico se realizó una curva de calibración del compuesto sólido en este caso naftaleno disuelto en tolueno, esta curva de calibración a bajas concentraciones del soluto en tolueno conocemos la concentración de naftaleno solubilizado a diferentes tiempos.

Tabla 1. Resultados de la calibración del UV-Vis.

Concentración (ppm)	Absorbancia
20	1.7600
10	0.8700
5	0.4200
0	0.0000

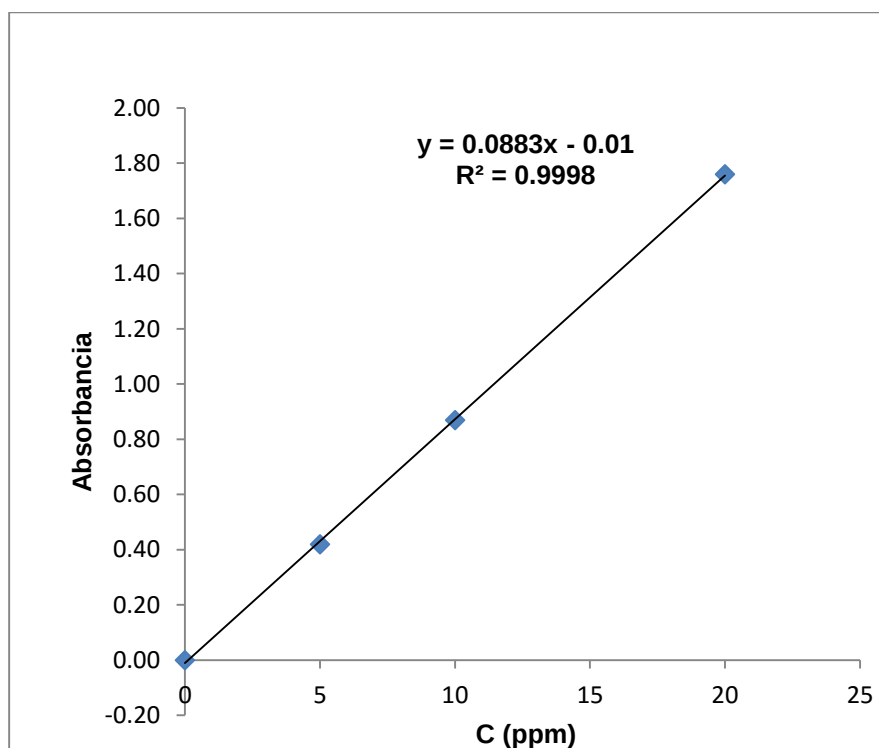


Figura 2. Curva de calibración del equipo analítico UV-Vis

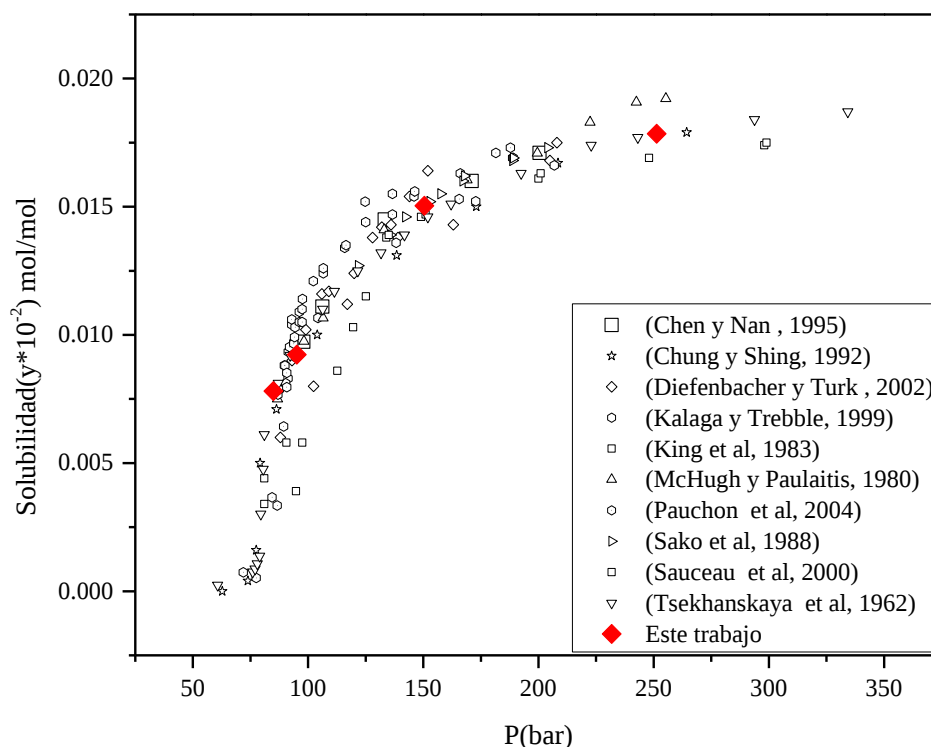


Figura 3. Validación del método experimental.

Para realizar la comparación entre los diferentes autores se recolectó una base de datos del método con el cual se realizó la medición, la pureza del reactivo, la incertidumbre que se manejó en las variables presión y temperatura. Cada solubilidad reportada para este sistema binario, en términos de fracción mol, es el valor promedio de al menos tres muestras replicadas. Las composiciones de las muestras de los solutos fueron generalmente reproducibles menores a 10% en fracción mol del naftaleno en dióxido de carbono.

CONCLUSIONES

El equipo y la metodología experimental desarrollados en este trabajo son apropiados para la determinación de solubilidades de sólidos en dióxido de carbono en un amplio intervalo en presión.

Los resultados obtenidos son congruentes con respecto a los publicados por diferentes autores.

Es necesario realizar más experimentos a otras temperaturas, así como estudiar otros sistemas con solubilidades menores a las que presenta el sistema dióxido de carbono- naftaleno para analizar el efecto que presenta el flujo y tiempo de equilibrio.

REFERENCIAS

.Arai et al, (2002). Supercritical Fluids: Molecular interactions, Physical properties, and new applications. Supercritical Fluid Extraction.

