



## **Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción**

**Gisselle Esther Ramírez Ramos**

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

**WARNING.** Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



# Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

---

GISSELLE ESTHER RAMÍREZ RAMOS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

**Gisselle Esther Ramírez Ramos**

**Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/resorción**

**TESIS DOCTORAL**

Dirigida por

Dr. Daniel Salavera

Dr. Alberto Coronas

Grupo de Investigación CREVER  
Departamento de Ingeniería Mecánica



**UNIVERSITAT  
ROVIRA I VIRGILI**

Tarragona, 2021

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos



UNIVERSITAT  
ROVIRA i VIRGILI  
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA MECÀNICA

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química (ETSEQ).  
Avgda Paisos Catalans, 26 ; 43007 Tarragona (Spain)

## DECLARACIÓN

Daniel Salavera y Alberto Coronas, profesores del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona,

HACEN CONSTAR

Que la tesis doctoral titulada: “Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/resorción”, que presenta Gisselle Esther Ramírez Ramos para la obtención del título de Doctor, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el grupo de investigación CREVER del Departamento de Ingeniería Mecánica, y reúne los requisitos para optar a la Mención de Internacional.

Que esta investigación fue parcialmente financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad de España y FEDER / UE en el marco del proyecto de investigación DPI2015-71306-R.

Tarragona, 08 de junio de 2021

Dr. Daniel Salavera

Dr. Alberto Coronas

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

*“A mi familia por ser el pilar fundamental de todo lo que soy y por ser siempre el apoyo principal de mi vida”*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

## *AGRADECIMIENTOS*

Me gustaría expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial a mis dos directores el Dr. Daniel Salavera y el Dr. Alberto Coronas. Quisiera agradecerles por la orientación y la supervisión continua, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido durante el desarrollo de esta investigación.

Especial reconocimiento merece mi familia que ha sido un apoyo importante, además de la ayuda, la confianza depositada en mí, y por todos los consejos que me han brindado siempre.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud a todos mis compañeros que de una forma u otra me han ayudado durante todo este tiempo. En especial a mis queridos amigos Ronny y Suly, por toda su ayuda y dedicación en los momentos que los necesite. Además, de todos aquellos amigos que no mencionó por nombres porque la lista sería interminable, pero les doy las gracias por estar siempre presente en los momentos importantes de mi vida.

También, quiero darles las gracias a todos los profesores del grupo de investigación del CREVER con los cuales he interactuado durante el desarrollo de esta investigación brindándome sus conocimiento y experiencia los que han contribuido a mi formación académica y profesional. Al Dr. Yohann Coulier profesor del Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Clermont-Auvergne, con el que he tenido la posibilidad de colaborar en distintas fases de esta investigación.

Por último, mi más sincero agradecimiento al grupo de Investigación CREVER por la ayuda económica recibida a través de la beca, y a la Universitat Rovira i Virgili (URV) por haberme permitido acceder al programa de doctorado en Ingeniería Termodinámica de Fluidos.

A todos ellos, muchas gracias.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

## RESUMEN

La refrigeración afronta en la actualidad nuevos retos, con el objetivo de mejorar la sostenibilidad, orientados a reducir tanto el consumo eléctrico de los equipos de refrigeración como las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas. Entre estos retos está la búsqueda de nuevos refrigerantes más respetuosos con el medio ambiente, y tecnologías de refrigeración más eficientes.

El dióxido de carbono es un refrigerante natural que ha recobrado protagonismo en el ámbito de la refrigeración y las bombas de calor para calefacción y climatización. La tecnología de refrigeración por compresión/resorción utilizando mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes conlleva una reducción sustancial en la presión de alta del ciclo, permitiendo operar en condiciones subcríticas incluso cuando las temperaturas de disipación del calor son elevadas, realizándose los procesos de ebullición y condensación de la mezcla a temperaturas variables lo cual permite reducir las irreversibilidades asociadas a la transferencia de calor en los correspondientes procesos termicos.

La mezcla de dióxido de carbono/acetona es una mezcla interesante, propuesta en la literatura, pero cuyas propiedades termodinámicas han de ser completadas en composición, temperatura y presión para poder estudiar mejor el funcionamiento de los sistemas de compresión/resorción.

Además de otros inconvenientes, como son su toxicidad e inflamabilidad, la acetona presenta incompatibilidades con algunos materiales típicos de estos equipos de refrigeración. Por ello, es de gran interés encontrar otros absorbentes que puedan ser adecuados para el CO<sub>2</sub> y esta tecnología, lo cual apenas ha sido estudiado en la literatura.

El presente trabajo tiene, en primer lugar, el propósito de ampliar la base de datos existente de propiedades termodinámicas de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, relevantes para el estudio de los sistemas de refrigeración por compresión/resorción, mediante la determinación experimental de la presión de vapor y densidad de mezclas de CO<sub>2</sub>/acetona en un amplio intervalo de composición y temperatura. Además, se han modelizado las propiedades termodinámicas de esta mezcla con distintas ecuaciones de estado y reglas de mezcla, proponiéndose la de Peng-Robinson con la regla de mezcla de Van der Waals y la función alfa de Boston-Mathias, por presentar menores desviaciones respecto los datos experimentales de equilibrio liquido-vapor, densidad, entalpia de exceso y capacidad calorífica.

Por otro lado, se han estudiado otros posibles absorbentes de CO<sub>2</sub> para sistema de refrigeración por compresión/resorción. Tras una revisión bibliográfica, se han identificado dos líquidos iónicos como potenciales absorbentes para esta aplicación: 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [emim][NTf<sub>2</sub>] y 1-ethylimidazolium nitrate [eim][NO<sub>3</sub>]. Al ser los datos de las propiedades termodinámicas disponibles muy escasos, se decidió realizar la medición de la presión de vapor en el intervalo 283.15 K a 353.15 K y fracciones molares de CO<sub>2</sub> hasta al 80%. También se midió la densidad del [eim][NO<sub>3</sub>]. Finalmente, para analizar la adecuación de las mezclas estudiadas para aplicaciones de refrigeración por compresión/resorción, se presentan a título ilustrativo los diagramas de Dühring que permiten representar los ciclos termodinámicos y conocer las presiones, temperaturas y composiciones de la mezcla en el ciclo. Los resultados muestran que la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona para aplicaciones de refrigeración a -10 °C y disipación de calor a 35 °C, la presión de alta es de 50 bar, para una mezcla con una fracción másica de CO<sub>2</sub> del 70 %, mientras que para el CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] la fracción másica de CO<sub>2</sub> de la mezcla es del 12 % y del 7 % para el CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>].

## ABSTRACT

Refrigeration is currently facing new challenges, with the aim of improving sustainability, aimed at reducing both electricity consumption and associated greenhouse gas emissions. The search for new refrigerants more environmentally friendly and more efficient technologies is one of these challenges. Carbon dioxide is a natural refrigerant that has regained prominence in the field of refrigeration and heat pumps for heating and air conditioning. The resorption/compression refrigeration technology using mixtures of CO<sub>2</sub> with absorbents entails a substantial reduction in the high pressure of the cycle, allowing to operate in subcritical conditions even when the heat dissipation temperatures are high, carrying out the processes of boiling and condensation of the mixtures at variable temperatures which allows reducing the irreversibility associated to heat transfer processes.

The carbon dioxide/acetone mixture is an interesting mixture, proposed in the literature, but whose thermodynamic properties have to be completed in composition, temperature and pressure in order to study the operation of resorption/compression refrigeration and heat pumps systems.

In addition to other drawbacks, such as toxicity and flammability, acetone has incompatibilities with some typical materials of the refrigeration equipment. Therefore, it is of great interest to find other absorbents that may be suitable for CO<sub>2</sub> and this technology, but it has hardly been studied in the literature.

The present thesis has, in the first place, the purpose of expanding the existing database of thermodynamic properties of the CO<sub>2</sub>/acetone mixture, relevant for the study of refrigeration systems by resorption/compression, by means of the experimental determination of the vapour pressure and density of CO<sub>2</sub>/acetone mixtures in a wide range of composition and temperature. In addition, the thermodynamic properties of this mixture have been modeled with different equations of state and mixing rules, proposing that of Peng-Robinson with the van der Waals mixing rule and the Boston-Mathias alpha function, as they present fewer deviations with respect to the experimental data of vapor-liquid equilibrium, density, excess enthalpy and heat capacity.

On the other hand, other possible CO<sub>2</sub> absorbers for resorption/compression refrigeration systems have been studied. After a literature review, two ionic liquids have been identified as potential absorbents for this application: 1-ethyl-3-methylimidazolium bis

(trifluoromethylsulfonyl) imide [emim][NTf<sub>2</sub>] and 1-ethylimidazolium nitrate [eim][NO<sub>3</sub>]. As the data on the thermodynamic properties available is very scarce, it was decided to measure the vapor pressure in the range 283.15 K to 353.15 K and molar fractions of CO<sub>2</sub> up to 80%. The density of [eim] [NO<sub>3</sub>] was also measured. Finally, to analyze the suitability of the mixtures studied for resorption/compression refrigeration applications, the Dühring diagrams are presented for illustrative purposes, which allow us to represent the thermodynamic cycles and to know the pressures, temperatures and compositions of the mixture in the cycle. The results show that the CO<sub>2</sub>/acetone mixture for refrigeration applications at -10 °C and heat dissipation at 35 °C, the high pressure is 50 bar, for a mixture with a CO<sub>2</sub> mass fraction of 70 %, while for CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] the CO<sub>2</sub> mass fraction of the mixture is 12 % and 7 % for CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>].

## CONTRIBUCIONES REALIZADAS

### Revistas Científicas

- ✓ G.E. Ramírez-Ramos, Y. Zgar, D. Salavera, Y. Coulier, K. Ballerat-Busserolles, A. Coronas, (2021) “Vapor-liquid equilibrium, liquid density and excess enthalpy of the carbon dioxide + acetone mixture: Experimental measurements and correlations”, *Fluid Phase Equilibria*, 532, 112915, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112915>
- ✓ G.E. Ramírez-Ramos, D. Salavera, Y. Coulier, K. Ballerat-Busserolles, A. Coronas, (2021) “Modelling of the thermodynamic properties of the CO<sub>2</sub>/acetone mixture for resorption refrigeration systems”. En preparación.
- ✓ G.E. Ramírez-Ramos, D. Salavera, Y. Coulier, K. Ballerat-Busserolles, A. Coronas. Modelling of thermodynamic properties of the CO<sub>2</sub>/acetone mixture in a wide range of temperature and pressure for resorption refrigeration systems. TPTPR2021 Proceedings, DOI: 10.18462/iir.TPTPR.2021.2057.

### Capítulo de Libro

- ✓ G.E. Ramírez-Ramos, D. Salavera, A. Coronas.; Equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona entre 10 °C y 80 °C, en el libro “La investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y Química”, vol. 9, pp. 145-155, Editado por Luisa María Segade Zas, David Ausín Neira y Óscar Cabeza Gras. Universidade da Coruña, 2019. ISBN: 978-84-9749-734-3. <https://doi.org/10.17979/spudc>

### Participaciones en Congresos

- ✓ G.E. Ramírez-Ramos, D. Salavera, Y. Coulier, K. Ballerat-Busserolles, A. Coronas. Modelling of thermodynamic properties of the CO<sub>2</sub>/acetone mixture in a wide range of temperature and pressure for resorption refrigeration systems. TPTPR2021 6<sup>th</sup> IIR Thermophysical properties and Transfer Processes of Refrigerants Conference. Padova (Italia) September 1<sup>st</sup>-3<sup>rd</sup>, 2021.

- ✓ G.E. Ramírez-Ramos, D. Salavera, A. Coronas. Equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona entre 10 °C y 80 °C. TERMO 2018-XVI Encuentro Interbiental del Grupo Especializado de Termodinámica, 16-18 septiembre de 2018, Santa Cruz (Oleiros, A Coruña).
- ✓ G.E. Ramírez-Ramos. Selection of suitable absorbents for CO<sub>2</sub> for use in compression/resorption refrigeration systems. 9<sup>th</sup> International Seminar on Thermodynamic Engineering of Fluids, Tarragona (Spain), July 25-26, 2019. ISBN: 978-84-09-14637-6.

**ÍNDICE**

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS .....	1
1.1    Introducción.....	3
1.2    Situación actual de los refrigerantes.....	4
1.3    Dióxido de carbono como refrigerante.....	8
1.4    Refrigeración por compresión/resorción .....	9
1.5    La mezcla CO <sub>2</sub> /acetona en refrigeración por compresión/resorción .....	12
1.6    Nuevos absorbentes para CO <sub>2</sub> en refrigeración por compresión/resorción .....	16
1.7    Justificación y objetivos .....	17
1.8    Estructura de la tesis .....	18
CAPÍTULO 2. DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR Y DENSIDAD DE LA MEZCLA CO <sub>2</sub> /ACETONA .....	21
2.1. Introducción .....	23
2.2. Determinación del equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona.....	23
2.2.1. Método experimental para la medida de la presión de vapor de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona.....	23
2.2.2. Descripción del dispositivo experimental para la medida de presión de vapor.....	26
2.2.3. Procedimiento experimental.....	27
2.2.4 Calibración y validación del dispositivo experimental, y estimación de incertidumbres.....	29
2.2.5 Determinación de las composiciones de las fases.....	32
2.2.6 Resultados experimentales .....	38
2.2.7 Comparación de resultados experimentales del ELV con la literatura .....	41
2.3 Determinación experimental de la densidad de la fase líquida de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona.....	46
2.3.1 Descripción del dispositivo experimental .....	46
2.3.2 Procedimiento experimental.....	47
2.3.3 Calibración del dispositivo experimental y validación del método .....	48
2.3.4 Resultados experimentales .....	48
2.3.5 Comparación de los valores experimentales de densidad de la fase líquida .....	51
2.4 Estimación de las propiedades termodinámicas usando la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave .....	53

2.5. Resumen y conclusiones .....	55
CAPÍTULO 3. MODELIZACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LA MEZCLA CO <sub>2</sub> /ACETONA .....	57
3.1. Introducción .....	59
3.2 Revisión y recopilación de los datos experimentales.....	60
3.2.1 Preselección de los modelos termodinámicos.....	62
3.2.2 Preselección de la ecuación de estado.....	63
3.2.3 Preselección de la regla de mezcla y función alfa.....	65
3.3 Análisis previo de los datos experimentales recopilados, y selección de los datos más consistentes y del modelo termodinámico .....	66
3.4 Regresión de los datos experimentales.....	69
3.4.1. Elección del modelo termodinámico final .....	69
3.4.2. Elección del número de coeficientes del modelo y de los grupos de datos a considerar .....	70
3.4.3. Elección de los pesos asignados a cada propiedad en la regresión .....	72
3.5 Evaluación del modelo termodinámico.....	74
3.5.1 Comparación con datos de equilibrio líquido-vapor .....	74
3.5.2 Comparación con datos de densidad de la fase líquida.....	75
3.5.3 Comparación con datos de entalpía de exceso de la fase líquida.....	76
3.5.4 Comparación con datos de capacidad calorífica a presión constante de la fase líquida .....	78
3.6 Representación en diagramas .....	78
3.6.1 Diagrama de Dühring.....	79
3.6.2 Diagrama de Entalpía – Composición.....	81
3.7 Correlaciones empíricas para las propiedades termodinámicas de presión de vapor, densidad y entalpía de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona.....	85
3.7.1 Correlación para la presión de vapor.....	85
3.7.2 Correlación para la densidad de la fase líquida.....	87
3.7.3 Correlación para la entalpía de la fase líquida .....	88
3.8 Resumen y Conclusiones .....	89
CAPÍTULO 4. NUEVOS ABSORBENTES DE CO <sub>2</sub> PARA SISTEMA DE REFRIGERACIÓN POR COMPRESIÓN/RESORCIÓN .....	91
4.1 Introducción .....	93

4.2 Revisión bibliográfica sobre absorbentes adecuados para el CO <sub>2</sub> .....	93
4.2.1 Disolventes orgánicos .....	93
4.2.2 Líquidos Iónicos.....	94
4.2.3 Propiedades termodinámicas disponibles .....	96
4.2.4 Criterios y recomendaciones para la selección de absorbentes de CO <sub>2</sub> .....	99
4.2.5 Selección de absorbentes para mezclas de CO <sub>2</sub> .....	100
4.4 Determinación del equilibrio líquido vapor de las mezclas CO <sub>2</sub> /[emim][NTf <sub>2</sub> ] y CO <sub>2</sub> /[eim][NO <sub>3</sub> ] .....	101
4.4.1 Procedimiento experimental.....	101
4.4.2 Determinación de la composición de las fases.....	104
4.4.3 Resultados experimentales y correlaciones.....	106
4.4.4 Comparación de los resultados del ELV con la literatura.....	107
4.4.5 Modelización del equilibrio líquido-vapor de las mezclas CO <sub>2</sub> /[emim][NTf <sub>2</sub> ] y CO <sub>2</sub> /[eim][NO <sub>3</sub> ], y comparación con la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona .....	111
4.5 Representación del ciclo de refrigeración por compresión/resorción de CO <sub>2</sub> /acetona, CO <sub>2</sub> /[emim][NTf <sub>2</sub> ] y CO <sub>2</sub> /[eim][NO <sub>3</sub> ] en el diagrama de Dühring ....	113
4.5.1 Diagrama de Dühring de las mezclas CO <sub>2</sub> /[emim][NTf <sub>2</sub> ] y CO <sub>2</sub> /[eim][NO <sub>3</sub> ] .....	113
4.5.2 Comparación de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona respecto a las mezclas CO <sub>2</sub> /[emim][NTf <sub>2</sub> ] y CO <sub>2</sub> /[eim][NO <sub>3</sub> ] para la aplicación de refrigeración en un sistema de refrigeración por compresión/resorción. ....	116
4.6 Conclusiones .....	117
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS .....	119
5.1. Conclusiones .....	121
5.2 Recomendaciones de trabajos futuros .....	123
REFERENCIAS.....	125



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Evolución de los refrigerantes (Domanski <i>et al.</i> , 2008) .....	5
<b>Figura 1.2</b> Esquema del sistema de refrigeración por compresión/resorción .....	10
<b>Figura 1.3</b> Representación esquemática de datos experimentales de ELV de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona.....	14
<b>Figura 1.4</b> Representación esquemática de datos experimentales de densidad de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona en fase líquida .....	15
<b>Figura 2.1</b> Diagrama de dispositivo experimental para medir presión de vapor: (1) celda de equilibrio, (2) baño térmico, (3) termóstato, (4) Pt100 del cilindro auxiliar, (5) cilindro auxiliar, (6) botella de gas licuado, (7) regulador de presión, (8) Pt100 celda de equilibrio, (9) bomba de vacío, (10) adquiredor de datos, (11) PC, (12) agitador magnético, (TP) transductores de presión, (V <sub>A</sub> ) válvula de salida de gas y de evacuación, (V <sub>B</sub> ) válvula de entrada de gas, (V <sub>C</sub> ,V <sub>C</sub> ) válvulas intermedias, (V <sub>1-3</sub> ) válvulas de los transductores de presión. ....	27
<b>Figura 2.2</b> Desviaciones relativas entre los valores experimentales y los de referencia para los transductores de presión TP-2 (1-10 bar) y TP-3 (P> 10 bar) .....	32
<b>Figura 2.3</b> Diagrama P-x-y para la mezcla de CO <sub>2</sub> (1) /acetona (2) a 293,15 K: línea continua, composición líquida y de vapor calculada a partir de RKS; ●, este trabajo; ◇, Giacobbe (1992).....	42
<b>Figura 2.4</b> Diagrama P-x-y para la mezcla de CO <sub>2</sub> (1)/acetona (2) a 303,15 K: línea continua, composición líquida y de vapor calculada de RKS; ●, este trabajo; ◇ Chang et al. (1997); x, Bamberger y Maurer (2000); +, Stievano y Elvassore (2005); □, Chiu et al. (2008) .....	42
<b>Figura 2.5</b> Diagrama P-x-y para la mezcla de CO <sub>2</sub> (1)/acetona (2) a 333,15 K: línea continua, composición líquida y de vapor calculada a partir de RKS; ●, este trabajo; △, Adrian y Maurer (1997); ×, Bamberger y Maurer (2000); ■, Han et al. (2005); ○, Lei et al. (2012); □, Hsieh y Vrabec (2015); +, Sato et al. (2010) .....	43
<b>Figura 2.6</b> Diagrama P-x-y para la mezcla de CO <sub>2</sub> (1)/acetona (2) a 353,15 K: línea continua, composición líquida y de vapor calculada a partir de RKS; ●, este trabajo; □, Hsieh y Vrabec (2015); ■, Han et al. (2005); +, Sato et al. (2010).....	43

<b>Figura 2.7</b> Diagrama P-x-y para la mezcla de CO <sub>2</sub> (1)/ acetona (2) a 373,15 K: línea continua, composición líquida y de vapor calculada a partir de RKS; ●, este trabajo; ■, Han et al. (2005).....	44
<b>Figura 2.8</b> Diagrama de dispositivo experimental para medir densidad de la mezcla en fase líquida .....	46
<b>Figura 2.9</b> Densidad de la fase líquida ( $\rho$ ) frente a la presión ( $p$ ) de la mezcla de CO <sub>2</sub> /acetona a 298.15 K: ●, este trabajo; ■, Kato et al. (1991); ♦ Chang et al. (1997); - -, calculado por RKS.....	51
<b>Figura 2.10</b> Densidad de la fase líquida ( $\rho$ ) frente a la presión ( $p$ ) de la mezcla de CO <sub>2</sub> /acetona a 313.15 K: ●, este trabajo; ♦ Chang et al. (1997); +, Stievano y Elsvassore (2005); ▲, Adrian y Maurer (1997); □, Aida et al. (2010), ---, calculado por RKS. ....	51
<b>Figura 2.11</b> Densidad de la fase líquida ( $\rho$ ) frente a la presión ( $p$ ) de la mezcla de CO <sub>2</sub> /acetona a 333.15 K: ●, este trabajo; 313.15 K; ▲, Adrian y Maurer (1997); ■, Han et al. (2005), ---, calculado por RKS.....	52
<b>Figura 2.12</b> Entalpía molar de exceso de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona a 283.3 K (izquierda) y 298.3 K (derecha) a distintas presiones: ○, Ramirez-Ramos et al. (2021); líneas, calculado por RKS-EoS .....	54
<b>Figura 2.13</b> Entalpía molar de exceso de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona a 313.15 K (izquierda), 323.15 K (centro) y 323.15 K (derecha) a distintas presiones: ○, Zahran et al. (2010); líneas, calculado por RKS-EoS. ....	54
<b>Figura 2.14</b> Capacidad calorífica a presión constante de 9MPa de la fase líquida de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona: símbolos, datos experimentales de Coulier et al. (2021); líneas, valores calculados por el modelo propuesto, a 0.1442 (rojo), 0.3619 (verde) y 0.4475 (azul) .....	55
<b>Figura 3.1</b> Desviaciones obtenidas en el análisis previo de los datos de equilibrio líquido-vapor usando la ecuación de estado de Peng-Robinson (arriba) y de Soave-Redlich-Kwong (abajo) con distintas combinaciones de reglas de mezcla y funciones alfa. 68	
<b>Figura 3.2</b> Desviaciones de la regresión de datos experimentales de presión de vapor (azul), densidad (rojo), entalpía de mezcla (amarillo) y capacidad calorífica (morado) de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona, en función de los pesos asignados a cada propiedad .....	73
<b>Figura 3.3</b> Desviaciones de la presión de vapor entre datos experimentales y calculados usando el modelo propuesto.....	75

<b>Figura 3.4</b> Desviaciones de la densidad de la fase líquida entre datos experimentales y calculados usando el modelo propuesto .....	76
<b>Figura 3.5</b> Entalpía de exceso molar de la fase líquida de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona: símbolos, datos experimentales de Ramirez-Ramos et al. (2021); líneas, valores calculados por el modelo propuesto, a 283.3 K (izquierda) y 298.3 (derecha).....	77
<b>Figura 3.6</b> Entalpía de exceso molar de la fase líquida de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona: símbolos, datos experimentales de Zahran et al. (2010); líneas, valores calculados por el modelo propuesto, a 313.15 K (izquierda), 323.15 K (centro) y 333.15 K (derecha) ....	77
<b>Figura 3.7</b> Capacidad calorífica a presión constante de 9MPa de la fase líquida de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona: símbolos, datos experimentales de Coulier et al. (2021); líneas, valores calculados por el modelo propuesto, a 0.1442 (rojo), 0.3619 (verde) y 0.4475 (azul) .....	78
<b>Figura 3.8</b> Diagrama Presión-Temperatura de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona.....	80
<b>Figura 3.9</b> Diagrama Entalpía - Composición de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona .....	84
<b>Figura 3.10</b> Presión de vapor de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona a 283.15 K (azul), 313.15 K (rojo), 343.15 K (negro) y 383.15 K (rosa): ○, experimental; —, calculado (ec 3.11); ---, Peng-Robinson EoS .....	87
<b>Figura 3.11</b> Densidad de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona a 283.15 K (azul), 303.15 K (rojo), 323.15 K (negro) y 353.15 K (rosa): ○, experimental; —, calculado (ec. 3.12).....	88
<b>Figura 4.1</b> Diagrama presión-composición ( $x_1$ , fracción molar de CO <sub>2</sub> ) a 293 K (a), 313 K (b) y 333 K (c) con distintos absorbentes: ●, acetona (este trabajo); ✱, NMP (Bohloul et al., 2014); ✱, NMP (Lazzaroni et al., 2005); ✱, NMP (Ebrehiminejadhasanabadi et al., 2018) ; ✕, DiAD (Liu et al., 2006); ■, GBL (Li et al. 2016) [hmim][NTf2]; ■, GBL (Xu et al., 2003); ▲, [hmim][NTf2] (Zubeir et al., 2015); ▲, [hmim][NTf2] (Safarov et al., 2014).....	99
<b>Figura 4.2</b> Comparación entre los valores experimentales de presión de vapor y los de la literatura a distintas temperaturas: ●, este trabajo; ○, Cadena et al. (2004); △, Makino et al. (2014); □, Ren et al (2010); ◇, Moya et al. (2014).....	110
<b>Figura 4.3</b> Comparación de datos experimentales de presión de vapor de las mezclas de CO <sub>2</sub> con (●) acetona, (○) [emim][NTf2] y (●) [eim][NO <sub>3</sub> ]. Símbolos representan valores experimentales y las líneas los calculados con PR-EoS, (---) acetona (---) [emim][NTf2] y (---) [eim][NO <sub>3</sub> ] .....	112

**Figura 4.4** Representación del ciclo de compresión/resorción en el diagrama de Dühring para las mezclas CO<sub>2</sub>/acetona, CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] para las aplicaciones de aire acondicionado y refrigeración. .... 115