Chen and Nan (1995). Solubilities of methoxybenzoic acid isomers in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 107,189-200.

Chung and shing, (1992). Multiphase behavior of binary and ternary systems of heavy aromatic hydrocarbons with supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 81:321-341.

Diefenbacher and Turk,(2002). Phase equilibria of organic solid solutes and supercritical fluids with respect to the RESS process. *J. Supercritic Fluids*, 22: 175-184.

Kalaga and Trebble, (1999). Density changes in supercritical solvent + hidrocarbon solute binary mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 44: 1063-1066.

King et al, (1983). Chemical Engineering at supercritical Fluid Conditions. 1ª Ed. Ann Arbor Sciencie . p 31-80.

Knez and Steiner, (1992). Solubility of capsaicin in dense CO₂. *J. Supercrit, Fluids*, 5: 251-255

McHugh, M. and Krukonis, V. (1993). Supercritical fluid extraction: principles and practice. 1ª Ed. stoneham, p. 122-134.

McHugh and paulaitis, (1980). Solid solubilities of naphthalene and biphenyl in supercritical carbon dioxide. *J. Chemical Engineering Data*, 25:326-329.

Pauchon et al, (2004). a new apparatus for the dynamic determination of solid compounds solubility in supercritical carbon dioxide solubility determination of triphenylmethane. *J. of Supercritical Fluids*, 32:115-121.

Sako et al, (1988). Solubilities of naphthalene and indole in supercritical fluids. *The journal of supercritical fluids*, 1:1-6.

Sauceau et al, (2000). a novel apparatus for accurate measurements of solid solubilities in supercritical Phases. *Ind. Eng. Chem. Res*, 39: 4609-4614.

Tsekhanskaya et al, (1962). Solubility of naphthalene in supercritical carbon dioxide. E.V.Z. fiz Khim, 36: 2187-2193.