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Comparación de los métodos estático y dinámico para la determinación del equilibrio líquido-vapor (Chasoy, 2012; Hála et al., 1958) .....	25
<b>Tabla 2.2</b> Posibles escenarios de trabajo y volumen en función de las válvulas abiertas 31	
<b>Tabla 2.3</b> Resumen de las reglas de mezcla de la ecuación de estado Redlich-Kwong-Soave encontradas en la literatura para la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona.....	34
<b>Tabla 2.4</b> Propiedades de los componentes puros, Rowley et al. (2010).....	35
<b>Tabla 2.5</b> Presión de vapor de la mezcla de CO <sub>2</sub> (1)/acetona(2) de 283.15 K a 383.15 K, para diferentes composiciones en fracción molar ( $x_1$ , $y_1$ ) y másica ( $w_1^l$ , $w_1^v$ ).....	39
<b>Tabla 2.6</b> Comparación entre los datos reportados en la literatura y los valores calculados con la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave para la mezcla de CO <sub>2</sub> /acetona.....	45
<b>Tabla 2.7</b> Densidad para la mezcla de CO <sub>2</sub> (1)/acetona (2) a diferentes fracciones molares líquidas ( $x_1$ ) y la presión de saturación (p/MPa) en el intervalo de temperatura de 283.15 K a 353.15 K .....	49
<b>Tabla 2.8</b> Comparación entre los datos reportados en la literatura y los valores calculados con la ecuación de estado (4) para la densidad de la fase líquida de la mezcla de CO <sub>2</sub> / acetona, en términos de desviación relativa promedio (% ARD) y máxima (% MRD). .....	53
<b>Tabla 3.1</b> Publicaciones con datos experimentales de la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona utilizadas para la modelización.....	61
<b>Tabla 3.2</b> Resumen de las ecuaciones de estado y reglas de mezcla publicadas para la mezcla CO <sub>2</sub> /acetona. ....	63
<b>Tabla 3.3</b> Combinaciones de ecuaciones de estado, reglas de mezcla y funciones alfa utilizadas para el análisis de los datos experimentales recopilados .....	67
<b>Tabla 3.4</b> Comparativa de distintos escenarios de la regresión de los datos experimentales, considerando 1, 2 ó 3 coeficientes para el parámetro de interacción binaria, sin incluir e incluyendo la referencia E9 Wu et al. (2006) en la regresión. El peso de cada propiedad en la función objetivo es el mismo. ....	71
<b>Tabla 3.5</b> Coeficientes de la ecuación (3.11) para el cálculo de la presión de vapor de la mezcla de CO <sub>2</sub> /acetona en función de la temperatura y composición. ....	86

<b>Tabla 3.6</b> Coeficientes de la ecuación (3.12) para la densidad de la mezcla líquida de CO <sub>2</sub> /acetona.....	88
<b>Tabla 3.7</b> Coeficientes de la ecuación (3.13) para la entalpía de la mezcla líquida de CO <sub>2</sub> /acetona.....	89
<b>Tabla 4.2</b> Resumen de los datos disponibles en la literatura de ELV, entalpía molar en exceso, densidad y volumen molar de las diferentes mezclas.....	97
<b>Tabla 4.3</b> Criterios y recomendaciones de selección para el absorbente .....	100
<b>Tabla 4.4</b> Coeficientes de la ec. (4.6) para la densidad de la mezcla CO <sub>2</sub> /[emim][NTf <sub>2</sub> ]	106
<b>Tabla 4.5</b> Densidad del [eim][NO <sub>3</sub> ] a distintos intervalos de presiones y temperatura	106
La desviación promedio relativa (ARD) de la correlación es del 0.8 %. Los coeficientes de la ec.(4.7) se muestran en la Tabla 4.6. ....	107
<b>Tabla 4.6</b> Coeficientes de la ec. (4.7) para la densidad de la mezcla CO <sub>2</sub> /[eim][NO <sub>3</sub> ]	107
<b>Tabla 4.7</b> Equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO <sub>2</sub> /[emim][NTf <sub>2</sub> ] de 238.15 K a 353.15 K para diferentes fracciones molares de líquido (x <sub>1</sub> ) y vapor (y <sub>1</sub> ) y fracciones másicas de líquido (w <sub>1</sub> <sup>l</sup> ) y vapor (w <sub>1</sub> <sup>v</sup> ) de CO <sub>2</sub> .....	108
<b>Tabla 4.8</b> Equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO <sub>2</sub> /[eim][NO <sub>3</sub> ] de 238.15 K a 353.15 K para diferentes fracciones molares de líquido (x <sub>1</sub> ) y vapor (y <sub>1</sub> ) y fracciones másicas de líquido (w <sub>1</sub> <sup>l</sup> ) y vapor (w <sub>1</sub> <sup>v</sup> ) de CO <sub>2</sub> .....	109
<b>Tabla 4.9</b> Propiedades críticas del [emim][NTf <sub>2</sub> ] y [eim][NO <sub>3</sub> ] estimadas por el método de Joback.....	111
<b>Tabla 4.10</b> Condiciones de trabajo para ciclo de refrigeración por compresión/resorción en las aplicaciones de A/C y Refrigeración. ....	113

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

---

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

## 1.1 Introducción

La refrigeración está presente en diversos sectores de la sociedad y su utilización trae consigo un alto impacto medioambiental y económico. El vertiginoso crecimiento poblacional a nivel mundial, el aumento de la demanda de alimentos sobre todo en los países en desarrollo, y el aumento de la demanda de refrigeración en zonas cálidas, son algunas de las razones que han propiciado el crecimiento continuado de las ventas anuales de equipos de refrigeración en estos últimos años. La mayoría de los sectores en que se encuentra presente la refrigeración son claves en la economía, y son: residencial, industrial, alimentario, transporte y salud.

En el sector residencial se encuentran los frigoríficos domésticos, congeladores, los climatizadores y las bombas de calor, que también están presentes en hospitales, comercios y lugares de ocio. Por su parte, en el sector industrial son usados en la industria química y en la farmacéutica para la conservación de medicamentos, vacunas y productos farmacéuticos. Igualmente, en el sector de la alimentación tiene un papel importante ya que además de estar presente en el procesado, se utiliza para preservación de los alimentos y seguridad alimentaria. En el caso del transporte se utiliza en la climatización de automóviles, transporte público, transporte aéreo y marítimo.

Teniendo en cuenta, la amplia gama de utilización de la refrigeración el Instituto Internacional de Refrigeración (IIR) en su informe del 2019 reportó que el número total de equipos de refrigeración (sistemas de refrigeración, aire acondicionados y bombas de calor) en operación fue de unos 5.000 millones de unidades, y que las ventas anuales mundiales de estos equipos de refrigeración significaron alrededor de 500 mil millones de dólares americanos (USD). Si se comparan estas cifras con los datos del 2015 en que el número de equipos en operación fue de 3000 millones de unidades, podemos observar que el crecimiento ha sido muy significativo. Este aumento ha sido más marcado en los países de economías emergentes y en los de zonas cálidas. También cabe destacar el crecimiento de la refrigeración en el sector de los centros de datos, en donde el consumo de electricidad asociado a la refrigeración supone alrededor del 50 % del total (Coronas, 2019).

Los equipos de refrigeración en su mayoría son consumidores de energía eléctrica. La energía eléctrica consumida en el año 2017 por estos equipos a nivel mundial fue del

20 % del total, mientras que en 2015 representó un 17% del consumo total según datos del Instituto Internacional de Refrigeración (IIR). La generación de la energía eléctrica requerida supone una contribución a las emisiones de gases efecto invernadero con su correspondiente impacto ambiental del calentamiento global, debido al uso mayoritario de combustibles fósiles en las plantas eléctricas. Además, la mayoría de los refrigerantes que se usan actualmente en refrigeración son gases de efecto invernadero que tienen un efecto directo en el efecto invernadero cuando pasan a la atmósfera, y por lo tanto son causantes del calentamiento global del planeta. Estos dos aspectos se abordan en las acciones que la industria de la refrigeración y los gobiernos están tomando para mejorar la sostenibilidad del sector de la refrigeración.

En Coronas (2019) se analizan los retos actuales a que debe enfrentarse la industria de la refrigeración para contribuir al desarrollo sostenible. En este trabajo se muestra la importancia social que tiene el sector de la refrigeración como papel principal en la economía global, y se recogen las medidas adoptadas por el sector de la refrigeración y los gobiernos con el objetivo de combatir el calentamiento global. Básicamente, estas medidas están enfocadas en dos aspectos fundamentales: reducir las emisiones directas por parte de los refrigerantes a la atmósfera, y aumentar la eficiencia energética de las instalaciones de refrigeración.

Al mismo tiempo que se ha incrementado la demanda de refrigeración, se ha visto la necesidad de desarrollar equipos de refrigeración más eficientes, que trabajen en distintas condiciones climáticas ya sea en zonas cálidas o frías y que, a su vez, trabajen con refrigerantes de menor impacto ambiental como es el caso de los refrigerantes naturales.

## **1.2 Situación actual de los refrigerantes**

Los refrigerantes que se utilizan actualmente en refrigeración por compresión, hidroclorofluorocarburos (HCFC) e hidrofluorocarburos (HFC), son gases de efecto invernadero. Es por ello, que entre las acciones que se han implementado en el sector de la refrigeración se encuentra el desarrollo de refrigerantes alternativos que tengan bajo o nulo impacto ambiental y a su vez el desarrollo de tecnologías de refrigeración que sean menos contaminantes que las convencionales. Además, con el desarrollo de alternativas de diseño en la tecnología se pretende incrementar la eficiencia energética de manera que permita disminuir el consumo de energía primaria e incrementar la utilización de energías renovables en los equipos de refrigeración.

En el ámbito de la refrigeración convencional (compresión mecánica), los refrigerantes utilizados han ido evolucionando en el transcurso de los años desde su aparición. La evolución de los refrigerantes se debe a características inherentes a sus propiedades y manipulación como son: toxicidad, inflamabilidad, impacto ambiental, seguridad y compatibilidad con los materiales. Las emisiones directas que se generan de los refrigerantes actuales tienen lugar si existen fugas, cuando se desechan, o al realizar el mantenimiento de los equipos de refrigeración. Por todo lo cual se ha regulado (Protocolo de Montreal) su producción, uso y consumo, sobre todo de los que contienen Cloro por afectar la capa de ozono atmosférico, y más recientemente los que contienen Fluor por ser potentes gases de efecto invernadero. En 2016, se aprueba la Enmienda de Kigali, la cual tiene como propósito la reducción gradual del uso de los refrigerantes (HFC) promoviendo a su vez, el uso de refrigerantes de bajo potencial de calentamiento atmosférico (PCA).

De acuerdo a la evolución histórica de los refrigerantes (Figura 1.1), estos se han clasificado por generaciones (Calm, 2008; Abas *et al.*, 2018)

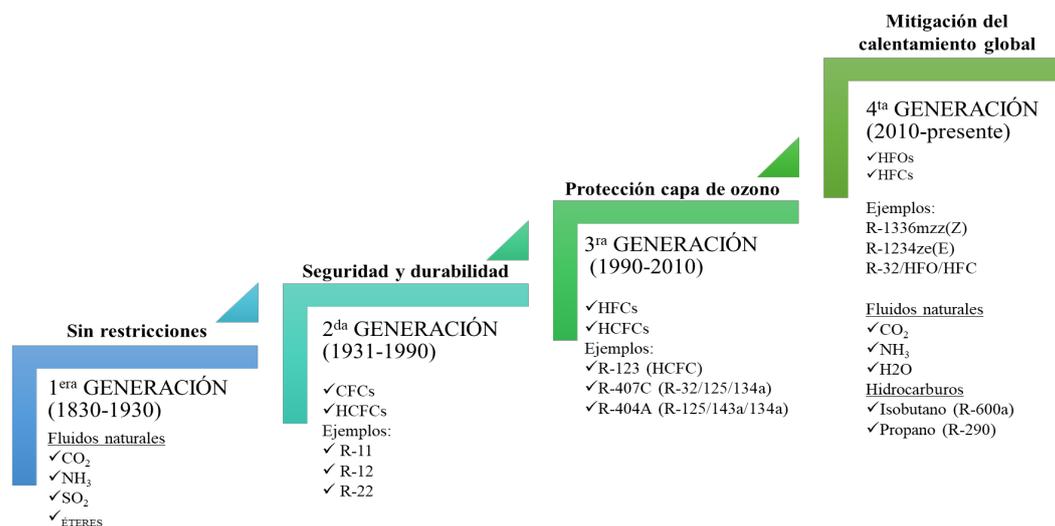


Figura 1.1 Evolución de los refrigerantes (Domanski *et al.*, 2008)

Si se analiza esta evolución se puede ver que la 1ª generación se enmarcó en el período de tiempo de 1830-1930, correspondiente al comienzo de la refrigeración, durante estos años los fluidos naturales: dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), amoníaco (NH<sub>3</sub>), fueron utilizados como refrigerantes. Sin embargo, durante la utilización de estos fluidos naturales surgieron problemas por su toxicidad, inflamabilidad y elevada reactividad. Es por ello que del 1931-1990 se establece la llamada 2ª generación de

refrigerantes. En este período de tiempo surgen los clorofluorocarbonos (CFCs). Estos hidrocarburos halogenados fueron desarrollados por la necesidad de buscar sustancias que fueran más seguras, más eficientes que los de la *1ª generación* y que a su vez fueran compatibles con los materiales de los equipos. Coronas (2019) menciona que los CFCs y HCFCs fueron de gran ayuda para impulsar el mercado de la refrigeración en diversos ámbitos. Sin embargo, el descubrimiento de la afectación de la capa de ozono por tener presente en sus moléculas el cloro hizo que se prohibiera su utilización, dando lugar a la *3ª generación*.

La *3ª generación* de refrigerantes, comprendida entre los años 1990 y 2010, se encuentran los refrigerantes derivados de los hidrocarburos, denominados hidrofluorocarbonos (HFC). Estos surgen como alternativa más ecológica respecto a los de *2ª generación* (CFC y HCFC). La diferencia de esta generación de refrigerante fue que al no contener el cloro se consideraron sustancias sin impacto en la capa de ozono. Sin embargo, la problemática que presentaron es que son potentes gases de efecto invernadero. Como parte de la mitigación del calentamiento global y la reducción del impacto ambiental que provoca los gases de efecto invernadero, surge en el 2010 la denominada *4ª generación* la cual está vigente hasta la actualidad, aunque recientemente, en el sector de la refrigeración se ha comenzado a valorar la posibilidad de una *5ª generación* de refrigerantes. En la cuarta generación se concentran los refrigerantes HFCs y sus mezclas, los refrigerantes naturales y los hidrocarburos, como se muestra en la Figura 1.1. Aunque recientemente, han surgido los refrigerantes hidrofluorolefinas (HFO), que forman parte de esta generación. Estos últimos, son derivados no saturados de los HFC y en ciertos casos pueden ser ligeramente inflamables.

De los refrigerantes propuestos para la actual *4ª generación*, los refrigerantes naturales destacan por ser económicos, de bajo impacto ambiental y alta disponibilidad.

En la actualidad, en refrigeración y climatización se utilizan refrigerantes naturales como el dióxido de carbono (R-744), amoníaco (R-717) e hidrocarburos (propano R-290, butano R-600 e isobutano R-600a) pero con ciertas limitaciones. Como alternativa prometedora han surgido de la combinación de los refrigerantes naturales con los HFCs o HFO, los llamados refrigerantes zeotrópicos. Los refrigerantes zeotrópicos son la mezcla de dos o más refrigerantes puros con diferentes volatilidades. Estos refrigerantes sustituyeron a todos aquellos refrigerantes que han sido prohibidos por su efecto negativo

al medio ambiente. La ventaja principal que presentan es que cumplen con las normativas referentes al impacto ambiental vigentes.

Mohanraj *et al.* (2009) analizaron las dificultades técnicas de los refrigerantes mixtos y los desafíos de las mezclas de refrigerantes, así como, la problemática en el uso de los refrigerantes ecológicos. Del análisis concluyeron que las mezclas refrigerantes compuestas por HC/HFC y los refrigerantes naturales son una alternativa a largo plazo para aplicaciones de aire acondicionado y bombas de calor para reducir el impacto ambiental de los refrigerantes halogenados, sobre todo para países en desarrollo. En la literatura se pueden encontrar diversos trabajos a resolver las problemáticas inherentes de los refrigerantes así, como identificar las mejores alternativas para los equipos de refrigeración aspecto que hoy en día se sigue investigando.

Por ejemplo, Abas *et al.* (2018), propusieron un modelo de cuantificación paramétrico que basado en datos tecno-económicos de varios refrigerantes sintéticos y naturales. Del análisis con este modelo concluyeron que los refrigerantes naturales como el dióxido de carbono, amoníaco y un grupo de refrigerantes sintéticos (R-152a, R-1234yf) son una opción óptima para sustituir aquellos refrigerantes que no cumplen con las normativas medioambientales existentes.

Recientemente, Dilshad *et al.* (2020) hicieron una revisión detallada de la evolución, desarrollo e implementación de los sistemas de calefacción y refrigeración usando CO<sub>2</sub>. Identificando las barreras y desafíos existentes en el uso comercial de las aplicaciones de dichos sistemas en la actualidad. En este trabajo explican que el mercado europeo es el líder en el uso de los refrigerantes naturales y fundamentalmente el CO<sub>2</sub>. Además, mencionan que más de 30 compañías se encargan de fabricar y desarrollar productos, componentes para sistemas de refrigeración y calefacción basados en CO<sub>2</sub>, algunas de estas empresas son Danfoss, Carrier, Green & Cool, Advansor, Obrist Engineering GmbH, entre otras y entre los principales países productores se encuentran Estados Unidos, Japón, China, Reino Unido, Alemania y Turquía.

El CO<sub>2</sub> como refrigerante es interesante por sus características beneficiosas entre las que destacan su nulo impacto ambiental a la capa de ozono, es económico y estable. Es seguro ya que no es tóxico, ni inflamable y tiene excelentes propiedades de refrigeración y baja viscosidad.

### 1.3 Dióxido de carbono como refrigerante

El dióxido de carbono como refrigerante fue propuesto por primera vez en una patente británica de Alexander Twining en 1850. En 1860, se construyó la primera máquina de fabricar hielo usando CO<sub>2</sub>. En 1887, la compañía J. & E. Hall del Reino Unido adquirió los derechos de la patente británica, y mejorando la tecnología en 1890 construyó la primera máquina de CO<sub>2</sub> de dos etapas. Esta máquina se construyó para ser usada en refrigeración marina. A partir del 1900 se introduce su uso en los sistemas de refrigeración en mostradores, mercados de alimentos, barcos y hospitales. A pesar de que en este período de tiempo hubo un desarrollo tecnológico usando el CO<sub>2</sub>, surgieron inconvenientes en estos sistemas. La obtención de bajos COP, pérdidas de capacidad a altas temperaturas y, además la tecnología que se usaba en esa época no era suficiente para contener este refrigerante a alta presión provocando una reducción de la eficiencia al operar a las presiones supercríticas fueron los aspectos principales que motivaron su desaparición.

En 1980, Gustav Lorentzen retoma el uso del CO<sub>2</sub> y la forma de usarse como refrigerante en aplicaciones de calefacción y refrigeración. Entre los años 1988 y 1991, diseña el ciclo de CO<sub>2</sub> transcrítico e incorpora la válvula de estrangulamiento como solución para controlar la presión de alta, patentando este sistema en 1990. El interés en el dióxido de carbono vuelve a retomarse con fuerza en la década de los 90' con el ciclo de CO<sub>2</sub> transcrítico a pesar de que existía una resistencia por parte de la industria por seguir usando los clorofluorocarbonos. Lorentzen y Pettersen, (1992) publican resultados experimentales del primer prototipo de sistema de refrigeración de CO<sub>2</sub> para su aplicación en aire acondicionado de automóviles. En Lorentzen (1994) se realiza un análisis del CO<sub>2</sub> en el que destaca sus propiedades y utilización como refrigerante.

Las propiedades del refrigerante es un aspecto importante a tener en cuenta en estas tecnologías. En el caso del CO<sub>2</sub> son bien conocidas estas propiedades, y comparadas con otros refrigerantes resultan ser bastante diferentes. El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es un compuesto químico formado por un átomo de carbono unido con enlaces covalentes dobles a dos átomos de oxígeno. El punto normal de ebullición es -56.6 °C y el de fusión -78.5 °C. Además, es un refrigerante natural no inflamable sin potencial de agotamiento de la capa de ozono y con un potencial de calentamiento atmosférico (PCA) insignificante. Su presión de vapor es mucho mayor y su capacidad frigorífica volumétrica (22.545 kJ / m<sup>3</sup> a 0 °C) siendo de 3 a 10 veces mayor que los refrigerantes

CFC, HCFC, HFC y HC, según se menciona en el trabajo de Kim *et al.* (2004). La presión y temperatura críticas del CO<sub>2</sub> son 7.38 MPa y 31 °C, respectivamente. Tiene buena compatibilidad con casi todos los materiales metálicos a diferencia del amoníaco.

A pesar de las características que tiene este refrigerante, presenta ciertas problemáticas con su utilización. Una de estas problemáticas se evidenció en el ciclo de refrigeración por compresión convencional que no puede funcionar en zonas cálidas debido a que este refrigerante tiene una temperatura crítica baja, lo que hace que por encima de esta temperatura no sea posible su condensación para la disipación del calor al ambiente, como ocurre en el ciclo de compresión de vapor convencional. Es por esta razón, que una solución tecnología con este refrigerante es el ciclo transcrito de CO<sub>2</sub>.

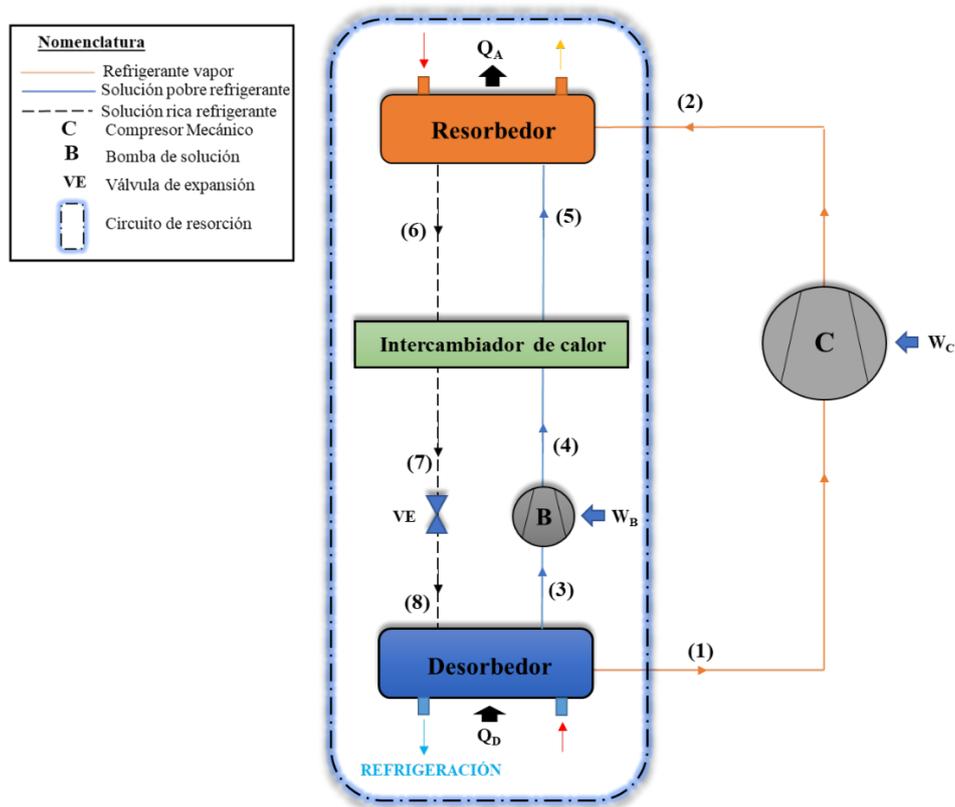
Kim *et al.* (2004) realizaron un análisis exhaustivo del desarrollo de la tecnología del CO<sub>2</sub> transcrito en aplicaciones de refrigeración, aire acondicionado y bombas de calor. El ciclo de CO<sub>2</sub> transcrito tiene como características que trabaja en condiciones extremas de operación (muy altas presiones) por lo que se requieren la fabricación de componentes especiales que son costosos económicamente y difíciles de producir. Además, durante su utilización se obtienen COP bajos tanto en la aplicación de refrigeración como en aire acondicionado.

#### **1.4 Refrigeración por compresión/resorción**

La refrigeración por compresión/resorción debe su nombre a que utiliza una mezcla binaria zeotrópica, en vez de un refrigerante puro, en un ciclo de compresión de vapor. Los componentes de dicha mezcla tienen una gran diferencia de temperaturas de ebullición, como la mezcla amoníaco/agua utilizada en la tecnología de refrigeración por absorción. Existen dos tipos de sistemas de refrigeración por resorción: compresión/resorción o absorción/resorción. La diferencia entre ambos radica en que en el sistema de compresión/resorción utiliza un compresor mecánico y en el de absorción/resorción se usa un compresor térmico, como en el caso de la tecnología de absorción.

Osenbrück (1895) publica la primera patente en la que da a conocer el sistema de refrigeración por compresión/resorción. Altenkirch (1950, 1951) realizó las primeras investigaciones teóricas destacando el interés de este ciclo por su eficiencia. Diversos autores han estudiado este tipo de ciclo, tanto de forma experimental como teórica: Groll

y Kruse (1992), Groll (1995, 1997), Mozurkewich *et al.* (2002) y recientemente en nuestro grupo de investigación (Moreira-da-Silva *et al.* (2019) y Dávila (2020)).



**Figura 1.2** Esquema del sistema de refrigeración por compresión/resorción

La Figura 1.2 muestra un esquema del sistema de refrigeración por compresión/resorción. Las características principales de este sistema de refrigeración radican en que los procesos de condensación y evaporación del ciclo no se completan, como ocurre en el ciclo de compresión de vapor convencional. En cambio, se reemplaza por procesos de desorción y absorción en condiciones no isotérmicas (ciclo de Lorentz) en el desorbedor y el resorbedor. La evaporación en este ciclo ocurre en el desorbedor, donde la mezcla refrigerante / absorbente tiene una evaporación parcial.

Los componentes principales de este sistema de refrigeración por compresión/resorción son: compresor (C), resorbedor, intercambiador de calor de solución, válvula de expansión (VE), desorbedor y bomba de solución (B). El funcionamiento del ciclo consiste en que la solución rica de CO<sub>2</sub> es parcialmente evaporada en el desorbedor y a la salida del desorbedor van a existir dos corrientes (Fig.1.2): una de vapor (1) y otra de solución residual (3) (denominada, solución pobre de CO<sub>2</sub>) a presión de baja. En el

desorbedor se produce el efecto de enfriamiento que será utilizado en dependencia de la aplicación si es refrigeración o aire acondicionado.

La corriente de vapor del refrigerante (1) que sale del desorbedor se comprime en el compresor (C) y luego entra al resorbedor mediante la corriente (2). Al resorbedor entra la corriente (2) y la corriente de solución (5) que viene del intercambiador de calor de solución y ocurre el proceso de absorción a la presión de alta donde el calor producido ( $Q_A$ ) es disipado al ambiente exterior. Del resorbedor sale la corriente (6) que es la solución rica de CO<sub>2</sub> a alta temperatura ( $T_6$ ) y pasa por el intercambiador de calor de solución. El intercambiador de calor de solución tiene como función subenfriar la solución rica para aumentar el efecto de enfriamiento en el desorbedor. La corriente (7) pasa a través de la válvula de expansión y entra en el desorbedor mediante la corriente (8) donde tiene la vaporización parcial. La corriente residual (3) es bombeada mediante una bomba de solución a la alta presión, pasando esta corriente (4) a través del intercambiador de calor de solución, donde se precalienta, y entra al resorbedor mediante la corriente (5). El circuito por donde circula la solución se le conoce como "circuito de resorción".

Las presiones operativas de este ciclo dependerán de la composición de la mezcla refrigerante / absorbente, además de las temperaturas de refrigeración y disipación de calor. Esta característica facilita que haya más flexibilidad a la hora del diseño de estos sistemas de refrigeración. La principal ventaja que tiene el sistema de refrigeración por compresión/resorción es que tiene mejores prestaciones debido a la reducción de la presión de alta del ciclo respecto al caso en que se opera con refrigerante puro, que en el caso de CO<sub>2</sub> puede llegar a presiones de 120 bar. Además, la mejora en la eficiencia del ciclo se consigue gracias a los menores gradientes de temperatura de los circuitos internos y externos del desorbedor y del resorbedor (Ciclo de Lorentz), como indica Moreira-da-Silva *et al.*, (2019).

Si se comparan los ciclos de refrigeración por compresión/resorción respecto a los de compresión convencionales se pueden observar tres ventajas fundamentales:

- ✓ Incremento del COP debido a la disminución de las irreversibilidades en los intercambios de calor en el desorbedor y resorbedor que se pueden conseguir por la variación de la temperatura de saturación de la mezcla de fluidos en dichos intercambiadores.

- ✓ Mayor capacidad de control al variar la composición de la mezcla de trabajo.
- ✓ Reducción de las presiones de saturación del refrigerante puro (amoníaco o dióxido de carbono) al mezclarse con un absorbente (agua o acetona).

La mezcla de fluidos más estudiada para esta aplicación es amoníaco/agua. Sin embargo, este fluido de trabajo tiene limitaciones por el hecho de que el amoníaco es tóxico y por tanto desaconsejable para ciertas aplicaciones, especialmente en aplicaciones de pequeña capacidad. Como alternativa a las mezclas con amoníaco, algunos autores proponen el uso de CO<sub>2</sub> como refrigerante en las mezclas de trabajo

### **1.5 La mezcla CO<sub>2</sub>/acetona en refrigeración por compresión/resorción**

Groll y Kruse (1992) propusieron por primera vez el uso de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona para sistemas de refrigeración por compresión/resorción. Posteriormente, Groll (1994) publicó en su tesis doctoral, los trabajos realizados con esta mezcla en una máquina de refrigeración por compresión/resorción en base al cálculo de las propiedades termodinámicas con la ecuación de estado de Lee-Kesler-Plocker, sin validar al no disponer por aquel entonces de datos experimentales de propiedades termodinámicas para esta mezcla.

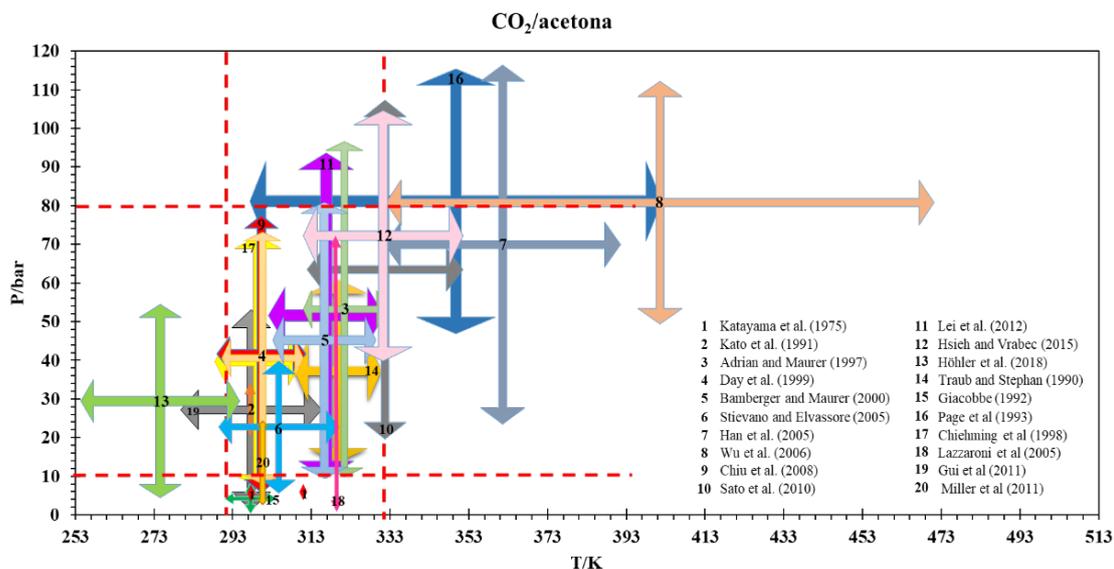
Desde entonces, han sido publicados diversos trabajos con propiedades de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, tanto para ésta como para otras aplicaciones. En la Tabla 1.1 se resumen los artículos científicos publicados hasta la fecha con datos de propiedades de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, incluyendo los intervalos de temperatura, composición y presión a que fueron medidos. Se han encontrado 20 publicaciones con datos de equilibrio líquido-vapor y 9 de densidad de la fase líquida y vapor. Además, sólo existe un trabajo (Zahran *et al.*, 2010) con datos experimentales de entalpía molar de exceso de esta mezcla a presiones entre 9 MPa y 18 MPa y temperaturas de 313.15 K, 323.15 K y 333.15 K.

**Tabla 1.1** Resumen de datos experimentales de ELV de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona publicados

Referencia	Propiedades	T/K	p/MPa	x <sub>1</sub>
Katayama et al. (1975)	ELV	298-313	0.40-0.73	0.07-0.98
Traub and Stephan, (1990)	ELV	308-333	1.50-6.02	0.19-0.77
Kato et al. (1991)	ELV, ρ <sup>L</sup> , ρ <sup>V</sup>	298	2.15-3.37	0.38-0.57
Giacobbe (1992)	ELV	293-303	0.06-0.94	0.01-0.21
Page et al. (1993)	ELV	298- 401	4.80-11.58	0.02-0.21
Adrian and Maurer, (1997)	ELV, ρ <sup>L</sup>	313-333	0.98-9.49	0.10-0.97
Day et al, Chang et al. (1996-1999)	ELV, ρ <sup>L</sup> , ρ <sup>V</sup>	291-313	0.87-7.39	0.14-0.94
Chiehming et al. (1998)	ρ <sup>L</sup> , ρ <sup>V</sup>	291-313	0.78-7.39	0.16-0.93
Bamberger and Maurer (2000)	ELV	303-332	1.05-8.10	0.15-0.80
Chen et al. (2003)	ρ <sup>L</sup>	318-333	1.54-15.14	0.18-0.95
Wu et al. (2004)	ρ <sup>L</sup>	313-393	4.19-36.99	0.10-0.70
Stievano and Elvassore (2005)	ELV, ρ <sup>L</sup>	291-323	0.70-4.02	0.12-0.53
Han et al. (2005)	ELV, ρ <sup>L</sup> , ρ <sup>V</sup>	333-393	2.36-11.77	0.32-0.92
Lazzaroni et al. (2005)	ELV	323	0.49-7.11	0.06-0.79
Wu et al. (2006)	ELV	333-473	4.98-11.55	0.30-0.90
Chiu et al. (2008)	ELV	291-313	0.72-7.88	0.19-0.98
Aida et al. (2010)	ρ <sup>L</sup>	313	0.51-7.58	0.06-0.92
Sato et al. (2010)	ELV	313-353	1.93-10.78	0.29-0.81
Zahran et al. (2010)	H <sup>E</sup>	313-333	9.00-18.00	0.10-0.97
Gui et al. (2011)	ELV	288-318	0.12-5.33	0.01-0.70
Miller et al. (2011)	ELV	298	0.57-2.50	0.66-0.92
Lei et al. (2012)	ELV	298-333	0.81-5.36	0.09-0.89
Hsieh and Vrabec (2015)	ELV	313-353	4.06-10.53	0.48-0.84
Höhler et al. (2018)	ELV	258-298	0.49-5.49	0.10-0.92
Ferreira-Pinto et al. (2019)	ELV	303-323	2.32-8.16	0.41-0.90

*ELV: Equilibrio líquido-vapor, ρ<sup>L</sup> y ρ<sup>V</sup>: densidad de la mezcla en fase líquida y vapor, H<sup>E</sup>: entalpía molar en exceso, x<sub>1</sub>: composición molar de CO<sub>2</sub>.*

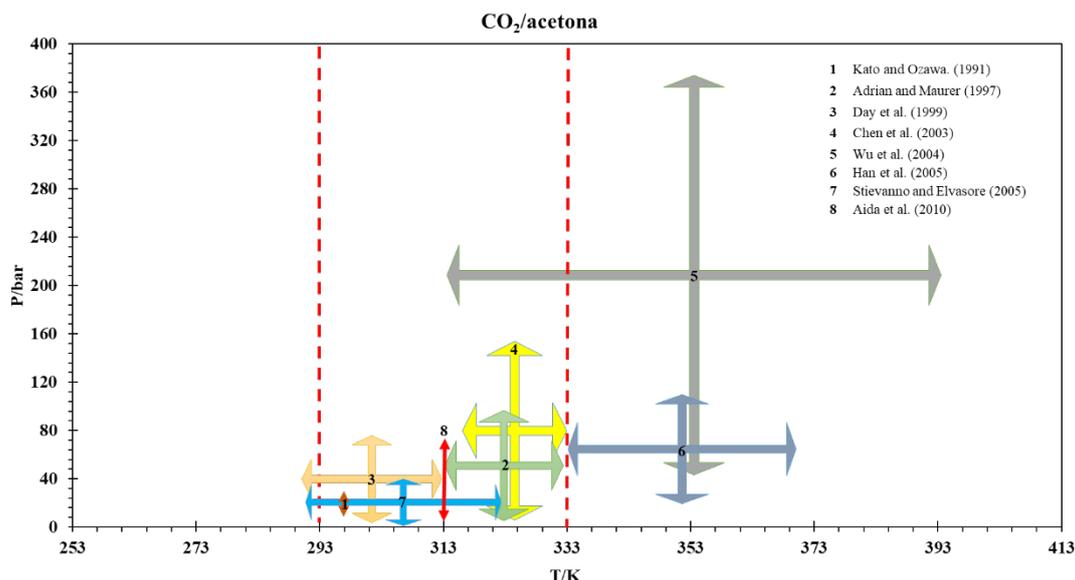
En la Figura 1.3 se han representado esquemáticamente los intervalos de los datos experimentales de ELV recopilados en la Tabla 1.1. Las flechas en horizontal ( $\leftrightarrow$ ) corresponden al intervalo de temperatura y en vertical ( $\updownarrow$ ) al intervalo de presión. Las líneas discontinuas representan los límites de temperatura y presiones en que las mediciones son más numerosas.



**Figura 1.3** Representación esquemática de los intervalos de Temperatura y presión de los datos experimentales de ELV de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, publicados

Como se puede apreciar en esta figura, entre las líneas discontinuas se encuentra el intervalo de temperatura de (298 K a 333 K) y en el intervalo de presión de (10 bar a 80 bar) se concentran la mayor cantidad de datos experimentales del ELV de la mezcla. A temperaturas por debajo de 298 K hay escasos datos y los que hay son en un intervalo pequeño de medición, que corresponden a Giacobbe (1992), Chiehming *et al.* (1998), Gui *et al.* (2011) y Höhler *et al.* (2018). Por otro lado, a temperaturas superiores a los 333 K también existen pocas referencias con limitados datos experimentales: Page *et al.* (1993), Han *et al.* (2005), Wu *et al.* (2006) y Sato *et al.* (2010).

En cuanto a la densidad, en la literatura consultada se encontraron 9 referencias con datos de densidad de la mezcla en la fase líquida y en 4 de ellas también para la fase vapor (Tabla 1.1).



**Figura 1.4** Representación esquemática de datos experimentales de densidad de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona en fase líquida

Como se aprecia en la Figura 1.4 la mayor cantidad de datos de densidad medidos se concentran en el intervalo de temperatura de 293 K a 333 K y fueron aportados por las referencias Kato *et al.* (1991), Adrian y Maurer (1997), Chiehming *et al.* (1998), Day *et al.* (1996-1999), Chen *et al.* (2003), Stievano and Elvassore (2005) y Aida *et al.* (2010). A bajas temperaturas por debajo de 293 K, no se han encontrado datos publicados para esta propiedad. En el caso de temperaturas por encima de 333 K, existen datos experimentales publicados en Wu *et al.* (2004) y Han *et al.* (2005).

En resumen, tanto a temperaturas inferiores a 273.15 K como superiores a 353.15 K, hay pocos datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona. Además, existen algunas inconsistencias entre los datos publicados, especialmente a temperaturas por encima de 333.15 K, como ya indicaron Hsieh y Vrabec (2015). En cuanto a la densidad, no hay datos para temperaturas por debajo de 293.15 K, lo cual supone una limitación ya que ésta se utiliza habitualmente para la determinación indirecta de la composición de la mezcla utilizando medidores de caudal de Coriolis en máquinas de refrigeración.

Finalmente, apenas hay datos experimentales de propiedades energéticas, necesarias para los balances de energía y cálculos de transferencia de calor. Por todo ello, consideramos necesario ampliar la base de datos existentes de propiedades termodinámicas de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, por medio de la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor y densidad de la fase líquida, en un intervalo adecuado para sistemas de refrigeración por

compresión/resorción, así como de otras propiedades energéticas como la entalpía de exceso y la capacidad calorífica. Además, para conciliar los distintos datos experimentales disponibles en la literatura, junto con los nuevos aportados en esta tesis, es de gran interés disponer de un modelo termodinámico robusto, capaz de estimar con exactitud valores para estas y otras propiedades derivadas en un amplio intervalo de condiciones de trabajo.

## 1.6 Nuevos absorbentes de CO<sub>2</sub> para sistemas de compresión /resorción

La acetona presenta unas características que la hacen favorable como absorbente de CO<sub>2</sub> en sistemas de refrigeración por compresión/resorción, pero también tiene algunos inconvenientes, como la inflamabilidad, toxicidad e incompatibilidad con ciertos materiales, como el vitón, la silicona o el neopreno, típicos en fabricación de juntas, por lo que su utilización no está recomendada. Por ello, es importante estudiar otros absorbentes que pueden ser una alternativa viable a la acetona.

Varios autores han analizado diferentes absorbentes para mezclas con CO<sub>2</sub>, además de la acetona. Henderson (1999) y Mozurkewich et al. (2000) realizaron estudios teóricos-experimentales sobre las prestaciones de ciclos de compresión/resorción operando con mezclas de CO<sub>2</sub>/acetona y comparando con otros absorbentes como el *N-methyl-2-pyrrolidone*, *neopentylglycol diacetate* y *γ-butyrolactone* que funcionan bajo las mismas condiciones de presión que los equipos de aire acondicionado de automóviles con R134a. En 2000, Spauschus y Hesse publicaron dos patentes (US6073354 y US6112547) sobre el uso de mezclas de CO<sub>2</sub> con distintos absorbentes orgánicos (*N-methyl-2-pyrrolidone*, *neopentylglycol diacetate*, *diisobutyl adipate*) para la misma aplicación. También, Yongming et al. (2007) desarrollaron un estudio en que ensayaron un acondicionador de aire de compresión/resorción que funcionaba con mezcla CO<sub>2</sub>/NMP. Estos absorbentes, que a priori tienen buenas propiedades para mezclas con CO<sub>2</sub>, en su mayoría son compuestos tóxicos, y por tanto no está recomendado su uso.

Otro tipo de compuestos químicos estudiados como absorbentes de CO<sub>2</sub>, son los Líquidos Iónicos. Estos consisten en sales orgánicas con bajo punto de fusión, no volátiles, no tóxicos, no inflamables y buena solubilidad con algunos gases como el CO<sub>2</sub>. Mozurkewich et al. (2014) ya indicaron la potencialidad de los líquidos iónicos como absorbentes de CO<sub>2</sub> en sistemas de refrigeración por compresión/resorción. Por otro lado, existen numerosos trabajos con líquidos iónicos orientados a la captura de CO<sub>2</sub>, pero en

condiciones de temperatura y presión distintas a las de interés en aplicaciones de refrigeración.

Por tanto, para la búsqueda de nuevos absorbentes para mezclas con CO<sub>2</sub> en sistemas de refrigeración por compresión/resorción, es conveniente considerar además de la solubilidad en CO<sub>2</sub>, otros aspectos como la toxicidad, inflamabilidad, coste, etc. para su selección. Para examinar el potencial de los líquidos seleccionados como absorbentes de CO<sub>2</sub>, puede compararse la solubilidad y otras propiedades termodinámicas con las de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona a las temperaturas de operación de los sistemas de compresión/resorción

## 1.7 Justificación y objetivos

El presente trabajo contribuye al desarrollo de nuevas mezclas de fluidos basados en CO<sub>2</sub> para refrigeración por compresión/resorción. Como punto de partida, se eligió la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona por ser considerada desde un principio de interés para esta aplicación. Como se ha mostrado anteriormente, los datos publicados de propiedades termodinámicas de esta mezcla corresponden mayoritariamente a temperaturas entre 30°C y 50°C, son escasos a temperaturas por debajo de 30°C, y presentan ciertas inconsistencias a temperaturas superiores a 50°C. Por ello se hace preciso completar las propiedades termodinámicas entre 10°C y 110°C con el fin de estudiar los sistemas de refrigeración y bombas de calor por compresión/resorción. Además, es necesario valorar los distintos datos experimentales existentes de las diversas propiedades, con el fin de obtener modelos termodinámicos robustos y de baja incertidumbre. Finalmente, es necesario continuar con la búsqueda de nuevos absorbentes, menos problemáticos que la acetona, que permitan impulsar esta tecnología en el campo de la refrigeración.

Así pues, esta tesis doctoral tiene como objetivo principal:

Ampliar la base de datos experimentales y modelar las propiedades termodinámicas relevantes para el estudio de sistemas de refrigeración por compresión/resorción con la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, y evaluar otros absorbentes para CO<sub>2</sub> para dicha aplicación.

Para lograr este objetivo general, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Diseñar, construir y validar un dispositivo experimental para la medida de la presión de vapor de mezclas con CO<sub>2</sub>.

- Determinar experimentalmente el equilibrio líquido-vapor y la densidad de la fase líquida de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, en las condiciones de interés en refrigeración por compresión/resorción.
- Modelizar termodinámicamente las propiedades de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, con un modelo termodinámico robusto, y proponer correlaciones específicas para algunas propiedades.
- Evaluar, con criterios adecuados, nuevos absorbentes de CO<sub>2</sub>, para sistemas de refrigeración por compresión/resorción.

## 1.8 Estructura de la tesis

La estructura de la tesis doctoral estará conformada por cinco capítulos. Que a continuación se enumeran y se explica su contenido.

En el Capítulo 1 se presentan los antecedentes, la justificación y los objetivos de la tesis doctoral. Tras una breve introducción sobre la importancia de la refrigeración desde el punto de vista económico y social, se presentan los retos y la problemática medioambiental a que se enfrenta la refrigeración. A continuación, se presenta el estado actual de los refrigerantes y su evolución, el papel que juegan los refrigerantes naturales, y el interés del dióxido de carbono como refrigerante natural. Se describen brevemente las ventajas y limitaciones de este refrigerante y su utilización en sistemas de refrigeración por compresión que en muchos casos requiere la implementación de ciclos trascríticos a muy altas presiones. Los ciclos de refrigeración de compresión/resorción con mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes permiten operar a menores presiones, en ciclos subcríticos, con potenciales mejoras en las eficiencias energética y exérgica del ciclo. Finalmente, se analiza la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona como mezcla de trabajo para esa aplicación, se identifican en la literatura las propiedades termodinámicas disponibles, así como las limitaciones de esta mezcla. Además, se describen otras alternativas de absorbentes distintos de la acetona para ser estudiados en el sistema de refrigeración por compresión/resorción.

En el Capítulo 2 se hace un estudio teórico-experimental sobre el equilibrio líquido-vapor y la densidad de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona requeridos para el estudio termodinámico del ciclo de refrigeración por compresión/resorción. Para ello, se determina la presión de vapor de las mezclas a distintas concentraciones y temperaturas, por medio del método estático y se explica el procedimiento empleado para el cálculo de la composición de las

fases. Además, se determina experimentalmente la densidad de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona en fase líquida entre 283.15 K y 353.15 K y distintas concentraciones. Para cada una de las propiedades medidas, se describe el dispositivo empleado, el procedimiento experimental, la calibración y la validación realizada. Se presentan los valores experimentales de cada propiedad, las correlaciones obtenidas para la presión de vapor y la densidad de la mezcla, así como la comparación con datos publicados en la literatura. Por último, se realiza un análisis de la ecuación de estado propuesta para la estimación de propiedades termodinámicas energéticas como la entalpía y la capacidad calorífica de la mezcla.

**Capítulo 3.** En este capítulo se realiza la modelización de propiedades termodinámicas de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona teniendo en cuenta las propiedades de presión de vapor, densidad y entalpía de exceso existentes de manera que se disponga de una amplia base de datos para el cálculo de las propiedades de esta mezcla de manera más precisa. Para ello, se describe el criterio utilizado para la selección de los datos experimentales que conforman la base de datos para el modelo, las ecuaciones de estado, la regla de mezcla y función alfa seleccionada. Además, se realiza una evaluación de las ecuaciones de estado Redlich-Kwong-Soave y Peng-Robinson sin parámetro de interacción binario. A continuación, se obtiene el parámetro de interacción binario para ambas ecuaciones de estado propuestas y, por último, se selecciona la ecuación de estado, regla de mezcla, función alfa y parámetro de interacción binario óptimo. Con el modelo seleccionado se determinan las propiedades termodinámicas, se comparan con los datos publicados en la literatura y se proponen correlaciones para determinar las propiedades termodinámicas de presión de vapor, densidad y entalpía. Finalmente, con los resultados se hace la representación de los diagramas termodinámicos de Dühring y de Entalpía-Composición.

En el Capítulo 4 se lleva a cabo un estudio de mezclas de CO<sub>2</sub> con distintos absorbentes que puedan sustituir a la acetona en sistemas de refrigeración por compresión/resorción. Para ello, se realiza una revisión bibliográfica en la cual se identifican absorbentes que puedan ser adecuados y que hayan sido propuestos para estos sistemas de refrigeración. Basado en los criterios de selección de los absorbentes propuestos en la literatura se seleccionan dos líquidos iónicos para su estudio. Se hace una búsqueda de las propiedades termodinámicas publicadas para estos líquidos iónicos, por no ser suficientes o no estar medidas. Se realiza la medición experimental de presión de vapor de los absorbentes seleccionados entre 283.15 K y 353.15 K utilizando el dispositivo descrito en el capítulo

2. Se determina el equilibrio líquido-vapor de ambas mezclas a partir de los datos experimentales obtenidos y se hace una comparación con los datos de la literatura. Por último, se realiza una representación del ciclo de refrigeración en el diagrama de Duhring y se realiza una comparación con la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona.

Finalmente, el Capítulo 5 recoge las conclusiones generales de la tesis y las recomendaciones para futuros trabajos.

## CAPÍTULO 2. DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR Y DENSIDAD DE LA MEZCLA CO<sub>2</sub>/ACETONA

---

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

## 2.1. Introducción

En este capítulo se describe la determinación del equilibrio líquido-vapor (ELV) de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona entre 283.15 K y 383.15 K. Para ello, se ha medido isotérmicamente la presión de vapor de distintas concentraciones de la mezcla por medio del método estático, y se ha determinado la composición del líquido y del vapor resolviendo el problema del equilibrio de fases por un procedimiento adecuado para altas presiones. Además, se ha medido la densidad de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona en la fase líquida, en un intervalo de temperatura desde 283.15 K hasta 353.15 K, a distintas concentraciones.

Para cada una de las propiedades, se describe el dispositivo empleado para la medición, así como el procedimiento experimental, la calibración y la validación realizadas. Se presentan los resultados experimentales y la comparación con valores publicados en la literatura. En el caso del equilibrio líquido-vapor, se describe también el procedimiento termodinámico empleado para el cálculo de la composición de las fases. Por último, se evalúa la capacidad de la ecuación de estado utilizada para el ELV para estimar entalpía de exceso y la capacidad calorífica a presión constante de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona.

## 2.2. Determinación del equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona

La determinación del equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona se llevó a cabo en dos fases: primero, se midió la presión de vapor de la mezcla a distintas concentraciones, entre 283.15 K y 383.15 K; segundo, a partir de los datos de presión, temperatura y composición total, se determinó la composición de las fases por medio de un proceso iterativo a partir de los coeficientes de fugacidad (método  $\phi-\phi$ ), calculados por medio de la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave. Debido a que no se disponía de un dispositivo experimental adecuado en el laboratorio del grupo CREVER para la medida a alta presión, se construyó uno nuevo, el cual fue diseñado, construido, calibrado y validado en el laboratorio.

### 2.2.1. Método de medida de la presión de vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona

El Grupo de Investigación en Ingeniería Térmica Aplicada – CREVER tiene una amplia experiencia en la medida de la presión de vapor de fluidos de trabajo para sistemas de refrigeración de absorción, conteniendo distintos refrigerantes como son agua o amoníaco. Para ello, dispone de distintos equipos experimentales, algunos de ellos para

presiones bajas y otros para altas. Entre los equipos capaces de medir a alta presión destaca el transductor de presión diferencial, capaz de medir presiones de vapor de hasta 7 MPa y temperaturas hasta 260 °C. Sin embargo, el empleo de este equipo para la medición de la presión de vapor de la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona fue descartado, en primer lugar porque la presión máxima esperable era superior a 7 MPa, y segundo debido a que el procedimiento existente para la preparación de las mezclas requiere el transporte del gas por medio de cilindros de toma de muestra, entre la botella de gas licuado y el dispositivo experimental, y debido a la alta presión del CO<sub>2</sub> (aproximadamente 65 bar a 25 °C) se consideró que la manipulación era peligrosa. Por ello, se optó por el diseño y construcción de un nuevo dispositivo experimental, que no requiriese el transporte del gas, sino que directamente pudiese cargarse en la celda de equilibrio desde la botella de gas licuado, y que soportara presiones más elevadas.

Previo al diseño del dispositivo se valoraron algunas características de este tipo de sistemas para adecuarlo a las necesidades y recursos del laboratorio. Según cómo se determina la composición de las fases, los métodos experimentales se pueden clasificar en *analíticos* (o de muestreo directo) y métodos *sintéticos* (o indirectos). Los primeros implican la determinación de las composiciones de las fases en equilibrio, tomando muestras de cada una y analizándolas fuera de la celda o usando métodos de análisis dentro de la celda a presión, según Kaiser *et al.* (1992). En cambio, los métodos sintéticos no requieren muestreo, sino que se prepara una mezcla de composición conocida y se mide la presión y temperatura. La composición de las fases puede determinarse posteriormente a partir de los valores experimentales resolviendo el problema del equilibrio de fases (Deiters *et al.*, 1986). Teniendo en cuenta esta clasificación se seleccionó el **método sintético** debido a la dificultad que supone la determinación de la composición de las fases, la no disposición de instrumentación para ello en nuestro laboratorio, y la experiencia previa del grupo de investigación, que hasta hoy siempre ha utilizado este método.

Otro aspecto a tener en cuenta en el diseño de un dispositivo para la determinación del equilibrio líquido-vapor, es si las fases están fluyendo (*dinámico*) o no (*estático*). Por un lado, con el método dinámico se obtienen valores isobáricos del ELV, y puede ser de tres tipos: flujo, circulación, y punto de rocío y burbuja. Cada método tiene un principio de funcionamiento que define el diseño del equipo que realizará la medición.

**Tabla 2.1** Comparación de los métodos estático y dinámico para la determinación del equilibrio líquido-vapor (Chasoy, 2012; Hála et al., 1958)

<b>Método Estático</b>	<b>Método Dinámico</b>		
	<b>Circulación</b>	<b>Flujo</b>	<b>Punto de rocío y burbuja</b>
<b>Ventajas</b>			
Bajo consumo de muestra	Alcanza rápido el equilibrio	Alcanza muy rápido el equilibrio	Bajo consumo de muestra
Datos de medición precisos	Determina con exactitud la temperatura de equilibrio	Utilizado en sistemas inestables térmicamente Útil para sistemas de miscibilidad limitada	Método simple
Trabaja en cualquier sistema (líquido/líquido, sólido/líquido, Gas/líquido)	Circulación entre fase vapor y líquida	Usado en procesos de destilación	Usado en sistemas de hidrocarburos y/o compuestos de bajo peso molecular
<b>Desventajas</b>			
Dificultad para cargar y retirar la muestra	Requiere métodos de análisis de fases de equilibrio	Alto consumo de reactivos	No es precisa la determinación del equilibrio
Montaje y construcción del equipo complejo	Montaje y construcción del equipo complejo	La carga de la muestra al equipo es complicada	Método experimental requiere mucho tiempo Monitoreo constante de la presión y volumen
<b>Condiciones de operación</b>			
No tiene límite de presión	Baja y media presión	Alta presión	Alta presión

Por otro lado, el método estático consiste en introducir la mezcla en una celda de equilibrio, que permanece cerrada, conectada a un medidor de presión e introducida en un sistema para controlar su temperatura (baño termostático u horno). La mezcla se agita mecánicamente hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico, obteniendo valores isotérmicos del ELV. El método estático ofrece resultados más exactos, sobre todo en sistemas en los que la temperatura de equilibrio este cerca del punto crítico de uno de los componentes de la mezcla (Oliveira, 2003). Las ventajas y desventajas, y las condiciones de operación de estos métodos se resumen en la siguiente Tabla 2.1 (Chasoy, 2012; Hála et al. 1958).

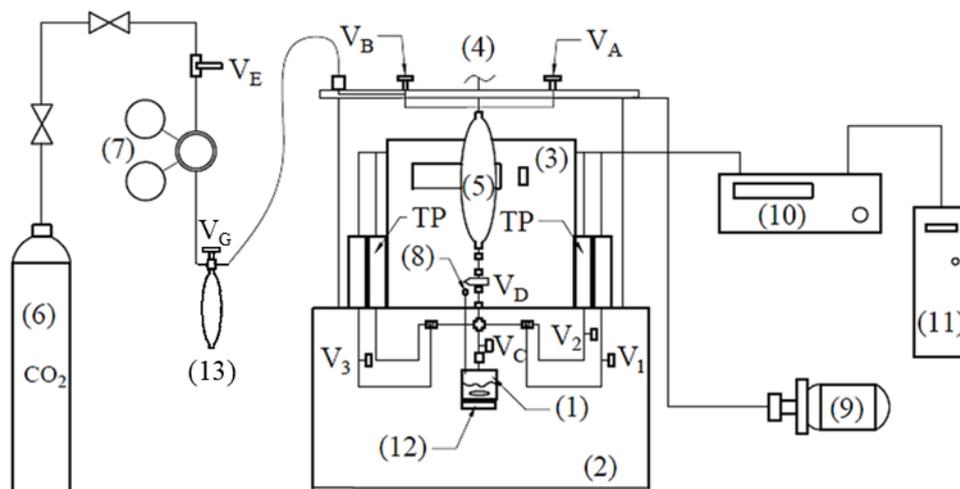
Para el diseño del dispositivo experimental se seleccionó el **método estático**, debido a las características de la mezcla a determinar, además de la experiencia del propio grupo de investigación que tiene sobre este tipo de dispositivos.

En resumen, para la determinación del equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona se diseñó y construyó un dispositivo experimental basado en el método estático-sintético, que permitiese la medida de la presión de vapor a distintas temperaturas, y posteriormente determinar la composición de las fases a partir de los datos de presión, temperatura y composición total, por medio de un procedimiento adecuado.

### **2.2.2. Descripción del dispositivo experimental para la medida de presión de vapor**

La parte principal del dispositivo experimental (Figura. 2.1) consiste en una celda de equilibrio (1) en la que se introduce una cantidad determinada de acetona, y un cilindro auxiliar (5) que contiene una cantidad determinada de CO<sub>2</sub>. Tanto la celda como el cilindro están fabricados en acero inoxidable SS316, para una alta resistencia mecánica, térmica y química. El volumen de la celda de equilibrio es de  $(10.74 \pm 0.02)$  cm<sup>3</sup>, mientras que el del cilindro auxiliar es de aproximadamente 150 cm<sup>3</sup>. Para medir la presión se dispone de cuatro transductores (TP) para distintos intervalos: (0-1, 0-10, 10-50 y 50-100) bar. Dependiendo de la presión estimada las válvulas V1, V2 y V3, que protegen los transductores de sobrepresiones, estarán abiertas o cerradas, lo cual afecta al volumen final del sistema. Entre el cilindro auxiliar y la celda hay dos válvulas (V<sub>C</sub> y V<sub>D</sub>) que permiten aislar del sistema tanto la celda de equilibrio como el cilindro auxiliar, respectivamente. El CO<sub>2</sub> proviene de una botella de gas licuado (6) a través de un regulador de presión (7) y la válvula del cilindro auxiliar (V<sub>B</sub>). Otra válvula (V<sub>A</sub>) permite la evacuación del gas. La temperatura del cilindro auxiliar y de la celda de equilibrio se miden por medio de dos sondas de temperatura Pt-100 (4 y 8). Las señales de los transductores de presión y de las sondas de temperatura se recogen en un adquisidor de datos (10) Agilent (mod. 34970A) conectado a un PC (11). La lectura de estos datos en el PC se lleva a cabo por medio de un programa informático realizado con el software Visual Engineering Environment, v.9 (Keysight). Una bomba de vacío COMECTA-IVYMEN permite la evacuación de aire y gases incondensables del interior del dispositivo, y un agitador magnético (12) Thermo Scientific (mod. CIMAREC) permite la homogeneización de la mezcla durante la medida. Finalmente, toda la parte del dispositivo en la que se encuentra la mezcla se sumerge en un baño térmico (2) con una

mezcla de agua y etilenglicol al 40 %, cuya temperatura está controlada por un termostato (3) Julabo (mod. EH).



**Figura 2.1** Diagrama de dispositivo experimental para medir presión de vapor: (1) celda de equilibrio, (2) baño térmico, (3) termostato, (4) Pt100 del cilindro auxiliar, (5) cilindro auxiliar, (6) botella de gas licuado, (7) regulador de presión, (8) Pt100 celda de equilibrio, (9) bomba de vacío, (10) adquisidor de datos, (11) PC, (12) agitador magnético, (TP) transductores de presión, (V<sub>A</sub>) válvula de salida de gas y de evacuación, (V<sub>B</sub>) válvula de entrada de gas, (V<sub>C</sub>, V<sub>D</sub>) válvulas intermedias, (V<sub>1-3</sub>) válvulas de los transductores de presión.

### 2.2.3. Procedimiento experimental

A continuación, se describe detalladamente el procedimiento experimental para la preparación de las muestras, medida de la presión de vapor, y limpieza del dispositivo.

#### Preparación de la muestra

En primer lugar, se introduce la cantidad de acetona deseada en la celda de equilibrio (1 en Figura 2.1) por medio de una jeringuilla. Por diferencia de masa, medida con una balanza analítica Mettler Toledo (mod. AE260), se determina la cantidad de acetona introducida en la celda. Con la acetona en su interior, se conecta la celda de equilibrio al dispositivo experimental a través de la válvula V<sub>C</sub> que inicialmente se encuentra cerrada. A continuación, se procede a realizar la desgasificación de la celda de equilibrio y del resto del sistema de medida para evacuar el aire y otros gases incondensables. El proceso de desgasificación se realiza introduciendo la celda de equilibrio dentro de un recipiente en el que se vierte nitrógeno líquido, con el fin de congelar la acetona y evitar que se evacúe por acción de la bomba de vacío. Cuando el interior de la celda de equilibrio se

congela completamente (puede contralarse por la presión) se abren las válvulas V<sub>A</sub>, V<sub>C</sub> y V<sub>D</sub> y se hace vacío por medio de la bomba (9) durante al menos 3 min. A continuación, se cierra la válvula V<sub>C</sub> y se descongela la muestra aplicando aire caliente. Se mantiene el vacío al resto del dispositivo durante 5 min hasta alcanzar un valor de presión inferior a 0.02 kPa. Finalmente se cierra V<sub>A</sub>.

A continuación, se procede a introducir el CO<sub>2</sub>. Éste proviene directamente de una botella de gas licuado (6) ubicada en el exterior del laboratorio. Se abre la válvula V<sub>E</sub> que permite la entrada del gas en el laboratorio y por medio de un regulador de presión (7) se controla la entrada del gas, que llega al cilindro auxiliar (5) a través de la válvula V<sub>B</sub>. Las válvulas V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> y V<sub>3</sub> deben estar abiertas o cerradas en función de cuál sea la presión estimada previamente para conseguir una cantidad de CO<sub>2</sub> adecuada para la mezcla. Para ello, se calcula la presión de CO<sub>2</sub> que se requiere para conseguir una determinada masa a la temperatura a la que se encuentra el cilindro auxiliar. Dicho cálculo se realiza con la ecuación de estado para CO<sub>2</sub> propuesta por Span y Wagner, (1996). Una vez introducido el CO<sub>2</sub> en el cilindro auxiliar se cierra la válvula V<sub>B</sub> y se espera hasta alcanzar el equilibrio térmico, tras lo cual se recalcula, con la ecuación anterior, la masa exacta de CO<sub>2</sub> introducida. Si ésta no es adecuada puede corregirse, bien introduciendo más cantidad de gas o bien evacuando.

Finalmente, con la cantidad de acetona deseada en la celda de equilibrio, y la de CO<sub>2</sub> en el cilindro auxiliar, se traspasa este hasta la primera abriendo la válvula V<sub>C</sub>. Para facilitar este traspaso, la celda de equilibrio se sumerge nuevamente en nitrógeno. Cuando la presión alcanza un mínimo, se cierra la válvula V<sub>D</sub> para aislar el cilindro, se descongela la mezcla de CO<sub>2</sub> y acetona con aire caliente, y se coloca un agitador magnético (12) en la base de la celda de equilibrio para mantener la agitación durante toda la medida. Finalmente, se sumerge el dispositivo experimental en el baño térmico para controlar la temperatura del experimento.

### **Medición de la presión de vapor**

Se selecciona la primera temperatura de medida (10 °C) en el termostato, y se espera hasta que la muestra en la celda de equilibrio alcance dicha temperatura, corrigiendo el valor del termostato si fuera necesario. Conforme la temperatura varía también lo hace la presión, por lo que es necesario vigilar el valor de ésta por si hubiese que abrir o cerrar las correspondientes válvulas que protegen los transductores de presión, con el fin de

medir siempre con aquel transductor que mayor precisión y exactitud tenga en cada momento. Esto da lugar a distintos escenarios, en los que el volumen del sistema de medida cambia, ya que entre cada válvula y su transductor de presión correspondiente hay un cierto tramo de tubo y de volúmenes muertos debidos a las propias válvulas. En la Tabla 2.2 se recogen los distintos escenarios de medida posibles, y el volumen del sistema en cada caso, cuya calibración se describirá más adelante.

Cuando los valores de temperatura y presión permanecen constantes, con una cierta variabilidad, se considera que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico, y se procede a tomar 10 lecturas de presión y temperatura, durante un periodo de 1 min, mediante el sistema de adquisición de datos. A continuación, se selecciona la siguiente temperatura de consigna (a intervalos de 10 °C) y se repite el proceso de medida hasta completar todas las medidas (hasta 110 °C).

### **Vaciado y limpieza del dispositivo experimental**

Al finalizar la medición de la presión a todas las temperaturas, se programa el baño térmico para un rápido enfriamiento para extraer el dispositivo experimental cuando la temperatura es inferior a 40 °C. Cuando el dispositivo está fuera del baño térmico, se cierra la válvula de la celda V<sub>C</sub> y se realiza la evacuación abriendo parcialmente las válvulas V<sub>A</sub> y V<sub>D</sub>, liberando lentamente el gas. A continuación, se desmonta la celda de equilibrio, se extraen los restos de la muestra, y se realiza la limpieza con agua y acetona para limpieza. Finalmente, la celda se introduce en una estufa para secarla antes de volver a utilizarla.

### **2.2.4 Calibración y validación del dispositivo experimental, y estimación de incertidumbres**

Antes de comenzar con las medidas de la presión de vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, se realizó la calibración de los cuatro transductores de presión, las dos sondas de temperatura y del volumen del sistema de medida en los distintos escenarios posibles. Finalmente, se validó el dispositivo experimental para la medida de presión con cada uno de los transductores.

#### **Calibración de los transductores de presión**

La calibración de los transductores de presión se realizó siguiendo el procedimiento de calibración estándar descrita en la guía *Guidelines on the Calibration of*

*Electromechanical Manometers EURAMET*), adecuada para instrumentos con una incertidumbre expandida ( $k=2$ ) esperada entre 0.05 % y 0.2 % del fondo de escala. Se calibraron los cuatro transductores de presión utilizando nitrógeno seco en un sistema neumático de presión controlable, y usando como valor de presión de referencia un calibrador modular Druck (mod. DPI 620). El intervalo de trabajo por cada transductor de presión es el siguiente: TP-1: (0-1) bar; TP-2: (1-10) bar; TP-3 (10-50) bar; y TP-4 (50-100) bar.

El procedimiento de calibración consiste en medir 11 puntos de presión, en orden ascendente y descendente para evaluar la histéresis, en el intervalo de presión del transductor. Además, se realizan 3 repeticiones en cuatro puntos intermedios (0, 20, 50 y 80) % del fondo de escala, para evaluar la repetitividad. En cada uno de estos puntos se mide la presión del calibrador de referencia y la intensidad (mA) del transductor que se quiere calibrar, cuya relación es lineal en el intervalo de 4 mA a 20 mA. Además, se tuvo en cuenta el efecto de la temperatura realizando la calibración a 3 temperaturas diferentes: 25 °C, 50 °C y 80 °C.

A partir de la calibración realizada y de las especificaciones de cada transductor, se estimó la incertidumbre de medida de cada uno de ellos, según la guía de estimación de incertidumbres GUM, siendo  $u(p_{TP1}) = 0.0005$  MPa,  $u(p_{TP2}) = 0.001$  MPa,  $u(p_{TP3}) = 0.005$  MPa y  $u(p_{TP4}) = 0.008$  MPa, respectivamente.

La incertidumbre estimada para las fracciones molares de cada fase en equilibrio es de 0.0005.

### **Calibración de las sondas de temperatura**

La calibración de las sondas de temperatura se realizó mediante el procedimiento establecido por la ITS-90 (Preston-Thomas, 1990). Este procedimiento se establece para diferentes rangos de temperaturas y según el tipo de construcción del termómetro. En la calibración se usó un calibrador termostático (Mod. PULSAR), un termómetro de precisión ASL (mod. F250), una sonda de temperatura Pt-100 de referencia y las sondas de temperatura Pt-100 a calibrar. El procedimiento de calibración se realizó midiendo en primer lugar la resistencia de las sondas a calibrar en el punto de fusión del agua  $R$  (0.0 °C) cuyo valor se corrigió para tener el del punto triple  $R$  (0.01 °C), de acuerdo al Procedimiento TH-005 del CEM. A continuación, se introdujeron las dos sondas en el

calibrador termostático (PULSAR) y se midió la resistencia de cada una de las dos sondas a calibrar y la temperatura de referencia, en distintos puntos (30, 50, 70 y 110) °C. En cada medición se tomaron 10 valores durante de 1 min. A partir de los valores de resistencia de las sondas a calibrar, y de las temperaturas de referencia, se obtuvieron las constantes características de cada sonda por medio del procedimiento descrito para la ITS-90. La incertidumbre estimada para las dos sondas de temperatura ( $k=2$ ) es de  $u(T)=0.05$  K.

### Calibración del volumen

Para determinar de la cantidad de CO<sub>2</sub> introducida en el cilindro auxiliar, y para determinar la composición de las fases a partir de las medidas obtenidas en un dispositivo basado en el método estático, es fundamental conocer con exactitud el volumen del sistema de medida en los distintos escenarios posibles, producidos por la posición de las válvulas V<sub>1</sub> a V<sub>4</sub>. El volumen en cada uno de los casos se determinó por medio de un procedimiento que consiste en la expansión de un gas, en este caso nitrógeno seco, desde el sistema cuyo volumen ( $V_S$ ) se quiere determinar, a un reservorio de volumen perfectamente conocido ( $V_R$ ). Midiendo la presión inicial ( $P_I$ ) y final ( $P_F$ ) del proceso de expansión, se puede determinar el volumen inicial del sistema ( $V_S$ ) suponiendo que el gas se comporta como ideal y que la temperatura es constante:

$$P_I * V_S = P_F * (V_S + V_R) \quad (2.1)$$

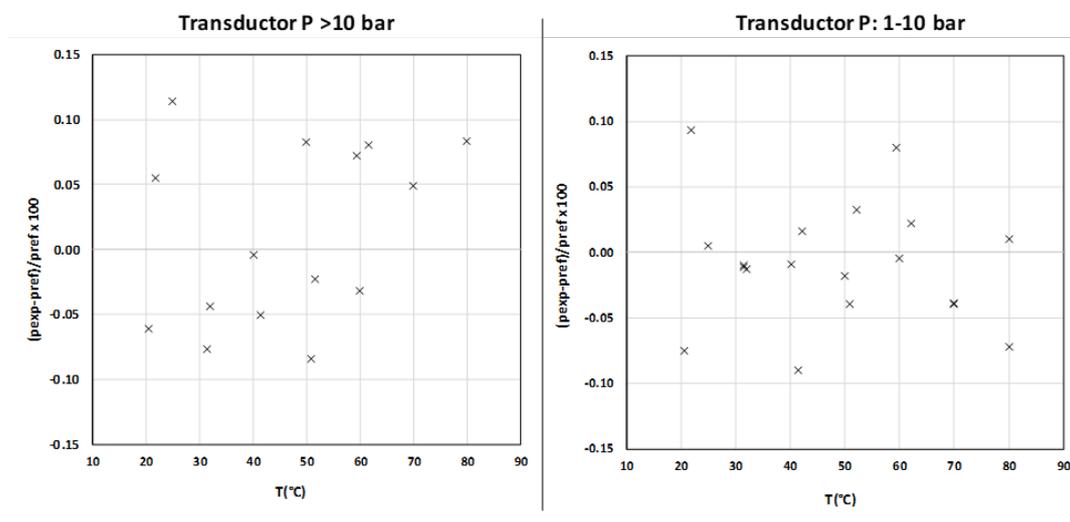
El procedimiento se repite 10 veces para cada escenario. El reservorio utilizado consiste en un cilindro auxiliar de acero inoxidable SWAGelok, con un volumen previamente calibrado de  $V_R = (1037.8 \pm 0.2)$  cm<sup>3</sup>. Los volúmenes e incertidumbre de cada uno de los escenarios posibles se recogen en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Posibles escenarios de trabajo y volumen en función de las válvulas abiertas

Transductor de presión	P (bar)	Configuración de las válvulas	V (cm <sup>3</sup> )	u(V) (cm <sup>3</sup> )	V <sub>cel+tub</sub> (cm <sup>3</sup> )	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> )
TP-4	50-100	Cerradas	167.56	0.42	10.74	178.30
TP-3	10-50	V3 abierta	168.90	0.13	10.74	179.40
TP-2	1-10	V2 y V3 abiertas	170.07	0.07	10.74	180.81
TP-1	0-1	Abiertas	170.72	0.12	10.74	181.46

## Validación del dispositivo experimental

Para validar el dispositivo experimental, se midió la presión de una cantidad de gas conocida, a distintas temperaturas. Para ello se utilizó tanto dióxido de carbono como nitrógeno seco. A partir del volumen y la temperatura, se determinó la presión del gas por medio de ecuaciones de estado específicas (Span y Wagner, 1996; Span *et al.* 2000), y se compararon los resultados con las medidas experimentales. Las desviaciones relativas obtenidas están por debajo del 0.11 % (ejemplo en la Fig. 2.2 para TP-2 y TP-3) valores inferiores a las incertidumbres estimadas para cada transductor, por lo que se considera validada la medida de la presión por medio del dispositivo experimental.



**Figura 2.2** Desviaciones relativas entre valores experimentales y de referencia (Span y Wagner, 1996; Span *et al.* 2000) para los transductores de presión TP-2 (1-10 bar) y TP-3 (P> 10 bar)

### 2.2.5 Determinación de las composiciones de las fases.

En el método sintético, una vez se dispone de valores de presión de vapor a distintas temperaturas y composiciones totales, se debe calcular la composición de las fases en equilibrio. Para ello, se resuelve el problema del equilibrio de fases, cuyo punto de partida es que las fugacidades de cada componente  $i$  en la mezcla es igual en cada una de sus fases ( $L$ : líquido,  $V$ : vapor):

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.2)$$

En esta igualdad, los valores de las fugacidades de cada componente en el líquido ( $f_i^L$ ) y en el vapor ( $f_i^V$ ) se pueden calcular de diversas formas, según las aproximaciones que puedan considerarse de acuerdo con el sistema que se estudia. Por ejemplo, la fase vapor se puede representar de forma ideal por la ley de Raoult, o bien por medio de una ecuación de estado, ya sea virial o empírica. A su vez, la fase líquida puede también suponerse ideal, o bien corregida por medio de los coeficientes de actividad.

Según Prausnitz *et al.* (2000) cuando en una mezcla líquida, en equilibrio con su vapor a una cierta temperatura  $T$ , uno de los componentes es subcrítico ( $T_c < T$ ) y el otro supercrítico ( $T_c > T$ ) se considera que se da un equilibrio líquido-vapor a alta presión. Ciertas estrategias que son válidas en otros sistemas para resolver el problema de equilibrio de fase, como son las leyes de Raoult o Henry, o el uso de coeficientes de actividad, no lo son en el caso de equilibrios a alta presión. En estos casos, la experiencia demuestra que la mejor estrategia es expresar las fugacidades de ambas fases en función de los coeficientes de fugacidad (ec. 2.3), calculándolos a partir de una misma ecuación de estado.

$$\phi_i^L x_i = \phi_i^V y_i \quad (2.3)$$

donde  $\phi_i^L$  y  $\phi_i^V$  son los coeficientes de fugacidad del componente  $i$  en la fase líquida y vapor, respectivamente,  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$  en la fase líquida, e  $y_i$  es la fracción molar del componente  $i$  en la fase vapor.

Puesto que la temperatura crítica del CO<sub>2</sub> es aproximadamente 31 °C, para este trabajo se ha considerado el enfoque termodinámico representado en la ec. (2.3), ya que las medidas experimentales se han realizado en un intervalo entre 283.15 K y 383.15 K, por encima de la presión crítica del CO<sub>2</sub> puro.

Puesto que los coeficientes de fugacidad dependen a su vez de las composiciones de las fases, la ec. (2.3) debe resolverse por medio de un método iterativo. En la literatura se pueden encontrar diversos algoritmos, todos ellos similares, para resolver el problema de equilibrio de fases a alta presión. En el presente trabajo, se optó por usar el algoritmo propuesto por Akberov (2011) para sistemas multicomponentes a alta presión usando la ecuación de estado de estado de Redlich-Kwong modificada por Soave en 1972 (ec. 2.4). La elección de ésta es acorde con el trabajo publicado por Salavera *et al.* (2017) según el cual, esta ecuación de estado presenta los mejores resultados para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona

cuando se compara con otras ecuaciones de estado usadas habitualmente para esta mezcla, como son las ecuaciones de estado de Peng-Robinson o Lee-Kesler-Plöcker.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)} \quad (2.4)$$

donde  $p$  es la presión,  $R$  la ecuación de los gases,  $T$  la temperatura,  $a$  y  $b$  los coeficientes de atracción y repulsión,  $V_m$  el volumen molar y  $\alpha$  el factor introducido por Soave.

Una vez seleccionada la ecuación de estado, otra elección importante es la regla de mezcla. Revisando la bibliografía relacionada con esta mezcla y con ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave (Tabla 2.3), las reglas de mezcla más usadas en este caso son las de Van der Waals, Huron-Vidal, parámetros de volumen lineal y la clásica estándar, siendo ésta última la que más ha sido utilizada, y la que fue finalmente elegida para este trabajo, por considerarla suficientemente precisa.

**Tabla 2.3** Resumen de las reglas de mezcla de la ecuación de estado Redlich-Kwong-Soave utilizadas en la literatura para CO<sub>2</sub>/acetona

Referencia	Eos	Regla de mezcla
Katayama et al. (1975)	RK + Redlich Kister g-model	Clásica
Traub and Stephan (1990)	Redlich-Kwong-Soave	Huron-Vidal
Chiu et al. (2008)	Patel-Teja, Peng-Robinson y Redlich-Kwong-Soave	Clásica
Gui et al. (2011)	Redlich-Kwong-Soave	-
Salavera et al. (2017)	Lee- Kesler-Plöcker, Peng-Robinson y Redlich-Kwong-Soave	Clásica
Moreira-da-Silva et al. (2019)	Peng-Robinson y Redlich-Kwong-Soave	Clásica

La regla de mezcla se aplica a los parámetros de atracción y repulsión ( $b/m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) de la ecuación de estado:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (2.5)$$

En la ec. (2.5),  $a_i$ ,  $a_j$  y  $b_i$  son los parámetros de atracción y repulsión de los componentes puros y se calculan a partir de las propiedades críticas de los mismos (ec. 2.6), cuyos valores que fueron tomados de Rowley *et al.* (2010) y se recogen en la Tabla 2.4. El parámetro de interacción binaria ( $k_{12}$ ) presente en el parámetro  $a$  en la ecuación (2.5), es

el único parámetro que se obtiene por regresión de los datos experimentales en el proceso iterativo.

$$a_{i,j} = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad b_i = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.6)$$

**Tabla 2.4** Propiedades de los componentes puros, Rowley et al. (2010)

Componentes	T <sub>c</sub> /K	p <sub>c</sub> /MPa	η/debye	ω	Z <sub>RA</sub>
Dióxido de Carbono	304.21	7.383	0	0.223621	0.27256
Acetona	508.2	4.701	2.88101	0.306527	0.24468

En la ec. (2.4), la función de Soave (o función- $\alpha$ ) se obtuvo siguiendo el método propuesto por Mathias *et al.* (1991) y se expresa en la ec. (2.7). Esta función es válida para fluidos supercríticos y subcríticos, y para moléculas no polares y polares, por lo que fue elegida para este trabajo ya que el CO<sub>2</sub> es una molécula no polar y la acetona polar, y mientras el primero se encuentra en estado supercrítico a temperaturas superiores a 31 °C, la acetona se encuentra siempre en estado subcrítico a las temperaturas de trabajo de este estudio.

$$\alpha(T) = \left[ 1 + m_i \left( 1 - T_{r,i}^{1/2} \right) - \eta_i (1 - T_{r,i}) (0.7 - T_{r,i}) \right]^2 \quad (2.7)$$

En esta ecuación,  $T_{r,i}$  es la temperatura reducida ( $T/T_{c,i}$ ),  $\eta_i$  es el momento dipolar y  $m_i$  es un polinomio que depende del factor acéntrico ( $\omega_i$ ), y que se obtiene por la siguiente expresión:

$$m_i = 0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2 \quad (2.8)$$

Los valores de  $\eta_i$  y  $\omega_i$  para dióxido de carbono y acetona se muestran en la Tabla 2.4.

El método iterativo propuesto por Akberov (2011) parte de los valores isotérmicos de presión y la composición total ( $z_i$ ) de cada componente  $i$ . Antes de la primera iteración, el parámetro de interacción se considera  $k_{12} = 0$  como valor de inicio. La relación entre

los coeficientes de fugacidad se conoce como valor- $K$ , y según la ec. (2.3) también es la relación entre la composición de las fases para cada componente:

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.9)$$

Inicialmente, se le puede dar un valor según la aproximación de Wilson (1968):

$$K_i = \frac{p_{c,i}}{p} \exp \left[ 5.37(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right] \quad (2.10)$$

A partir de estos valores- $K$ , la calidad o fracción del vapor ( $q$ ) se puede determinar resolviendo la ecuación de Rachford-Rice (1952):

$$\sum_{i=1}^2 \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + q(K_i - 1)} = 0 \quad (2.11)$$

A partir del valor de  $q$ , de los valores- $K$  y de la composición total ( $z_i$ ), la composición de las fases líquida ( $x_i$ ) y vapor ( $y_i$ ) se puede obtener de acuerdo con las ecs. (2.12 y 2.9), respectivamente:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + q(K_i - 1)} \quad (2.12)$$

Una vez obtenidas las composiciones de cada fase para cada componente, se calculan los coeficientes de fugacidad a partir de la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave, para la fase vapor y la fase líquida. Para la fase vapor:

$$\ln \phi_i^V = (Z^V - 1) \frac{B_i}{B^V} - \ln(Z^V - B^V) - \frac{A^V}{B^V} \left( \frac{2\sqrt{A_i}}{\sqrt{A^V}} - \frac{B_i}{B^V} \right) \ln \left( \frac{Z^V + B^V}{Z^V} \right) \quad (2.13)$$

donde

$$A^V = y_1^2 A_1 + y_2^2 A_2 + 2y_1 y_2 A_{12} \quad (2.14)$$

$$B^V = y_1 B_1 + y_2 B_2 \quad (2.15)$$

siendo los parámetros adimensionales  $A_i$  y  $B_i$ :

$$A_i = 0.42747 \alpha_i \frac{p_{R_i}}{T_{R_i}^2} \quad (2.16)$$

$$B_i = 0.08664 \frac{p_{r_i}}{T_{r_i}} \quad (2.17)$$

y el parámetro de mezcla:  $A_{12} = (1 - k_{12})\sqrt{A_1 A_2}$

En la ecuación (2.13), el valor del factor de compresibilidad ( $Z^V$ ) se obtiene resolviendo la ecuación de estado. En el caso de la fase líquida, las ecs. (2.13-2.17) son iguales, sustituyendo la composición de la fase vapor ( $y_i$ ) por la de la fase líquida ( $x_i$ ), así como el factor de compresibilidad, que se determina resolviendo la ecuación de estado para la fase líquida ( $Z^L$ ).

Una vez calculados los coeficientes de fugacidad en la fase líquida y vapor, se recalcula el valor- $K_i$  (ec. 2.9) y se comparan con los valores iniciales para ver si la diferencia cumple cierta tolerancia:

$$\sum (K_{i,\text{inicial}} - K_{i,\text{final}})^2 < 10^{-6} \quad (2.18)$$

Si el valor es mayor que la tolerancia indicada, el proceso iterativo se repite comenzando con los nuevos valores  $K_i$ . Si el valor es menor que la tolerancia, la convergencia se da por buena y se pasa al balance de materia.

Para obtener el valor más adecuado del parámetro de interacción binaria ( $k_{12}$ ), se utilizó la función objetivo de máxima verisimilitud, considerando las diferencias entre la presión, temperatura y densidad experimentales y calculadas:

$$OF = \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{cal}}}{\sigma_p} \right)^2 + \left( \frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{cal}}}{\sigma_T} \right)^2 + \left( \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{cal}}}{\sigma_\rho} \right)^2 \right] \quad (2.19)$$

Para el cálculo de la densidad, se determina el volumen de la fase líquida a partir de la ecuación de estado ( $V_{m,RSK}$ ) y se corrige por el término de corrección de Peneloux ( $c$ ) Peneloux *et al.* (1982):

$$V_m^L = V_{m,RSK} - c \quad (2.20)$$

El término de corrección de volumen de Peneloux para la mezcla se calcula como:

$$c = x_1 \cdot c_1 + x_2 \cdot c_2 \quad (2.21)$$

donde  $x_i$  y  $c_i$  son la fracción molar y el término de corrección de volumen para los componentes puros. El valor de  $c_i$  depende de las propiedades críticas y del parámetro Rackett ( $Z_{RA,i}$ ) de los componentes puros (Tabla 2.4):

$$c_i = 0.40768 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} (0.29441 - Z_{RA,i}) \quad (2.22)$$

Como resultado de este proceso iterativo, se obtienen la composición de fase y los valores isotérmicos de los parámetros de interacción binaria  $k_{12}$ . Los valores isotérmicos de  $k_{ij}$  pueden correlacionarse en función de temperatura por medio de una función lineal:

$$k_{12}(T) = k_{12}^{(0)} + k_{12}^{(1)} \cdot T/K \quad (2.23)$$

El algoritmo de cálculo se programó en el lenguaje informático MATLAB®.

## 2.2.6 Resultados experimentales

En la Tabla 2.5 se muestra los valores de equilibrio líquido-vapor para la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona en el intervalo de temperatura de 283.15 K a 383.15 K, cada 10 K. La tabla muestra los valores experimentales de la presión de vapor y temperatura, y las composiciones de las fases en equilibrio, expresadas tanto en fracción molar como másica de CO<sub>2</sub>.

Los valores isotérmicos del parámetro de interacción binaria se correlacionaron con la temperatura:

$$k_{12}(T) = 0.01181 - 3.6 \times 10^{-5} \cdot T/K \quad (2.24)$$

**Tabla 2.5** Presión de vapor de la mezcla de CO<sub>2</sub>(1)/acetona(2) de 283.15 K a 383.15 K, para diferentes composiciones en fracción molar ( $x_1, y_1$ ) y másica ( $w^l_1, w^v_1$ )

$p/\text{MPa}$	$x_1$	$y_1$	$w^l_1$	$w^v_1$	$p(\text{MPa})$	$x_1$	$y_1$	$w^l_1$	$w^v_1$
$T = 283.15 \text{ K}$					$T = 293.15 \text{ K}$				
0.099	0.0236	0.8515	0.0180	0.8131	0.121	0.0225	0.8041	0.0172	0.7570
0.257	0.0674	0.9429	0.0520	0.9261	0.311	0.0656	0.9232	0.0506	0.9012
0.472	0.1258	0.9689	0.0984	0.9594	0.508	0.1096	0.9527	0.0854	0.9386
0.664	0.1768	0.9779	0.1401	0.9711	0.699	0.1515	0.9654	0.1193	0.9549
0.882	0.2334	0.9834	0.1877	0.9782	0.959	0.2073	0.9746	0.1656	0.9668
1.261	0.3291	0.9885	0.2713	0.9849	1.511	0.3209	0.9837	0.2639	0.9786
1.515	0.3909	0.9905	0.3275	0.9875	1.792	0.3764	0.9862	0.3141	0.9819
1.737	0.4435	0.9918	0.3768	0.9892	1.848	0.3874	0.9866	0.3243	0.9824
1.803	0.4591	0.9921	0.3918	0.9896	1.868	0.3912	0.9867	0.3275	0.9826
1.917	0.4856	0.9927	0.4174	0.9904	2.181	0.4510	0.9886	0.3840	0.9850
2.072	0.5211	0.9933	0.4519	0.9912	2.313	0.4758	0.9893	0.4079	0.9859
2.440	0.6033	0.9945	0.5354	0.9928	2.456	0.5022	0.9899	0.4333	0.9867
3.162	0.7567	0.9963	0.7021	0.9952	2.690	0.5447	0.9908	0.4755	0.9879
3.546	0.8339	0.9972	0.7918	0.9963	2.726	0.5512	0.9910	0.4820	0.9881
3.634	0.8508	0.9974	0.8121	0.9965	3.673	0.7142	0.9936	0.6544	0.9916
					3.824	0.7390	0.9940	0.6824	0.9921
					4.020	0.7705	0.9944	0.7181	0.9926
					4.307	0.8155	0.9950	0.7701	0.9935
					4.592	0.8589	0.9957	0.8218	0.9943
$T = 303.15 \text{ K}$					$T = 313.15 \text{ K}$				
0.212	0.0339	0.8254	0.0259	0.7817	0.223	0.0275	0.7491	0.0210	0.6935
0.216	0.0346	0.8284	0.0264	0.7853	0.229	0.0286	0.7563	0.0218	0.7016
0.371	0.0640	0.8993	0.0493	0.8714	0.438	0.0624	0.8706	0.0481	0.8362
0.506	0.0892	0.9255	0.0691	0.9040	0.537	0.0781	0.8937	0.0603	0.8644
0.735	0.1315	0.9482	0.1029	0.9327	0.780	0.1165	0.9257	0.0908	0.9043
0.943	0.1690	0.9591	0.1335	0.9468	1.004	0.1509	0.9414	0.1187	0.9241
1.777	0.3129	0.9774	0.2568	0.9704	2.053	0.3048	0.9694	0.2496	0.9601
2.020	0.353	0.9799	0.2925	0.9737	2.167	0.3208	0.9708	0.2635	0.9618
2.040	0.3561	0.9801	0.2956	0.9739	2.317	0.3415	0.9724	0.2824	0.9639
2.586	0.4428	0.9839	0.3762	0.9789	2.878	0.4170	0.9769	0.3515	0.9698
2.671	0.4561	0.9844	0.3885	0.9795	3.011	0.4344	0.9778	0.3682	0.9709
2.743	0.4670	0.9848	0.3994	0.9801	3.189	0.4574	0.9788	0.3901	0.9722
2.960	0.4999	0.9858	0.4310	0.9813	3.216	0.4610	0.9789	0.3932	0.9724
4.052	0.6569	0.9893	0.5919	0.9859	4.425	0.6091	0.9834	0.5414	0.9782
4.129	0.6674	0.9895	0.6033	0.9862	4.447	0.6117	0.9835	0.5442	0.9783
4.651	0.7373	0.9906	0.6802	0.9877	5.025	0.6778	0.9848	0.6145	0.9801
5.862	0.8865	0.9931	0.8555	0.9910	6.357	0.8199	0.9869	0.7753	0.9828

Tabla 2.5. Continuación

$p$ /MPa	$x_1$	$y_1$	$w_1^l$	$w_1^v$	$p$ (MPa)	$x_1$	$y_1$	$w_1^l$	$w_1^v$
$T = 323.15$ K					$T = 333.15$ K				
0.236	0.0221	0.6542	0.0169	0.5891	0.252	0.0172	0.5406	0.0131	0.4714
0.245	0.0234	0.6665	0.0178	0.6023	0.263	0.0185	0.5585	0.0141	0.4894
0.513	0.0608	0.8374	0.0468	0.7963	0.600	0.0598	0.8009	0.0459	0.7531
0.568	0.0684	0.8527	0.0527	0.8143	0.603	0.0601	0.8018	0.0463	0.7543
0.825	0.1035	0.8966	0.0804	0.8679	0.868	0.0920	0.8596	0.0713	0.8227
1.062	0.1352	0.9183	0.1060	0.8950	1.118	0.1214	0.8889	0.0948	0.8584
2.308	0.2933	0.9588	0.2392	0.9463	2.443	0.2696	0.9436	0.2185	0.9269
2.335	0.2965	0.9592	0.2423	0.9469	2.612	0.2874	0.9465	0.2343	0.9307
2.519	0.3186	0.9616	0.2619	0.9500	2.726	0.2994	0.9483	0.2449	0.9330
3.076	0.3837	0.9672	0.3206	0.9572	3.265	0.3551	0.9548	0.2944	0.9412
3.443	0.4252	0.9698	0.3595	0.9606	3.690	0.3976	0.9585	0.3333	0.9460
3.460	0.4272	0.9699	0.3610	0.9681	3.879	0.4158	0.9599	0.3507	0.9478
3.646	0.4477	0.9710	0.3809	0.9621	4.108	0.4380	0.9613	0.3716	0.9496
4.780	0.5678	0.9757	0.4988	0.9682	5.126	0.5328	0.9659	0.4636	0.9554
4.791	0.5689	0.9757	0.5001	0.9702	5.150	0.5350	0.9659	0.4657	0.9555
5.428	0.6323	0.9772	0.5658	0.9702	5.860	0.5974	0.9677	0.5293	0.9579
$T = 343.15$ K					$T = 353.15$ K				
0.272	0.0126	0.4091	0.0096	0.3441	0.294	0.0079	0.2616	0.0060	0.2119
0.283	0.0138	0.4321	0.0105	0.3657	0.306	0.0090	0.2884	0.0068	0.2352
0.613	0.0497	0.7296	0.0382	0.6719	0.663	0.0440	0.6600	0.0337	0.5956
0.631	0.0517	0.7371	0.0397	0.6799	0.687	0.0463	0.6712	0.0355	0.6077
0.911	0.0816	0.8137	0.0631	0.7679	0.952	0.0719	0.7576	0.0555	0.7034
2.572	0.2488	0.9246	0.2006	0.9029	1.222	0.0974	0.8070	0.0757	0.7604
2.899	0.2796	0.9313	0.2275	0.9114	2.696	0.2303	0.9014	0.1850	0.8740
2.943	0.2837	0.9320	0.2311	0.9123	3.042	0.2599	0.9100	0.2104	0.8847
3.445	0.3301	0.9394	0.2719	0.9215	3.185	0.2719	0.9130	0.2208	0.8884
3.907	0.3714	0.9443	0.3093	0.9278	3.617	0.308	0.9205	0.2525	0.8978
4.577	0.4292	0.9494	0.3633	0.9344	4.111	0.3482	0.9269	0.2884	0.9059
4.751	0.4439	0.9504	0.3772	0.9357	5.039	0.4206	0.9349	0.3552	0.9159
5.487	0.5049	0.9538	0.4359	0.9399	5.849	0.4816	0.9392	0.4135	0.9214
5.503	0.5062	0.9538	0.4372	0.9400	5.862	0.4826	0.9392	0.4144	0.9214
6.321	0.5709	0.9561	0.5020	0.9428	6.812	0.5510	0.9419	0.4822	0.9248

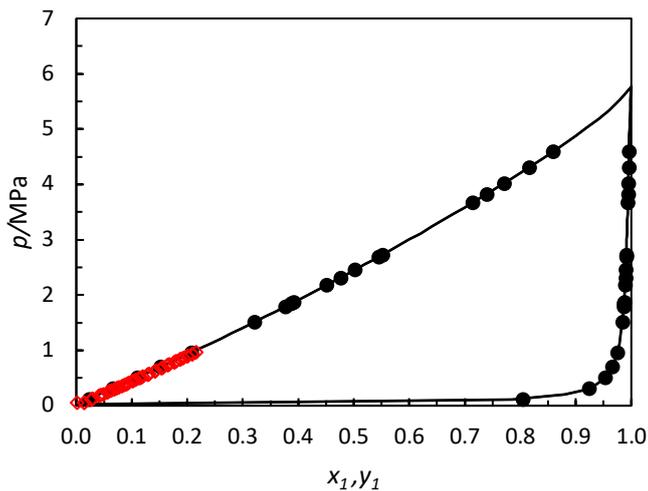
Tabla 2.5. Continuación

$p/\text{MPa}$	$x_1$	$y_1$	$w_1^l$	$w_1^v$	$p(\text{MPa})$	$x_1$	$y_1$	$w_1^l$	$w_1^v$
$T = 363.15 \text{ K}$					$T = 373.15 \text{ K}$				
0.751	0.0414	0.5989	0.0317	0.5308	0.835	0.0375	0.5276	0.0287	0.4584
1.037	0.0664	0.7025	0.0512	0.6418	1.128	0.0610	0.6413	0.0469	0.5753
3.413	0.2604	0.8903	0.2108	0.8603	3.482	0.2385	0.8595	0.1918	0.8226
3.460	0.2640	0.8914	0.2140	0.8617	3.740	0.2568	0.8663	0.2075	0.8308
3.828	0.2919	0.8987	0.2383	0.8707	4.080	0.2806	0.8739	0.2281	0.8400
5.038	0.3806	0.9141	0.3180	0.8898	5.418	0.3713	0.8930	0.3091	0.8635
5.080	0.3836	0.9145	0.3208	0.8903	5.569	0.3812	0.8944	0.3182	0.8652
5.435	0.4087	0.9173	0.3440	0.8938	5.859	0.4001	0.8969	0.3357	0.8682
7.162	0.5000	0.8949	0.4314	0.8660	7.849	0.4998	0.8790	0.4311	0.8463
$T = 383.15 \text{ K}$									
0.922	0.0331	0.4491	0.0253	0.3818	5.748	0.3602	0.8681	0.2990	0.8330
1.228	0.0558	0.5750	0.0428	0.5063	6.279	0.3927	0.8732	0.3289	0.8391
4.001	0.2487	0.8371	0.2006	0.7957	6.560	0.4000	0.8612	0.3356	0.8246
4.287	0.2675	0.8443	0.2168	0.8043	8.715	0.4996	0.8494	0.4311	0.8104

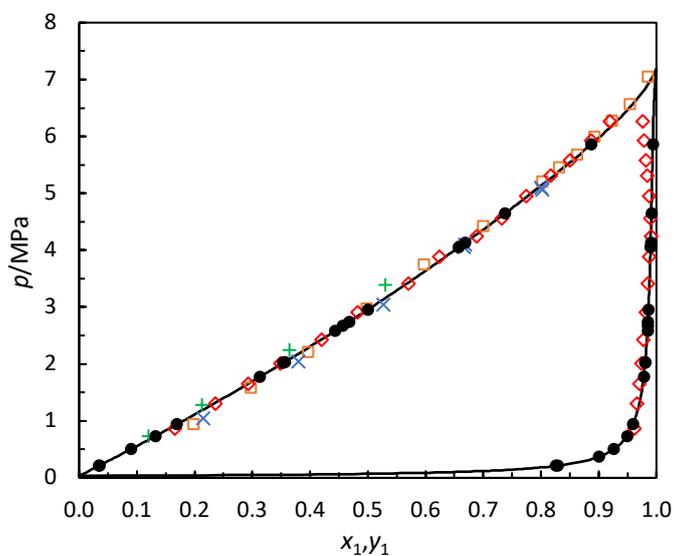
$U(T) = 0.05 \text{ K}$ ;  $U(p < 1 \text{ MPa}) = 0.001 \text{ MPa}$ ;  $U(1 < p < 5 \text{ MPa}) = 0.005 \text{ MPa}$ ;  $U(p > 5 \text{ MPa}) = 0.008 \text{ MPa}$ ;  $U(x_i) = U(y_i) = 0.0005$ . Todas con  $k=2$

## 2.2.7 Comparación de resultados experimentales del ELV con la literatura

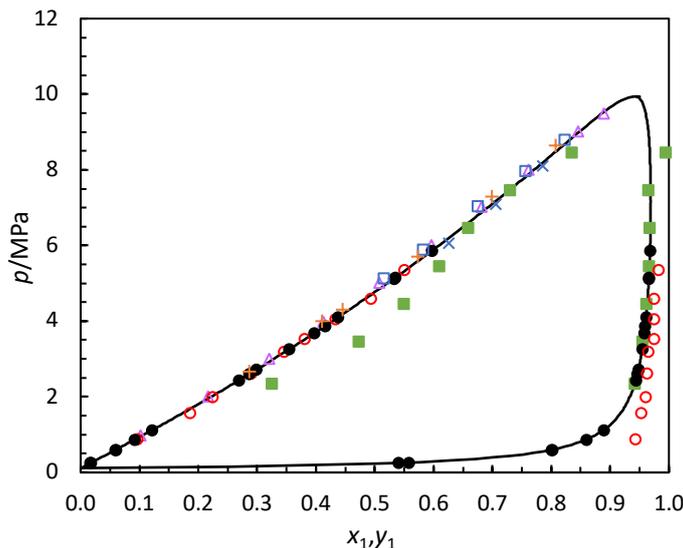
Para la comparación se tomaron los datos reportados en la literatura por otros autores (Tabla 1.1), los valores experimentales de este estudio y los valores calculados por la ecuación de estado, a temperaturas de 293.15 K, 303.15 K, 333.15 K, 353.15 K y 373.15 K, como se muestran en las Figuras 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7. Se representaron estas cinco temperaturas, de las cuales las temperaturas de 303.15 K, 333.15 K, 353.15 K y 373.15 K son las más estudiadas en la literatura, excepto 293.15 K que existen escasos datos.



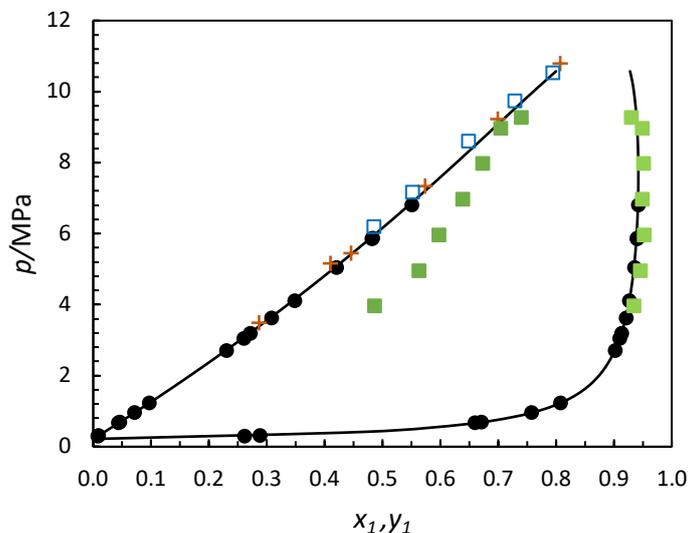
**Figura 2.3** Diagrama P-x-y para la mezcla de CO<sub>2</sub> (1)/acetona (2) a 293.15 K: línea continua, composición líquida y de vapor calculada a partir de RKS; ●, este trabajo; ◇, Giacobbe (1992)



**Figura 2.4** Diagrama P-x-y para la mezcla de CO<sub>2</sub> (1)/acetona (2) a 303.15 K: línea continua, composición líquida y de vapor calculada de RKS; ●, este trabajo; ◇ Chang et al. (1997); x, Bamberger y Maurer (2000); +, Stievano y Elvassore (2005); □, Chiu et al. (2008)



**Figura 2.5** Diagrama P-x-y para la mezcla de CO<sub>2</sub> (1)/acetona (2) a 333.15 K: línea continua, composición líquida y de vapor calculada a partir de RKS; ●, este trabajo; △, Adrian y Maurer (1997); ×, Bamberger y Maurer (2000); ■, Han et al. (2005); ○, Lei et al. (2012); □, Hsieh y Vrabec (2015); +, Sato et al. (2010)



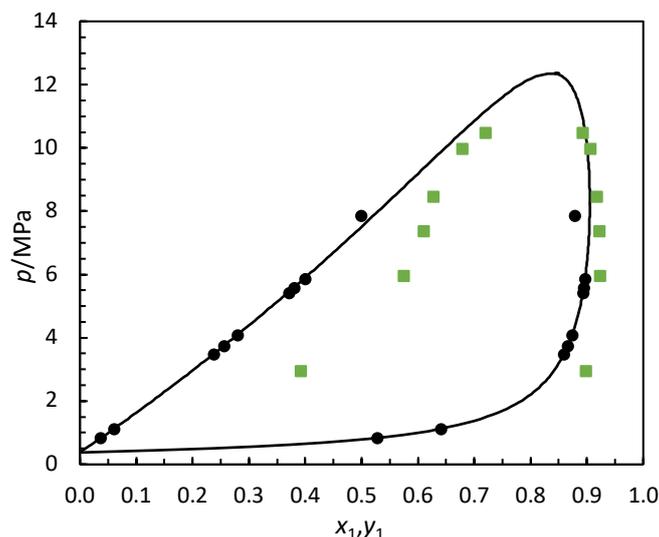
**Figura 2.6** Diagrama P-x-y para la mezcla de CO<sub>2</sub> (1)/acetona (2) a 353.15 K: línea continua, composición líquida y de vapor calculada a partir de RKS; ●, este trabajo; □, Hsieh y Vrabec (2015); ■, Han et al. (2005); +, Sato et al. (2010)

La Tabla 2.6 muestra los resultados en término de desviación relativa promedio (ARD%) y máxima (MRD%) entre los datos de literatura y los valores calculados con la ecuación de estado Redlich-Kwong-Soave para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona:

$$ARD\% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\xi_{RKS} - \xi_{lit}|}{\xi_{lit}} \quad (2.25)$$

$$MRD\% = 100 \max \left( \frac{|\xi_{RKS} - \xi_{lit}|}{\xi_{lit}} \right) \quad (2.26)$$

en donde  $\xi$  se refiere a la composición de la fase líquida o de la fase vapor.



**Figura 2.7** Diagrama P-x-y para la mezcla de CO<sub>2</sub>(1)/ acetona (2) a 373.15 K: línea continua, composición líquida y de vapor calculada a partir de RKS; ●, este trabajo; ■, Han et al. (2005)

Comparando las desviaciones de la composición de la fase líquida de nuestro estudio respecto a valores experimentales de la literatura se observó que en la mayoría de los casos es inferior al 7%. Sin embargo, para las referencias Chang *et al.* (1999), Chen *et al.* (2003) y Han *et al.* (2005) las desviaciones fueron de hasta el 30 %, aunque a una temperatura de 393.15 K, superior a las determinadas en el presente estudio. Una discrepancia similar con Han *et al.* (2005) ya fue mencionado por Hsieh y Vrabec (2015) a 333.15 K y 353.15 K. En el presente estudio podemos confirmar que esta discrepancia existe (Figura. 2.5) y afirmar que permanece en 373.15 K (Figura. 2.7). Con respecto a la composición de la fase de vapor, la mayoría de las desviaciones son inferiores al 1%, y las desviaciones más altas se encontraron nuevamente cuando se compara con Han *et al.* (2005) alcanzando el 12% a 393.15 K.

**Tabla 2.6** Comparación entre los datos reportados en la literatura y los valores calculados con la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave para la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona

Referencia	T/K	x <sub>1</sub> ARD% <sup>(1)</sup> (MRD% <sup>(2)</sup> )	y <sub>1</sub> ARD% <sup>(1)</sup> (MRD% <sup>(2)</sup> )
Bamberger y Maurer, (2000)	303.0	3.4 (12)	-
	323.0	3.4 (11)	-
	332.9	1.2 (1.8)	-
Hsieh y Vrabec, (2015)	313.15	1.8 (2.7)	-
	333.15	2.8 (3.3)	-
	353.15	2.8 (4.2)	-
Day <i>et al.</i> (1996)	291.15	4.5 (8.9)	0.76 (2.1)
	298.15	1.6 (3.3)	0.73 (2.9)
	303.15	1.2 (5.7)	0.66 (1.9)
	308.15	2.3 (17)	0.80 (2.5)
	313.15	2.7 (18)	0.75 (1.5)
Giacobbe (1992)	293.15	17(26)	-
	303.15	8.7(12)	-
Höhler <i>et al.</i> (2018)	258.3	3.9 (9.1)	-
	273.0	2.6 (9.2)	-
	288.1	6.1 (20)	-
	298.2	5.0 (25)	-
Han <i>et al.</i> (2005)	333.15	9.7 (21)	0.63 (3.3)
	353.15	15 (31)	1.7 (3.6)
	373.15	25 (49)	6.5 (14)
	393.15	30 (36)	12 (30)
Chiu <i>et al.</i> (2008)	291.15	4.9 (18)	-
	298.15	3.1 (17)	-
	303.15	2.6 (14)	-
	308.15	2.0 (9.6)	-
	313.15	1.4 (7.0)	-
Ferreira-Pinto <i>et al.</i> (2019)	303	2.9 (5.1)	-
	313	2.0 (3.8)	-
	323	2.7 (5.9)	-
Kato <i>et al.</i> (1991)	298.15	6.9 (7.3)	0.92 (1.2)
	291.15	17 (31)	-
Stievano y Elvassore, (2005)	303.15	7.6 (8.9)	-
	313.15	3.9 (5.9)	-
	323.15	11 (13)	-
Lazzaroni <i>et al.</i> (2005)	323.0	3.5 (5.4)	0.32 (0.45)
Miller <i>et al.</i> (2011)	298.15	4.5 (13)	-
	308.15	0.07 (0.13)	0.48 (0.95)
	313.15	2.5 (4.4)	0.82 (1.0)
Traub y Stephan (1990)	333.15	3.6 (7.3)	0.32 (0.64)
	298.15	0.79 (1.3)	0.25 (0.42)
Katayama <i>et al.</i> (1975)	313.15	1.1 (3.6)	0.30 (0.48)
	313.15	1.5 (3.4)	-
Adrian y Maurer, (1997)	333.15	3.5 (9.8)	-
	313.11	2.6 (4.7)	-
Sato <i>et al.</i> (2010)	333.19	2.4 (4.3)	-
	353.18	5.3 (16)	-
	298.2	2.8 (7.0)	0.25 (1.1)
Lei <i>et al.</i> (2012)	313.2	2.2 (5.2)	0.51 (1.2)
	333.2	1.8 (6.8)	2.7 (8.7)

## 2.3 Determinación experimental de la densidad de la fase líquida de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona

La densidad de la fase líquida fue medida por medio de un densímetro de tubo vibrante Anton Paar HPM, en un intervalo de temperatura entre 283.15 K y 353.15 K, cada 5 K, y fracciones molares de CO<sub>2</sub> entre 0.059 y 0.814. Las medidas se realizaron a presión suficiente para asegurar el estado líquido de las muestras.

### 2.3.1 Descripción del dispositivo experimental

La densidad de la fase líquida de la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona se ha medido por medio de un dispositivo (Figura 2.8) formado por un densímetro de tubo vibratorio Anton Paar (mod. HPM) (1), conectado con una unidad de control mPDS-5 (2) que registra los datos en un PC (3). Para preparar e inyectar la mezcla, se ubicó una celda de volumen variable (4) entre el regulador de presión (5) y el densímetro. El regulador de presión, además de facilitar la inyección de la muestra en el densímetro permite controlar la presión durante el experimento para asegurar el estado líquido de la muestra. Un baño de circulación Julabo (mod. F25) (6) controla la temperatura del experimento, la cual es medida directamente por el densímetro. El CO<sub>2</sub> se introduce en forma gaseosa por medio de un cilindro auxiliar (7), mientras que la acetona se inyecta directamente con una jeringa (8). La presión del fluido se mide con un transductor de presión (TP) (Kulite mod. ETM 200-375), calibrado de 0.1 MPa a 7 MPa.

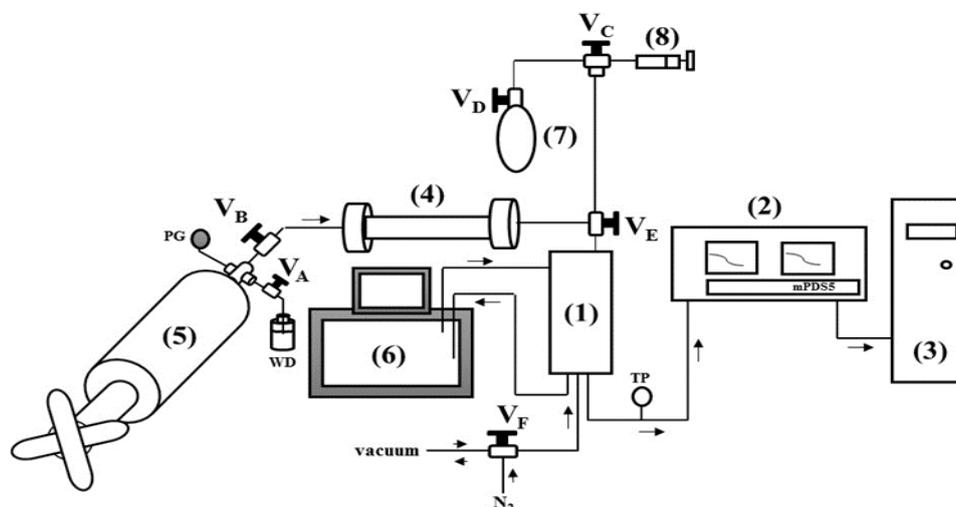


Figura 2.8 Diagrama de dispositivo experimental para medir densidad de la mezcla en fase líquida

### 2.3.2 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental empleado para las mediciones de densidad se detalla a continuación. Primero, se inyecta directamente una cantidad de acetona en la celda de volumen variable (4) con una jeringa (8) a través de la válvula de inyección ( $V_C$ ). La cantidad de acetona es determinada por diferencia de masa medida con una balanza analítica. La masa de CO<sub>2</sub> deseada se carga en un cilindro auxiliar (7) y se determina por medio de la balanza. A continuación, el cilindro se conecta a la válvula de inyección ( $V_C$ ). Desde otro extremo del dispositivo se hace vacío durante 5 min abriendo la válvula  $V_F$  en dirección a una bomba de vacío, con el objetivo de eliminar todo el aire del interior. Se cierra la válvula  $V_F$ , y se abre la válvula de inyección permitiendo la introducción de la acetona en la celda de volumen variable (4). A continuación, se procede a introducir el CO<sub>2</sub> abriendo la válvula  $V_D$ . Para facilitar el traspaso del gas desde el cilindro auxiliar hasta la celda de volumen variable, se calienta la primera por medio de aire caliente. Se cierra la válvula  $V_E$  y se recupera el CO<sub>2</sub> remanente en el cilindro auxiliar sumergiendo éste en nitrógeno líquido. La masa de gas remanente se determina de nuevo en la balanza para calcular la cantidad real introducida.

Para homogeneizar la mezcla en la celda de volumen variable, se realiza una serie de ciclo de compresión y expansión con ayuda del regulador de presión (5). Cuando la muestra está lista, se comprime a una presión más alta que la presión de saturación a temperatura ambiente, para introducir el fluido como un líquido comprimido en el densímetro (1). El termostato del baño de circulación (6) se programa a la primera temperatura experimental (273.15 K), y se reajusta la presión para asegurar el estado líquido. Cuando la temperatura y densidad son estables, se toman 10 valores de ambas durante 1 min, y se programa la siguiente temperatura experimental, reajustando de nuevo la presión. El proceso se repite hasta completar todas las temperaturas.

El vaciado de la muestra se realiza con la apertura de la válvula  $V_F$ . Luego, el regulador de presión (5) que se encuentra comprimido se retorna a la posición inicial para eliminar la presión dentro del sistema. Una vez realizado este paso se realiza la limpieza del equipo con acetona, la cual se inyecta al sistema mediante la válvula  $V_C$  y se extrae mediante el procedimiento de vaciado. Finalizado este paso, se aplica vacío a todo el sistema, para secar y eliminar el aire que puede quedar dentro del sistema debido al proceso de limpieza.

### 2.3.3 Calibración del dispositivo experimental y validación del método

En el densímetro de tubo vibrante, la densidad se obtiene a partir de la frecuencia de resonancia de un tubo en forma de “U” que contiene la muestra, y debido a su geometría compleja requiere la calibración con dos fluidos de densidad conocida.

$$\rho = A \cdot \tau^2 - B \quad (2.27)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes obtenidas de la calibración:

$$A = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \quad (2.28)$$

$$B = \frac{\tau_2^2 \rho_1 - \tau_1^2 \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \quad (2.29)$$

El densímetro fue calibrado con agua (Wagner y Pruß, 2002) y vacío. La validación se realizó con acetona pura en el intervalo de temperatura de 283.15 K a 353.15 K. Las desviaciones entre los datos experimentales y los de la literatura (Rowley *et al.* 2010) obtenidos fueron inferiores al 0.1%. La incertidumbre expandida estimada para la densidad fue de 0.9 kg/m<sup>3</sup>, 0.05 K para la temperatura, 0.03 MPa para la presión y 0.004 para la fracción molar, con un factor de cobertura de  $k = 2$  (nivel de confianza del 95 %).

### 2.3.4 Resultados experimentales

Los datos experimentales de la densidad de la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona en la fase líquida se muestran en la Tabla 2.7, junto a la fracción molar de CO<sub>2</sub> y la presión.

**Tabla 2.7** Densidad para la mezcla de CO<sub>2</sub>(1)/acetona (2) a diferentes fracciones molares líquidas ( $x_1$ ) y la presión de saturación (p/MPa) en el intervalo de temperatura de 283.15 K a 353.15 K

$x_1$	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	p/MPa	$x_1$	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	p/MPa	$x_1$	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	p/MPa
$T = 283.15 \text{ K}$			$T = 288.15 \text{ K}$			$T = 293.15 \text{ K}$		
0.255	835.0	1.01	0.255	828.8	1.12	0.059	797.9	0.32
0.439	858.8	1.70	0.439	851.8	1.91	0.225	814.1	1.04
0.665	902.7	2.65	0.665	890.7	3.01	0.255	822.2	1.23
0.702	906.9	2.83	0.702	894.3	3.22	0.416	836.4	2.03
0.739	909.1	3.02	0.739	896.4	3.45	0.439	843.9	2.13
0.750	910.2	3.07	0.750	896.8	3.50	0.499	848.2	2.46
0.795	915.0	3.32	0.795	900.2	3.79	0.665	878.6	3.38
0.814	915.5	3.38	0.814	901.1	3.84	0.702	881.2	3.62
						0.739	882.8	3.87
						0.750	882.5	3.93
						0.795	883.5	4.26
						0.814	883.5	4.32
$T = 298.15 \text{ K}$			$T = 303.15 \text{ K}$			$T = 308.15 \text{ K}$		
0.059	792.1	0.33	0.059	786.3	0.35	0.059	780.5	0.37
0.225	807.7	1.14	0.225	801.4	1.24	0.225	795.0	1.37
0.344	817.2	1.79	0.344	809.1	1.96	0.344	803.5	2.14
0.416	828.8	2.24	0.416	821.5	2.46	0.416	813.9	2.69
0.439	835.6	2.36	0.499	830.3	2.99	0.439	820.8	2.84
0.499	839.6	2.72	0.702	854.4	4.44	0.499	822.4	3.27
0.665	866.2	3.75	0.732	855.7	4.67	0.732	834.5	5.11
0.702	868.4	4.02	0.739	855.4	4.74	0.750	835.2	5.28
0.739	868.8	4.30	0.750	854.4	4.82			
0.750	868.5	4.37	0.814	854.8	5.30			
0.795	865.4	4.74						
0.814	865.0	4.81						

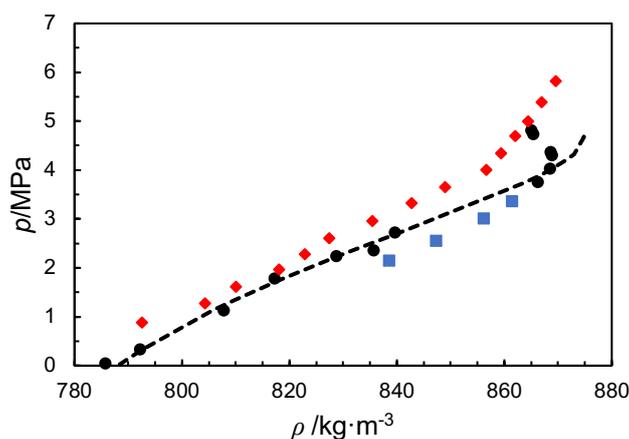
Tabla 2.7 Continuación.

$T = 313.15 \text{ K}$			$T = 318.15 \text{ K}$			$T = 323.15 \text{ K}$		
0.059	774.5	0.40	0.059	768.6	0.44	0.059	762.6	0.48
0.225	788.2	1.46	0.225	781.2	1.59	0.225	774.2	1.71
0.255	794.6	1.74	0.255	787.3	1.89	0.255	780.0	2.04
0.344	796.9	2.32	0.344	789.7	2.51	0.344	782.3	2.71
0.416	806.2	2.93	0.416	798.4	3.17	0.416	790.4	3.41
0.439	812.6	3.08	0.439	804.2	3.33	0.439	795.6	3.59
0.499	813.8	3.56	0.499	805.4	3.85	0.499	797.0	4.15
0.685	816.6	5.09	0.665	812.2	5.31	0.665	802.5	5.72
0.750	807.6	5.74	0.732	812.1	6.01	0.732	801.3	6.47
0.814	794.8	6.31	0.739	812.3	6.10	0.739	796.5	6.56
$T = 328.15 \text{ K}$			$T = 333.15 \text{ K}$			$T = 338.15 \text{ K}$		
0.059	756.5	0.53	0.059	749.9	0.58	0.059	743.1	0.65
0.225	767.2	1.85	0.225	759.9	1.99	0.225	752.5	2.14
0.255	772.5	2.20	0.255	764.9	2.36	0.255	757.3	2.53
0.344	774.8	2.91	0.344	767.0	3.12	0.344	759.2	3.34
0.416	782.2	3.66	0.416	773.7	4.13	0.416	765.3	4.19
0.439	786.8	3.86	0.439	777.8	4.13	0.439	767.8	4.41
0.499	787.8	4.45	0.499	778.4	4.76	0.499	768.7	5.08
0.685	789.1	6.35	0.665	776.7	6.55	0.665	769.2	7.22
0.732	779.2	6.93						
$T = 343.15 \text{ K}$			$T = 348.15 \text{ K}$			$T = 353.15 \text{ K}$		
0.059	736.3	0.71	0.059	729.0	0.79	0.059	721.7	0.87
0.225	744.8	2.29	0.225	737.0	2.45	0.225	729.0	2.62
0.255	749.3	2.71	0.255	741.1	2.89	0.255	732.7	3.08
0.344	751.0	3.57	0.344	742.6	3.80	0.344	734.1	4.03
0.416	755.8	4.46	0.416	747.2	4.74	0.416	737.3	5.02
0.439	757.4	4.69	0.439	748.6	4.99	0.439	738.7	5.28
0.499	758.1	5.40	0.685	749.0	8.12			
0.665	759.7	7.67						

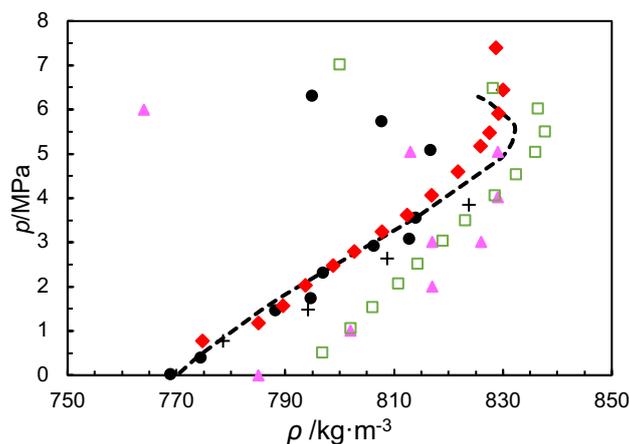
Incertidumbre expandida ( $k=2$ ) es  $U(T) = 0.05 \text{ K}$ ;  $U(p) = 0.03 \text{ MPa}$ ;  $U(\rho) = 0.9 \text{ kg/m}^3$  y  $U(x_i) = 0.004$

### 2.3.5 Comparación de los valores experimentales de densidad de la fase líquida

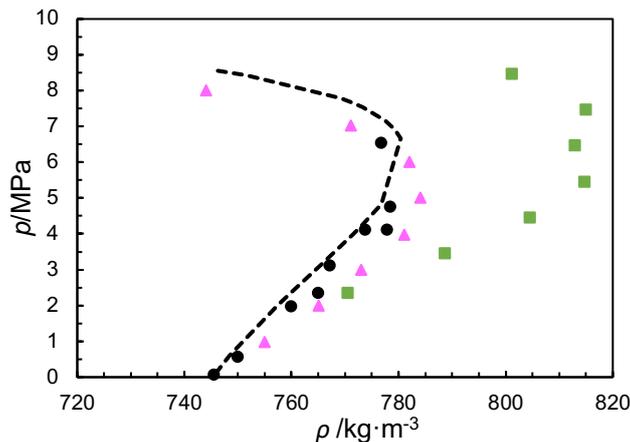
Los valores de densidad determinados experimentalmente se compararon con valores publicados en la literatura (Tabla 1.1) y con valores calculados a partir de la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave a distintas temperaturas (Figuras 2.9 a 2.11). Únicamente se ha incluido la comparativa a las temperaturas a las que existen datos de densidad en la literatura, y debe tenerse en cuenta que las condiciones de trabajo no son las mismas, especialmente en cuanto se refiere a la presión.



**Figura 2.9** Densidad de la fase líquida ( $\rho$ ) frente a la presión ( $p$ ) de la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona a 298.15 K: ●, este trabajo; ■, Kato et al. (1991); ◆, Chang et al. (1997); ---, calculado por RKS



**Figura 2.10** Densidad de la fase líquida ( $\rho$ ) frente a la presión ( $p$ ) de la mezcla de CO<sub>2</sub>/ acetona a 313.15 K: ●, este trabajo; ◆, Chang et al. (1997); +, Stievano y Elsvassore (2005); ▲, Adrian y Maurer (1997); □, Aida et al. (2010), ---, calculado por RKS.



**Figura 2.11** Densidad de la fase líquida ( $\rho$ ) frente a la presión ( $p$ ) de la mezcla de CO<sub>2</sub>/ acetona a 333.15 K: ●, este trabajo; 313.15 K; ▲, Adrian y Maurer (1997); ■, Han et al. (2005), ---, calculado por RKS.

En general, los valores obtenidos en este trabajo coinciden con las referencias Kato *et al.* (1991), Adrian y Maurer (1997) y Chang *et al.* (1999) excepto cerca del punto crítico, donde hay grandes diferencias entre todos los datos existentes. En Adrian y Maurer (1997) se explica que este comportamiento puede deberse a que al adicionar CO<sub>2</sub> aumenta la presión, lo que provocaría una compresión del disolvente y una expansión del líquido a medida que se aumenta la concentración del soluto. Es decir, que a bajas presiones ocurre una compresión de solvente mientras que a altas presiones predomina la expansión del líquido.

Además, en la Figura. 2.9 se observa que los valores de Chang *et al.* (1999) respecto a nuestros datos son similares a bajas presiones. Sin embargo, la diferencia se va haciendo mayor a altas presiones respecto a los nuestros, igualmente ocurre con Kato *et al.* (1991). Los valores publicados por Aida *et al.* (2010) y Adrian y Maurer (1997) a 313.15 K (Figura 2.10) son más altos que los obtenidos en este trabajo y que los presentados por Chang *et al.* (1999) y Stievano y Elvassore (2005). En el análisis de temperatura 333.15 K (Figura 2.11) en el cual existen pocos datos de la literatura, los valores reportados por Han *et al.* (2005) son más altos que nuestros datos, así como los reportados por Adrian y Maurer (1997) que, aunque tienen similar comportamiento que los nuestros, siguen siendo ligeramente más altos a 313.15 K.

La Tabla 2.8 resume las desviaciones encontradas entre los valores calculados por la ecuación de estado y los publicados en la literatura.

**Tabla 2.8** Comparación entre los datos reportados en la literatura y los valores calculados con la ecuación de estado (4) para la densidad de la fase líquida de la mezcla de CO<sub>2</sub>/ acetona, en términos de desviación relativa promedio (% ARD) y máxima (% MRD).

Referencias	T/K	ARD% <sup>(1)</sup> (MRD% <sup>(2)</sup> )
Day et al. (1996), Chang et al. (1999)	291.15	4.1 (6.4)
	298.15	0.97 (1.6)
	303.15	1.0 (2.0)
	308.15	1.3 (5.0)
	313.15	0.63 (2.6)
Han et al. (2005)	333.15	3.5 (5.4)
	353.15	8.1 (10)
	373.15	6.2 (9.1)
	393.15	8.8 (9.5)
Chen et al. (2003)	323.15	8.2 (31)
Ferreira-Pinto et al. (2019)	313.15	2.5 (12)
Kato et al. (1991)	298.15	1.1 (1.3)
Stievano y Elvassore, (2005)	291.15	0.51 (0.90)
	303.15	0.56 (0.81)
	313.15	0.67 (1.0)
	323.15	1.6 (3.4)
Adrian y Maurer, (1997)	313.15	5.8 (36)
	333.15	4.2 (23)

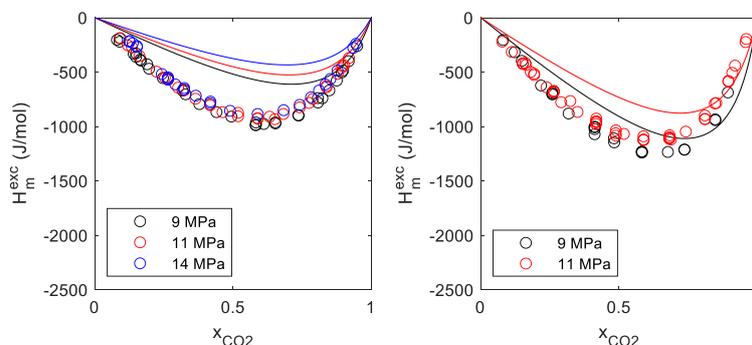
## 2.4 Estimación de las propiedades termodinámicas usando la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave

A partir de una ecuación de estado se pueden obtener propiedades volumétricas, como la densidad, presión de vapor o temperatura, o bien la composición en equilibrio, tal y como se ha visto en los apartados anteriores. Pero, además, también se pueden obtener propiedades termodinámicas como la entalpía o la entropía, de gran interés para estudios de termodinámicos y de transferencia de calor.

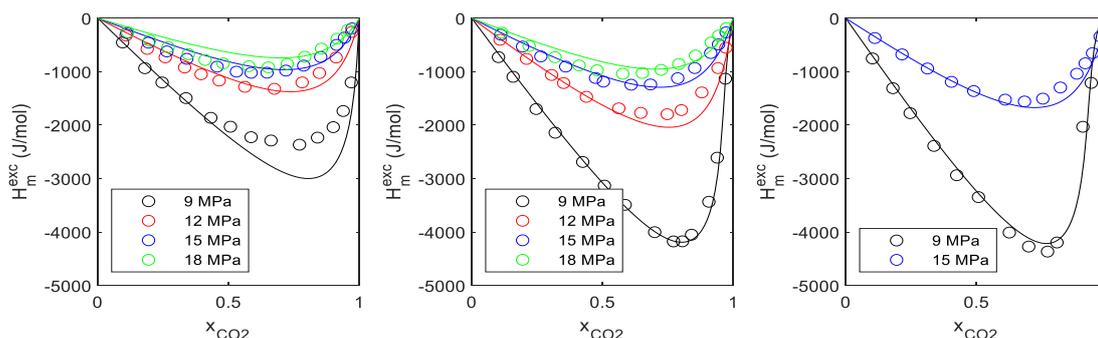
Por ello, se evaluó la capacidad de la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave, con los parámetros de interacción binaria utilizadas en el presente estudio, para estimar valores de propiedades termodinámicas. Para ello, únicamente existen dos trabajos con datos de entalpía molar de exceso (Zahran *et al.*, 2010; y Ramírez-Ramos *et al.*, 2021) y uno con datos de capacidad calorífica a presión constante Coulier *et al.* (2019) para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona. Estos dos últimos trabajos fueron realizados en la Université Clermont Auvergne en colaboración con nuestro grupo de investigación. Para hacer la

comparación, se estimó la entalpía de exceso y la capacidad calorífica de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona en las mismas condiciones que en la literatura, y se calcularon las desviaciones en términos de ARD %.

Las Figuras 2.12 y 2.13 muestran los resultados al comparar los valores experimentales de entalpía molar de exceso publicados, y los obtenidos con la ecuación de estado presentada en este capítulo.



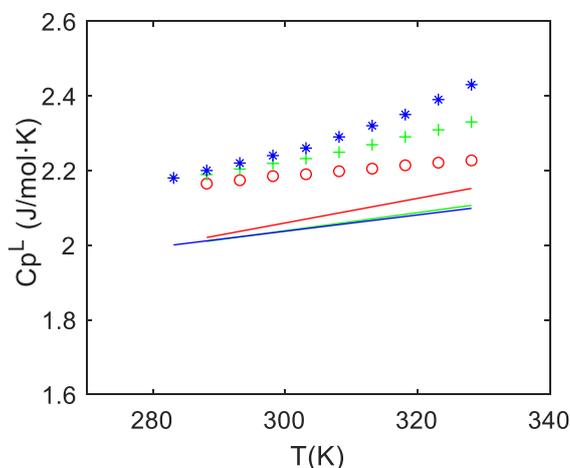
**Figura 2.12** Entalpía molar de exceso de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona a 283.3 K (izquierda) y 298.3 K (derecha) a distintas presiones: ○, Ramírez-Ramos et al. (2021); líneas, calculado por RKS-EoS



**Figura 2.13** Entalpía molar de exceso de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona a 313.15 K (izquierda), 323.15 K (centro) y 323.15 K (derecha) a distintas presiones: ○, Zahran et al. (2010); líneas, calculado por RKS-EoS.

Las desviaciones obtenidas al comparar con los valores experimentales publicados por Ramírez-Ramos *et al.* (2021) fueron del 40 % obteniéndose las mayores desviaciones a 283.3 K y 14 MPa. Al comparar con los datos experimentales de Zahran *et al.* (2010) la desviación promedio fue de 15.5 % con desviaciones máximas de 86 % a 313.15 K y 12 MPa.

En cuanto a la capacidad calorífica a presión constante, Coulier *et al.* (2019) presentaron datos de esta propiedad a 3 composiciones diferentes, 9 MPa y temperaturas entre 10 °C y 55 °C. En la Figura 2.14 se representan los valores experimentales junto con los calculados a partir de la ecuación de estado:



**Figura 2.14** Capacidad calorífica a presión constante de 9MPa de la fase líquida de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona: símbolos, datos experimentales de Coulier *et al.* (2021); líneas, valores calculados por el modelo propuesto, a 0.1442 (rojo), 0.3619 (verde) y 0.4475 (azul)

En este caso, se puede ver en la Figura 2.14 que las desviaciones son grandes, hasta del 10 %, pero además la tendencia no es la correcta, ya que la composición que experimentalmente presenta mayor valor de capacidad calorífica ( $x = 0.4475$ ) es la menor cuando su valor es calculado a partir de la ecuación de estado, y viceversa.

## 2.5. Conclusiones

En este capítulo se ha determinado el equilibrio líquido-vapor mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona entre 283.15 K y 383.15 K, midiendo la presión de vapor de la mezcla a distintas composiciones con un nuevo dispositivo experimental. La composición de las fases se ha obtenido por medio de un método termodinámico basado en el cálculo de las fugacidades utilizando la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave. La densidad de la fase líquida se ha medido por medio un densímetro de tubo vibrante de 283.15 K a 353.15 K, para distintas composiciones a una presión suficiente para asegurar la fase líquida. Los resultados experimentales y calculados con la ecuación de estado se han comparado con valores publicados para esta misma mezcla. A continuación, se relacionan las principales conclusiones de este capítulo:

- 1) La ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave, con la regla de mezcla estándar y la función- $\alpha$ , representa adecuadamente el equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona en el intervalo desde 283.15 K hasta 383.15 K.
- 2) Las desviaciones entre la ecuación de estado, con los parámetros de interacción binaria obtenidos a partir de la regresión de los datos experimentales de este trabajo, y los valores publicados por otros autores, fueron en su mayoría inferiores al 5 %, a excepción de los presentados por Han *et al.* (2005) que llegaron a ser del 36 %. Estas desviaciones obtenidas al comparar con los datos de estos autores ya fueron advertidas por Hsieh y Vrabec, (2015).
- 3) La densidad de la fase líquida, calculada por medio de la ecuación de estado y la corrección propuesta por Peneloux, reproduce de forma adecuada los valores de densidad obtenidos experimentales, con desviaciones inferiores al 1 % excepto cerca del punto crítico, donde las desviaciones aumentan. Las mayores desviaciones se encontraron al comparar los valores de densidad con los publicados en Aida *et al.* (2010) y Han *et al.* (2005).
- 4) Se estimó la entalpía molar de exceso y la capacidad calorífica a presión constante con la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave, y se comparó con los pocos datos experimentales existentes. Las desviaciones para la entalpía de exceso fueron de hasta el 40 %. Para la capacidad calorífica, aunque menores (10 %) la tendencia en cuanto a la composición no fue la misma que la experimental. Por tanto, este modelo no es adecuado para estimar valores de entalpía molar de mezcla y sobre todo de capacidad calorífica a presión constante.

Teniendo en cuenta la importancia de las propiedades energéticas para el cálculo de balances de energía y entropía en cálculos termodinámicos y de transferencia de calor, se decidió realizar una modelización de todas las propiedades disponibles para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, con el fin de obtener un modelo más riguroso, capaz de estimar de forma adecuada tanto las propiedades volumétricas como otras termodinámicas, especialmente la entalpía. Esta nueva modelización se describe en el capítulo 3.

## CAPÍTULO 3. MODELIZACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LA MEZCLA CO<sub>2</sub>/ACETONA

---

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

### 3.1. Introducción

En este capítulo se presenta la modelización de las propiedades termodinámicas de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona. El objetivo es doble: por un lado, proponer una ecuación de estado capaz de estimar las propiedades termodinámicas de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona de forma adecuada y precisa, en las condiciones de trabajo de interés en sistema de refrigeración por compresión/resorción y, por otro lado, proponer correlaciones empíricas que permitan estimar individualmente las propiedades termodinámicas de la mezcla. En función del uso que se pretenda dar a las propiedades, se recomendará uno u otro modelo.

La metodología seguida para la modelización es la siguiente:

- 1) Revisión y recopilación de los datos experimentales de las propiedades termodinámicas existentes para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona: Se analizan los datos experimentales publicados en la literatura, y se rechazan aquellos que no se consideren adecuados para la modelización. Se describe en la sección 3.1.
- 2) Preselección de los modelos termodinámicos más adecuados: De entre las distintas opciones publicadas para esta mezcla, se preseleccionan algunos modelos. Se describe en la sección 3.2.
- 3) Análisis previo de los datos experimentales recopilados, y selección de los datos más consistentes y del modelo termodinámico: Se realiza un primer análisis genérico, sin incluir parámetros de interacción binaria específicos, para evaluar la capacidad de los modelos preseleccionados, y las desviaciones entre los datos y los modelos. Como resultado de este análisis, se elige un único modelo, y se decide si incluir todos los datos o si se rechaza alguno. Este análisis previo se realiza únicamente con datos de equilibrio líquido-vapor. Se describe en la sección 3.3.
- 4) Regresión de los datos experimentales: Con el modelo y los datos seleccionados en el paso anterior, se lleva a cabo una regresión con el fin de determinar los parámetros de interacción binaria que mejor representan la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, con menores desviaciones al comparar con los datos experimentales existentes. Se describe en la sección 3.4.
- 5) Evaluación del modelo termodinámico propuesto. Se describe en la sección 3.5.

- 6) Representación de las propiedades termodinámicas en los diagramas de Dühring y de entalpía-composición a partir de los modelos propuestos. Se describe en la sección 3.6
- 7) Propuesta de una serie de correlaciones empíricas simples para determinar las propiedades termodinámicas de presión de vapor, densidad y entalpía de la mezcla. Se describe en la sección 3.7.
- 8) Aplicación del modelo termodinámico obtenido en un caso de estudio para evaluar su adecuación. Se describe en la sección 3.8.

### 3.2 Revisión y recopilación de los datos experimentales

Se realizó una extensa revisión bibliográfica para recopilar datos experimentales de propiedades termodinámicas de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, cuyo resultado ya se muestra en capítulos anteriores. A los datos experimentales encontrados, se incluyeron los del equilibrio líquido-vapor y de densidad de la mezcla líquida incluidos en el Capítulo 2 de esta tesis, además de datos de entalpía de exceso presentados en Ramírez-Ramos *et al.* (2021), y datos de capacidad calorífica a presión constante para tres composiciones (0.1442, 0.3619 y 0.4475 en fracción molar de CO<sub>2</sub>) y un intervalo de temperaturas entre 10 °C y 55 °C, que fueron medidos en la Université Clermont Auvergne, en colaboración con nuestro grupo de investigación. En total se recopilaron 21 grupos de datos de equilibrio líquido-vapor, 9 de densidad de la mezcla líquida y 2 con valores de entalpía molar en exceso, y 1 grupo de datos de capacidad calorífica a presión constante. No se encontró información de otras propiedades termodinámicas para esta mezcla.

Los datos experimentales recopilados se organizaron y codificaron según la propiedad y la referencia de donde fueron tomados. El código se compone por la inicial de la propiedad (E=equilibrio líquido-vapor, D=densidad y H=entalpía de exceso) y un número asignado a cada referencia (Tabla 3.1). El uso de este código facilita el análisis de los resultados.

**Tabla 3.1** Publicaciones con datos experimentales de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona utilizadas para la modelización

Referencias	Propiedad	T/K	Código
Ramírez-Ramos <i>et al.</i> (2021)	VLE	283-383	E1
	D	283-353	D1
Katayama <i>et al.</i> (1975)	VLE	298 y 313	E2
Kato <i>et al.</i> (1991)	VLE	298	E3
	D	298	D3
Day <i>et al.</i> (1999); Chang <i>et al.</i> (1997)	VLE	291-313	E4
	D	291-313	D4
Adrian y Maurer (1997)	VLE	313 y 333	E5
	D	313 y 333	D5
Bamberger y Maurer (2000)	VLE	303-333	E6
Han <i>et al.</i> (2005)	VLE	333-393	E7
	D	333-393	D7
Stievano y Elvassore (2005)	VLE	291-323	E8
	D	291-323	D8
Wu <i>et al.</i> (2006)	VLE	333-473	E9
Chiu <i>et al.</i> (2008)	VLE	291-313	E10
Sato <i>et al.</i> (2010)	VLE	313-353	E11
Aida <i>et al.</i> (2010)	D	313	D12
Zahran <i>et al.</i> (2010)	HEm	313-333	H13
Lei <i>et al.</i> (2012)	VLE	298-333	E14
Hsieh and Vrabec (2015)	VLE	313-353	E15
Höhler <i>et al.</i> (2018)	VLE	258-298	E16
Ramírez-Ramos <i>et al.</i> (2021)	HEm	283 y 293	H17
Ferreira-Pinto <i>et al.</i> (2019)	VLE	303-323	E18
Chen <i>et al.</i> (2003)	D	318-333	D19
Traub y Stephan (1990)	VLE	308-333	E20
Gui <i>et al.</i> (2011)	VLE	288-318	E21
Lazzaroni <i>et al.</i> (2005)	VLE	323	E22
Miller <i>et al.</i> (2005)	VLE	298	E23
Page <i>et al.</i> (1993)	VLE	298-401	E24
Giacobbe (1992)	VLE	293 y 303	E25
Chiehming <i>et al.</i> (1998)	D	291-313	D26
Coulier <i>et al.</i> (2019)	CP	283-328	CP1

En el Capítulo 2 ya se realizó una primera evaluación de la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave utilizada para el cálculo de las composiciones del equilibrio líquido-vapor. En dicho análisis no se tuvieron en cuenta algunos de los datos publicados en la literatura porque no se encontraban en el intervalo de trabajo de los datos experimentales utilizados. Sin embargo, para obtener un modelo termodinámico robusto, capaz de determinar las propiedades en un amplio intervalo de trabajo, sí se tiene en cuenta para este capítulo.

De las 21 referencias bibliográficas encontradas en la literatura, hay 3 que se han descartado desde un inicio: Page *et al.* (1993), presenta datos de la curva de saturación de

la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona a distintas presiones y temperaturas, pero sin especificar la fase a la que pertenece cada composición. Han *et al.* (2005) presentan altas desviaciones, especialmente 333.15 K y 353.15 K, como ya se demostró en el capítulo 2 y como también indicaron Hsieh and Vrabec (2015). Finalmente, los datos publicados por Gui *et al.* (2011) tampoco fueron incluidos en el análisis, ya que presentan la presión parcial del CO<sub>2</sub>, pero no la de equilibrio, y no hay suficiente información en el artículo para determinarla.

Los datos publicados por Wu *et al.* (2006), presentan temperaturas muy superiores a las de interés en sistemas de refrigeración por compresión/resorción, llegando hasta los 473 K. Estos valores tan elevados, y siendo la única referencia que los incluye, podrían desviar en exceso el modelo afectando a la zona de interés. En todo caso, no se descartaron para el análisis previo. De este modo, descartando los 3 grupos de datos de equilibrio líquido-vapor indicados, los otros 19 fueron incluidos inicialmente en el análisis. Del resto de propiedades se incluyeron todos los datos experimentales ya que, aunque importantes para la regresión, tienen menos peso que el equilibrio líquido-vapor.

### 3.2.1 Preselección de los modelos termodinámicos

Para obtener un modelo robusto, capaz de conciliar los distintos datos experimentales recopilados para las propiedades termodinámicas y en las condiciones de interés para aplicaciones de refrigeración por compresión/resorción, se optó por utilizar una ecuación de estado, ya que permiten la estimación del equilibrio líquido-vapor, además de otras propiedades como la densidad, la entalpía o la entropía, tanto de la fase líquida como del vapor.

Para seleccionar una ecuación de estado adecuada se establecieron ciertos criterios acorde con el tipo de compuestos y las condiciones de trabajo propios de esta mezcla, como es el hecho de que el CO<sub>2</sub> es no-polar y supercrítico en gran parte de las condiciones de trabajo de interés, mientras que la acetona es polar y está en condiciones subcríticas en todo el intervalo de trabajo. Los criterios requeridos para la ecuación de estado se enumeran a continuación:

- 1) Que sea adecuada para componentes polares y apolares.
- 2) Que sirva para las regiones subcrítica y supercrítica.
- 3) Que reproduzca adecuadamente los datos experimentales existentes.
- 4) Que esté disponible en software comerciales o sea sencilla de programar.

Cuando se opta por utilizar una ecuación de estado, además de esta elección hay que tener en cuenta otras elecciones adicionales, como es la regla de mezcla o la función alfa en el caso de ecuaciones que utilizan esta corrección incorporada por Soave (1972). En primer lugar, se describe la preselección de dos ecuaciones de estado, y a continuación la preselección del resto de características de estas.

### 3.2.2 Preselección de la ecuación de estado

Para seleccionar una ecuación de estado adecuada para la modelización, basada en los criterios anteriormente mencionados, se revisaron las ecuaciones utilizadas por los distintos autores que publicaron datos de equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona. En la Tabla 3.2 se recogen estas junto, con otros modelos, y las reglas de mezcla utilizadas.

**Tabla 3.2** Resumen de las ecuaciones de estado y reglas de mezcla publicadas para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona.

Referencia	Modelo termodinámico	Regla de mezcla
Katayama <i>et al.</i> (1975)	RK + Redlich Kister $\gamma$ -model	Clásica
Traub y Stephan (1990)	Redlich-Kwong-Soave	Huron-Vidal
Kato <i>et al.</i> (1991)	Pseudocubic perturbed hard-sphere	Clásica
Giacobbe (1992)	Berthelot	-
Page <i>et al.</i> (1993)	-	-
Adrian y Maurer (1997)	Peng-Robinson	Clásica, Panagiotopoulos-Reid, Sandoval y Huron-Vidal
Day <i>et al.</i> (1996-1999)	Patel-Teja y Peng-Robinson	Clásica
Bamberger y Maurer (2000)	Peng-Robinson y Generalized Bender	Panagiotopoulos-Reid
Stievano y Elvassore (2005)	Peng-Robinson, SAFT	Volume parameter-linear

Tabla 3.2 continuación

Referencia	Modelo termodinámico	Regla de mezcla
Han <i>et al.</i> (2005)	Peng-Robinson	Clásica
Lazzaroni <i>et al.</i> (2005)	Patel-Teja	Mathias Klotz-Prausnitz
Wu <i>et al.</i> (2006)	Peng-Robinson	Clásica
Chiu <i>et al.</i> (2008)	Patel-Teja, Peng-Robinson y Redlich-Kwong-Soave	Clásica
Sato <i>et al.</i> (2010)	Peng-Robinson	Clásica
Gui <i>et al.</i> (2011)	Redlich-Kwong-Soave	-
Miller <i>et al.</i> (2011)	-	-
Lei <i>et al.</i> (2012)	Peng-Robinson, Ley de Henry	Clásica
Hsieh y Vrabec (2015)	Peng-Robinson	Clásica, Huron-Vidal+UNIQUAC
Salavera <i>et al.</i> (2017)	Lee- Kesler-Plöcker, Peng-Robinson y Redlich-Kwong-Soave	Clásica
Höhler <i>et al.</i> (2018)	Predictive SRK	-
Moreira-da-Silva <i>et al.</i> (2019)	Peng-Robinson y Redlich-Kwong-Soave	Clásica
Ferreira-Pinto <i>et al.</i> (2019)	PC-SAFT	Clásica

Como puede verse en la Tabla 3.2, en la mayoría de los casos se utilizan dos ecuaciones de estado cúbicas clásicas, Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong, con distintas reglas de mezcla. Aunque también se han utilizado otras ecuaciones, para la modelización termodinámica en el presente trabajo se optó por utilizar estas dos, ya que son bien conocidas, suelen estar integradas en distintas herramientas informáticas para la modelización y simulación de procesos, y han demostrado ser adecuadas para esta mezcla, como ya se pudo comprobar con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong utilizada durante el cálculo del equilibrio de fases en el Capítulo 2.

Tanto si se usa la ecuación de estado de Peng-Robinson (en adelante PR-EoS) o de Soave-Redlich-Kwong (en adelante SRK-EoS), es necesario elegir una regla de mezcla adecuada, además de una función alpha (o función Soave) que represente adecuadamente a los compuestos puros con sus especiales características (polar o no-polar, y supercrítico o subcrítico).

### 3.2.3 Preselección de la regla de mezcla y función alfa

La selección de la regla de mezcla y función alfa es tan importante como la de la ecuación de estado. Es por ello, que al igual que se hizo una revisión bibliográfica para identificar las ecuaciones de estado más utilizadas, también se hizo para la regla de mezcla y la función alfa.

Se identificaron como las reglas de mezcla más utilizadas CO<sub>2</sub>/acetona la estándar (o de van der Waals), la de Huron-Vidal modificada (MHV2), la predictiva de Soave-Redlich-Kwong-Gmehling (PSRK) y la de Wong-Sandler. De todas estas, la estándar es la más utilizada para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona y esto se debe a que es suficiente para representar la no-idealidad de esta mezcla. También, la modificada de Huron-Vidal (MHV2) ha sido usada para determinar las propiedades de esta mezcla con buenos resultados, pero comparada con la clásica su utilización ha sido menor. Esta regla de mezcla es más compleja ya que se basa en el uso de la energía libre de exceso. Para este trabajo se preseleccionaron ambas reglas.

En cuanto a la función alfa, en aquellos artículos en los que se especifica el tipo de función que se empleó siempre se trató de la función original propuesta por Soave (1972) y por Peng y Robinson (1976). En aquellos casos en los que no se especifica la función alfa utilizada se puede suponer que también fue la original. Sin embargo, debido a las especiales circunstancias que presentan estos fluidos en las condiciones de trabajo de interés, se decidió analizar además otras funciones alfa que pudiesen ser más adecuadas para la modelización de esta mezcla, ya que la función alfa original en ocasiones no reproduce bien las propiedades de los fluidos supercríticos, especialmente a altas temperaturas reducidas, tal y como indicaron Boston y Pe en 1980. Entre estas funciones alfa que pueden ser usadas con PR-EoS y SRK-EoS, además de las originales, destacan las propuestas por Boston-Mathias (Boston y Mathias, 1980), Mathias-Copeman (1983), y Twu-generalizada por Twu *et al.* (1991). Todas ellas se han preseleccionado para este trabajo.

En resumen, basado en los criterios anteriormente definidos, para la modelización termodinámica de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona se preseleccionaron:

- dos ecuaciones de estado cúbicas: PR-EoS y RKS-EoS,
- dos reglas de mezcla, Estándar (STD) y Huron-Vidal modificada (MHV2),

- cuatro funciones alfa, original (ORI), Boston-Mathias (BM), Mathias-Copeman (MC) y Twu-generalizada (TG).

Utilizando distintas combinaciones de estas opciones, se realizó un análisis previo comparando las desviaciones entre los datos calculados con éstas, y los datos seleccionados en el apartado anterior.

### 3.3 Análisis previo de los datos experimentales recopilados, y selección de los datos más consistentes y del modelo termodinámico

Para modelizar adecuadamente la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, en primer lugar, es necesario descartar aquellos datos que presentan más inconsistencia, o que estén fuera del intervalo de trabajo de interés y que puedan afectar a la calidad del resto. Puesto que no se puede aplicar un test de consistencia termodinámica a los datos de equilibrio líquido-vapor, porque la mayoría de los trabajos no publican datos experimentales de la fase vapor, lo que se decidió realizar es un análisis previo, considerando únicamente los datos de equilibrio líquido-vapor y sin usar parámetros de interacción binaria específicos de cada grupo de datos. Este análisis se realiza con las distintas combinaciones propuestas en el apartado anterior, y evaluando las desviaciones entre los datos experimentales y los valores calculados se puede concluir que datos pueden ser potencialmente excluidos de la regresión final, y que combinación ecuación de estado + regla de mezcla + función alfa es la más adecuada para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona.

Para evaluar las desviaciones entre los valores experimentales y estimados, se utilizó el error cuadrático medio residual (RMSE), determinado mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2.

$$RMSE = \sqrt{\frac{WSS}{K - n}} \quad (3.1)$$

$$WSS = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m \left( \frac{Z_{exp,ij} - Z_{cal,ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (3.2)$$

Donde  $K$  es el número total de datos comparados,  $Z_{exp}$  el valor experimental de la propiedad comparada y  $Z_{est}$  el valor calculado,  $\sigma$  incertidumbre,  $k$  número total de puntos en un grupo de datos y  $m$  número de variables medidas para un punto de datos, que para

este análisis fue la presión, temperatura, composición de la fase y, en aquellos casos en que estuvo disponible, la composición de la fase vapor.

La Tabla 3.3 muestra las distintas combinaciones de ecuación de estado + regla de mezcla + función alfa establecida para el análisis previo.

**Tabla 3.3** Combinaciones de ecuaciones de estado, reglas de mezcla y funciones alfa utilizadas para el análisis de los datos experimentales recopilados

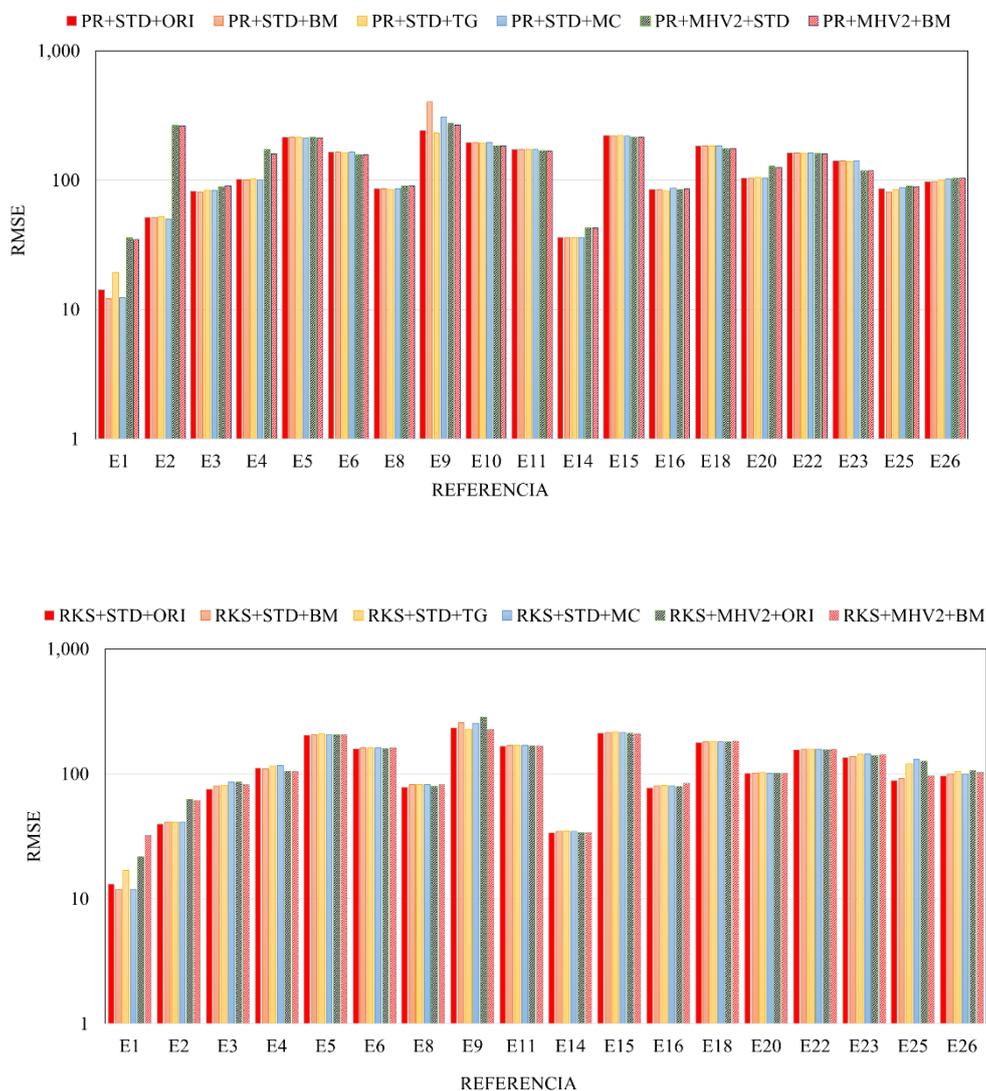
EOS	COMBINACIÓN	REGLA DE MEZCLA	FUNCIÓN ALFA
<b>PR-EOS</b>	PR+STD+ORI	Estándar	Original
	PR+STD+BM	Estándar	Boston-Mathias
	PR+STD+TG	Estándar	Twu Generalizada
	PR+STD+MC	Estándar	Mathias-Copeman
	PR+MHV2+ORI	MHV2	Original
	PR+MHV2+MC	MHV2	Mathias-Copeman
<b>RKS-EOS</b>	RKS+STD+ORI	Estándar	Original
	RKS+BM+BM	Estándar	Boston-Mathias
	RKS+BM+BM	Estándar	Twu Generalizada
	RKS+BM+BM	Estándar	Mathias-Copeman
	RKS+MHV2+ORI	MHV2	Original
	RKS+MHV2+BM	MHV2	Boston-Mathias

En la Figura 3.1 se muestran los valores de RMSD obtenidos para las distintas combinaciones analizadas, tanto para la PR-EoS como para la SKR-EoS. Como se puede apreciar en ambas representaciones, no hay grandes diferencias entre los resultados de una y otra ecuación de estado, lo cual es esperable ya que ambos modelos son similares. Los grupos de datos pertenecientes a esta tesis (ref. E1) y los publicados por Lei *et al.* (2012) son los que presentan menores desviaciones, mientras que los datos de Wu *et al.* (2006) son los que presentan las mayores desviaciones.

Al comparar entre las distintas opciones de reglas de mezcla, aunque los resultados son semejantes, en algunos casos la regla de mezcla de Huron-Vidal modificada (MHV2) presenta altas desviaciones, como puede verse para el caso de PR-EoS con la referencia E1.

En cuanto a la función alfa, no se aprecian diferencias significativas entre las distintas opciones.

El grupo de datos que presentó mayor diferencia fueron los de Wu *et al.* (2006) que, como ya se ha comentado anteriormente, midieron a temperaturas elevadas (hasta 473 K) muy por encima del intervalo de trabajo de interés en aplicaciones de refrigeración por compresión/resorción. Por este motivo, para la regresión que se describe en la próxima sección, se decidió evaluar dos escenarios: incluyendo y descartando la referencia E9.



**Figura 3.1** Desviaciones obtenidas en el análisis previo de los datos de equilibrio líquido-vapor usando la ecuación de estado de Peng-Robinson (arriba) y de Soave-Redlich-Kwong (abajo) con distintas combinaciones de reglas de mezcla y funciones alfa.

Las principales conclusiones del análisis previo son las siguientes:

- Ambas ecuaciones de estado (PR-EoS y SRK-EoS) presentan resultados similares, siendo PR-EoS la que presenta en general desviaciones más bajas.
- La regla de mezcla estándar representa adecuadamente la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, con desviaciones más bajas que la regla de mezcla de Huron-Vidal modificada.
- Todas las funciones alfa presentan desviaciones similares.
- La referencia E9 (Wu *et al.*, 2006) presenta las mayores desviaciones. Puesto que contiene valores del equilibrio líquido-vapor a altas temperaturas, se considerará su inclusión o no en la regresión final en función de los resultados obtenidos.
- El resto de los grupos de datos de equilibrio líquido-vapor, se incluirán en la regresión, así como los de densidad, entalpía de exceso y capacidad calorífica.

### 3.4 Regresión de los datos experimentales

A partir de los resultados del análisis previo se elige una única ecuación de estado, con una regla de mezcla y una función alfa, para realizar la regresión de los datos experimentales de las propiedades termodinámicas de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona. Para hacer esta regresión, hay que tener en cuenta una serie de factores:

- elección del número de coeficientes del modelo,
- usar todos los grupos de datos experimentales o rechazar alguno,
- peso que se le concede a cada propiedad en la regresión.

A continuación, se presenta la elección del modelo termodinámico y se analiza el efecto de cada uno de los factores anteriores en la regresión final.

#### 3.4.1. Elección del modelo termodinámico final

El modelo termodinámico elegido finalmente, basado en el análisis previo, fue el siguiente:

- Ecuación de estado de Peng-Robinson. Aunque las desviaciones obtenidas son similares a las de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, en la primera son ligeramente menores.
- Regla de mezcla estándar. Los resultados son apreciablemente mejores que la de Huron-Vidal modificada, incluso considerablemente en casos concretos, como en la referencia E1.

- Función alfa de Boston-Mathias. Aunque los resultados del análisis no mostraron diferencias significativas entre las distintas funciones alfa, se decidió utilizar ésta porque a priori es adecuada para mezclas en las que uno de los componentes puros se pueda encontrar en condiciones supercríticas, como es el caso del CO<sub>2</sub>.

Para la regresión de los datos experimentales se utilizó la función objetivo de máxima verosimilitud:

$$OF = \sqrt{\sum_X w_X \sum_{i=1}^{N_X} \frac{(X_c - X_e)^2}{\sigma_X^2}} \quad (3.3)$$

Donde  $X$  es cada una de las propiedades disponibles (presión, temperatura, densidad, entalpía de exceso y capacidad calorífica),  $w_X$  el peso que se confiere a cada una de las propiedades en la regresión,  $\sigma_X$  es la incertidumbre de cada dato experimental,  $N_X$  es el número total de datos experimentales de cada propiedad  $X$ , y los subíndices  $c$  y  $e$  se refieren al valor calculado y experimental de cada propiedad.

### 3.4.2. Elección del número de coeficientes del modelo y de los grupos de datos a considerar

Al usar la regla de mezcla estándar el parámetro  $a$  de la ecuación de estado para la mezcla se define a través de la siguiente regla de mezcla:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.4)$$

donde  $k_{ij}$  es el parámetro de interacción binaria,  $x_{i/j}$  la fracción molar y  $a_{i/j}$  el parámetro  $a$  para los componentes puros. En este estudio, la dependencia del parámetro de interacción binario con la temperatura se expresa con hasta tres coeficientes (ec. 3.5).

$$k_{12} = k_{12}^{(0)} + k_{12}^{(1)}T + \frac{k_{12}^{(2)}}{T} \quad (3.5)$$

La comparativa entre los datos experimentales y los calculados con el modelo se realizó en términos de desviación promedio relativa (ARD %) para cada una de las propiedades comparadas, utilizando 1, 2 ó los 3 coeficientes, según la ecuación 3.6:

$$ARD(\%) = \frac{100}{N} \cdot \left| \frac{X_c - X_e}{X_e} \right| \quad (3.6)$$

Donde  $N$  es el número de datos comparados, y  $X_c$  y  $X_e$  el valor calculado y experimental, respectivamente, de cada una de las propiedades comparadas (presión, densidad, entalpía de exceso y capacidad calorífica).

Por otro lado, tal y como se identificó en el análisis previo, los datos de equilibrio líquido-vapor publicados Wu *et al.* (2006) presentaron las mayores desviaciones debido principalmente a las altas temperaturas y composiciones de CO<sub>2</sub>. Por este motivo, y para evitar que estos datos “perjudiquen” en exceso al resto de valores que, si se encuentran dentro del intervalo de trabajo de interés en aplicaciones de refrigeración por compresión/resorción, se analizaron dos escenarios: el primero, incluyendo los datos a alta temperatura de estos autores; el segundo, sin incluirlos. De esta forma se analizó cómo afectan estos datos, además del número de coeficientes del modelo (Tabla 3.4).

**Tabla 3.4** Comparativa de distintos escenarios de la regresión de los datos experimentales, considerando 1, 2 ó 3 coeficientes para el parámetro de interacción binaria, sin incluir e incluyendo la referencia E9 Wu *et al.* (2006) en la regresión. El peso de cada propiedad en la función objetivo es el mismo.

Parámetro de interacción binaria	ARD% $P$	ARD% $\rho$	ARD% $H^{exc}$	ARD% $C_p$
Sin incluir referencia E9				
$k_{12} = -0.0074$	5.6	5.0	20.4	8.3
$k_{12} = -0.0382 + 1.575e-04 \cdot T(K)$	5.1	5.6	16.8	7.3
$k_{12} = 0.3982 - 5.070 \times 10^{-4} \cdot T(K) - 72.29 / T(K)$	4.8	5.5	13.2	1.6
Incluyendo referencia E9				
$k_{12} = -0.0044$	5.1	5.1	20.7	8.4
$k_{12} = -0.0941 + 4.533 \times 10^{-4} \cdot T(K)$	15.3	7.0	13.3	5.2
$k_{12} = -0.4474 + 9.917 \times 10^{-4} \cdot T(K) + 58.37 / T(K)$	16.2	7.1	18.0	8.9

Hay que indicar que las desviaciones presentadas en la Tabla 3.4 engloban a todas las referencias seleccionadas, exceptuando los datos de Wu *et al.* (2006) que, aunque se tienen en cuenta en uno de los escenarios de la regresión, no se han incluido en la

comparativa. Además, el peso que se ha concedido en la regresión a cada una de las propiedades es el mismo, ya que su efecto se analizará en la siguiente sección.

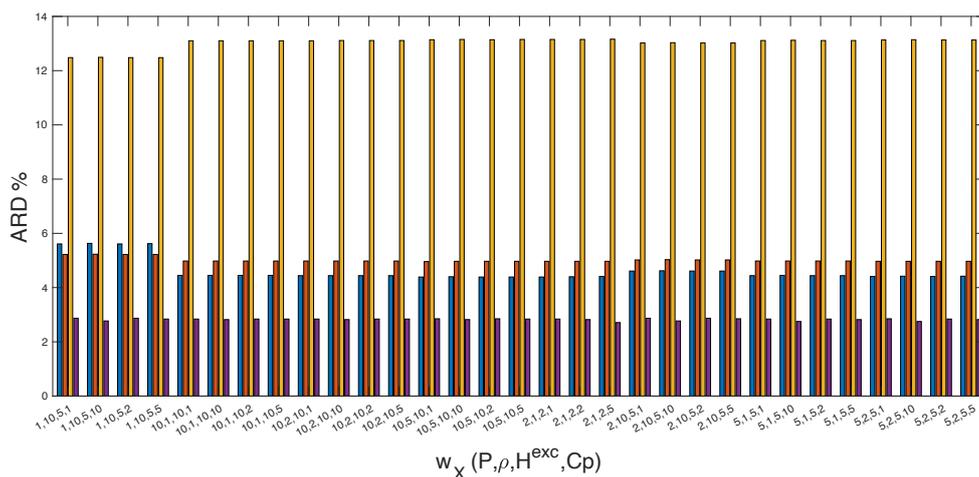
Como puede verse en la Tabla 3.4, la inclusión de los datos de Wu *et al.* (2006) afectan considerablemente a las desviaciones del resto de grupos de datos. Cuando se utiliza sólo un coeficiente, las desviaciones son similares tanto si se incluyen los datos de E9 como si no. Esto se debe a que en este caso no se considera el efecto de la temperatura en el parámetro de interacción binaria, y por tanto los valores de E9 no difieren del resto. Sin embargo, en cuanto se tiene en cuenta el efecto de la temperatura, ya sea con 2 ó con 3 coeficientes, las desviaciones aumentan considerable al tener en cuenta los datos de Wu *et al.* (2006). Esto se debe a que estos autores presentan valores a alta temperatura, hasta 200 °C, mientras que el resto de los datos se limitan a un intervalo de hasta 110 °C. Esto hace que los datos de la referencia E9 modifiquen el modelo, de tal forma que representen peor el intervalo de interés en sistemas de refrigeración por compresión, cuya temperatura no supera los 110 °C o 120 °C. Por tanto, con el fin de obtener el mejor modelo para un intervalo de interés en esta aplicación, la mejor opción es no incluir los datos de equilibrio líquido-vapor publicados por Wu *et al.* (2006) al hacer la regresión del modelo termodinámico.

Por otro lado, en cuanto al número de coeficientes adecuado para representar las propiedades termodinámicas de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, puede verse en la Tabla 3.4 que desde el punto de vista de la presión de vapor las desviaciones disminuyen ligeramente con el número de coeficientes, pasando de 5.6 % con 1 sólo término a 4.8 % con 3. Las desviaciones de la densidad aumentan ligeramente al incluir un segundo o tercer coeficiente. Sin embargo, la mejora con el número de coeficientes se aprecia claramente con la entalpía de exceso y con la capacidad calorífica: la primera pasa de 20.4 % a 13.2 % al usar 3 coeficientes, mientras que la segunda pasa de 8.3 % a 2.3 %.

### 3.4.3. Elección de los pesos asignados a cada propiedad en la regresión

Puesto que el número y la calidad de los datos experimentales disponibles para cada una de las propiedades no son las mismas, ni tampoco su influencia en el modelo termodinámico final, es necesario asignar un valor adecuado al peso que tiene cada propiedad en la regresión final ( $w_X$  en la ecuación 3.3).

Para obtener los pesos óptimos para cada propiedad, se realizó de forma automatizada una serie de regresiones asignando pesos de 1, 2, 5 y 10 de forma combinada a cada una de las cuatro propiedades analizadas. En total fueron de 256 regresiones, cuyos resultados se registraron en términos de ARD % para cada propiedad. En el eje de coordenadas de la Figura 3.2 se representan distintas regresiones, indicando los pesos asignados a cada propiedad, mientras que en el eje de ordenadas se representa la ARD % de cada una. Para no representar todas las regresiones, la Figura 3.2 se limitó a aquellas que como máximo duplican el valor mínimo obtenido en una regresión para cada una de las propiedades



**Figura 3.2** Desviaciones de la regresión de datos experimentales de presión de vapor (azul), densidad (rojo), entalpía de mezcla (amarillo) y capacidad calorífica (morado) de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, en función de los pesos asignados a cada propiedad

En la gráfica se observa que la propiedad cuya desviación es más difícil de reducir es la entalpía de exceso, no siendo inferior al 12 % en ninguno de los casos representados. El valor mínimo alcanzado para la entalpía de exceso, logrado con un peso de 10 para esta propiedad y de 1 para el resto, fue de 7.4 %, pero en este caso la desviación en la presión de vapor aumenta hasta el 26 %. De hecho, estas dos propiedades son las más sensibles a los cambios: cuando se reduce la desviación de una, la otra aumenta significativamente. Este hecho puede apreciarse en las cuatro primeras regresiones, en las que se obtiene el valor más bajo de desviación para la entalpía de exceso, pero el más alto para la presión de vapor. Sin embargo, tanto la densidad como la capacidad calorífica tienen valores similares independientemente de la regresión. Como valores de referencia, hay que indicar que las desviaciones mínimas logradas para la presión de vapor, densidad y

capacidad calorífica fueron de 3.9 %, 2.7 % y 2.2 %, conseguidas siempre asignando un peso de 10 a la propiedad correspondiente y de 1 al resto.

A partir de los resultados obtenidos, se eligió la siguiente combinación de pesos para lograr una regresión equilibrada entre las distintas propiedades, sin duplicar la desviación mínima alcanzable por cada una de ellas:

- $w_p = 10$
- $w_\rho = 1$
- $w_{H^{exc}} = 10$
- $w_{Cp} = 1$

Como puede apreciarse en la Figura 3.2, los resultados obtenidos para esta regresión son similares a otros obtenidos con otras relaciones de pesos. Eso significa que, aunque se varíen ligeramente estos, los resultados no variarán significativamente, por lo que podemos suponer que son representativos de la regresión más adecuada que puede lograrse con los datos experimentales disponibles.

La regresión final, utilizando los pesos indicados para las distintas propiedades, generó el siguiente parámetro de interacción binaria:

$$k_{12} = 0.391 - 4.948 \times 10^{-4} \cdot T(\text{K}) - \frac{71.15}{T(\text{K})} \quad (3.7)$$

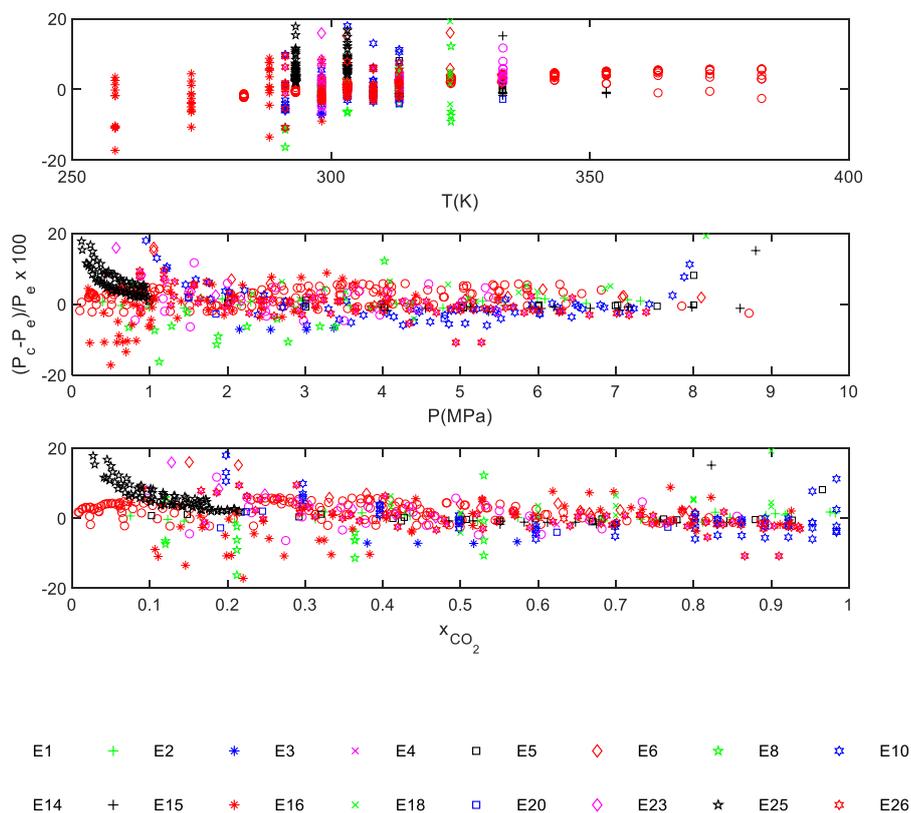
### 3.5 Evaluación del modelo termodinámico

Para evaluar la capacidad del modelo termodinámico seleccionado para estimar las propiedades termodinámicas, se compararon los datos experimentales existentes con valores estimados por el modelo.

#### 3.5.1 Comparación con datos de equilibrio líquido-vapor

Al comparar la presión de vapor, calculada por el modelo, con los datos experimentales publicados, se obtuvo una desviación promedio (ARD) de 4.5 %, siendo las mayores desviaciones al comparar con la referencia E25 (ARD % = 9.8) con una desviación máxima de 50.6 %. Como puede verse en la Figura 3.3 las mayores desviaciones aparecen

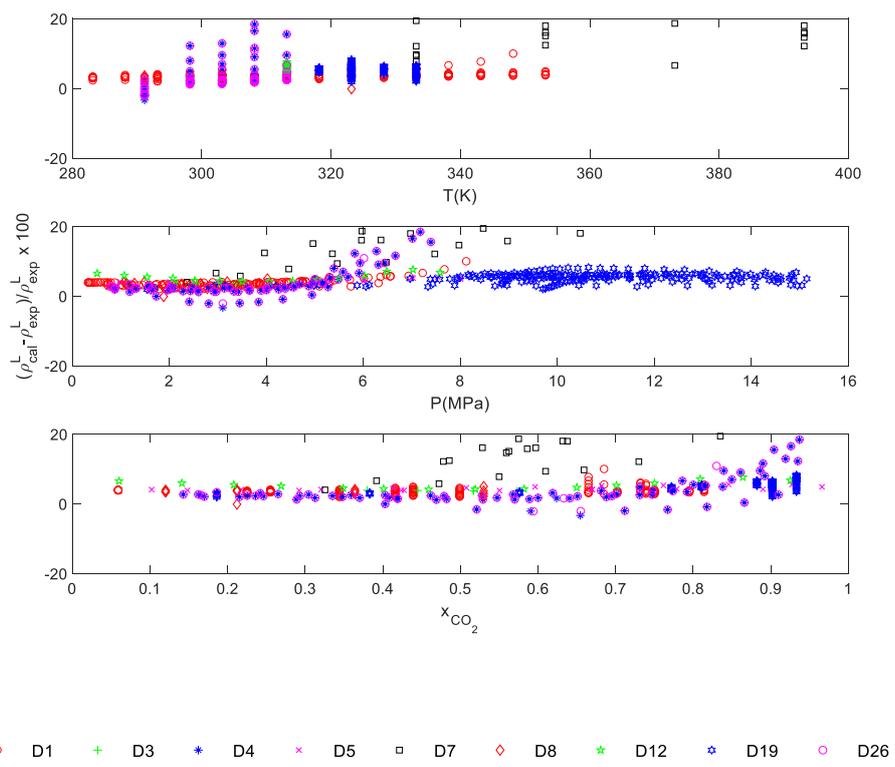
a valores bajos de presión (0-1) MPa y bajas concentraciones de CO<sub>2</sub> (por debajo de 0.2 en fracción molar).



**Figura 3.3** Desviaciones de la presión de vapor entre datos experimentales y calculados usando el modelo propuesto.

### 3.5.2 Comparación con datos de densidad de la fase líquida

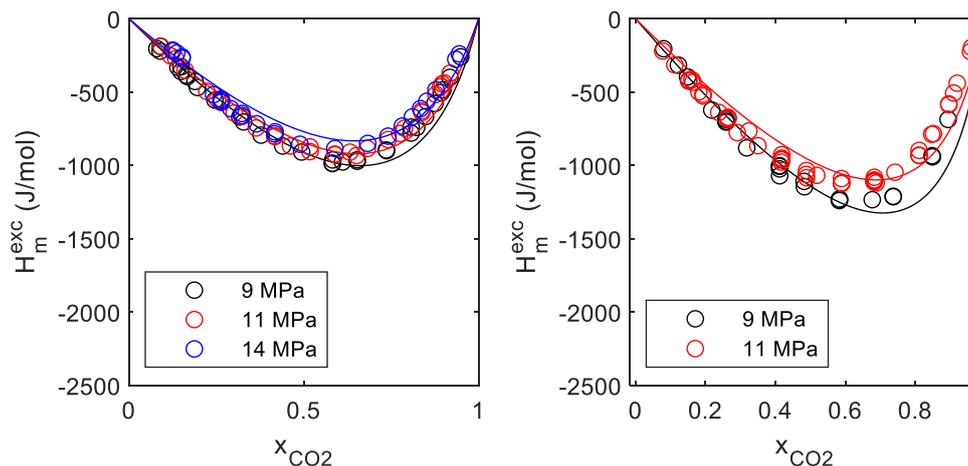
En cuanto a la densidad de la fase líquida (Figura 3.4) todas las referencias presentan desviaciones del orden del 3 al 5 %, excepto la referencia D7, cuya desviación fue del 16 %, con desviaciones de hasta 29 %. Como se puede apreciar en la figura, las mayores desviaciones aparecen a altas concentraciones de CO<sub>2</sub> y altas temperaturas.



**Figura 3.4** Desviaciones de la densidad de la fase líquida entre datos experimentales y calculados usando el modelo propuesto

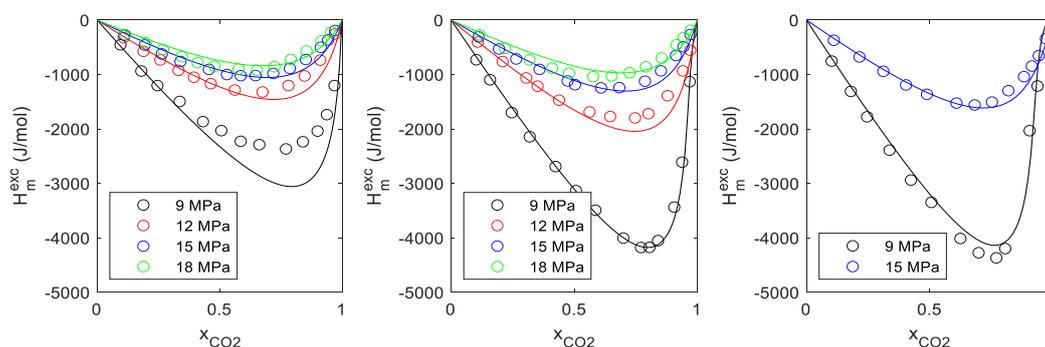
### 3.5.3 Comparación con datos de entalpía de exceso de la fase líquida

Para la entalpía de exceso, se dispone únicamente de dos referencias. La primera, Ramírez-Ramos *et al.* (2021), contiene valores de entalpía de exceso a (9, 11 y 14) MPa a 283.3 K y 298.3 K. Como puede verse en la Figura 3.5, el modelo reproduce adecuadamente ambas situaciones, presentando valores exotérmicos en la entalpía de exceso, con un mínimo aproximadamente de -1000 J/mol a 283.3 K y -1300 J/mol a 298.3 K, ambos aproximadamente a 0.7 en fracción molar de CO<sub>2</sub>, siendo un comportamiento similar al presentados por los datos experimentales.



**Figura 3.5** Entalpía de exceso molar de la fase líquida de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona: símbolos, datos experimentales de Ramírez-Ramos et al. (2021); líneas, valores calculados por el modelo propuesto, a 283.3 K (izquierda) y 298.3 (derecha)

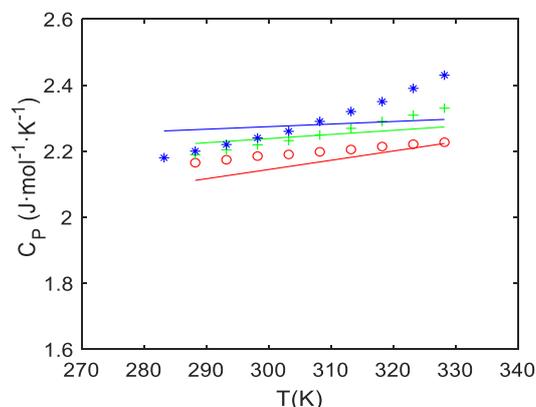
En la segunda referencia, Zahran *et al.* (2010) presentan valores de entalpía de exceso entre 9 MPa y 18 MPa, a 313.15 K, 323.15 K y 333.15 K. Como se puede ver en la Figura 3.6 el modelo termodinámico propuesto representa correctamente la entalpía de exceso a las distintas temperaturas y presiones, excepto a 9 MPa y 313.15 K, en cuyas condiciones el modelo presenta valores mas grandes de entalpía negativa, aunque el mínimo lo estima correctamente a 0.8 aproximadamente en fracción molar de CO<sub>2</sub>.



**Figura 3.6** Entalpía de exceso molar de la fase líquida de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona: símbolos, datos experimentales de Zahran et al. (2010); líneas, valores calculados por el modelo propuesto, a 313.15 K (izquierda), 323.15 K (centro) y 333.15 K (derecha)

### 3.5.4 Comparación con datos de capacidad calorífica a presión constante de la fase líquida

Para comparar con valores de capacidad calorífica a presión constante de fase líquida de CO<sub>2</sub>/acetona, únicamente se dispone de datos a tres composiciones de CO<sub>2</sub> (0.1442, 0.3619 y 0.4475) para temperaturas comprendidas entre 10 °C y 55 °C. Como puede verse en la Figura 3.7, los valores estimados por el modelo son del mismo orden que los experimentales, y la tendencia en cuanto a composición es similar. Sin embargo, la variación de la capacidad calorífica con la temperatura estimada por el modelo no es tan pronunciada como en el caso de los datos experimentales. Esto puede deberse al limitado número de datos experimentales, que no son suficientes para que dicha influencia de la temperatura quede reflejada por el modelo termodinámico. En cualquier caso, el valor de la  $C_p$  no varía en exceso en el intervalo de temperatura medido, de 2.2 J/mol a 2.4 J/mol en el peor de los casos, por lo que no tiene demasiada influencia en las propiedades energéticas



**Figura 3.7** Capacidad calorífica a presión constante de 9MPa de la fase líquida de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona: símbolos, datos experimentales de Coulier et al. (2021); líneas, valores calculados por el modelo propuesto, a 0.1442 (rojo), 0.3619 (verde) y 0.4475 (azul)

### 3.6 Construcción de los diagramas termodinámicos

A partir de datos estimados con el modelo termodinámico se pueden obtener dos diagramas de gran utilidad para cálculos termodinámicos de los ciclos de refrigeración con mezclas: el diagrama de Dühring y el diagrama entalpía-composición.

### 3.6.1 Diagrama de Dühring

El diagrama presión-temperatura, o diagrama de Dühring, representa la presión de vapor de una mezcla a distintas composiciones en un amplio intervalo de temperatura. En este tipo de diagramas suele representarse la presión en escala logarítmica y la temperatura en Kelvin como la inversa negativa de la misma ya que el resultado suele aproximarse a rectas que facilitan la representación gráfica de ciclos termodinámicos. Es un tipo de diagramas especialmente útiles para comparar las presiones y composición de operación de los ciclos termodinámicos con distintas mezclas de fluidos de trabajo.

En la Figura 3.8 se muestra el diagrama de Dühring de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona. La presión de vapor se ha calculado a partir del modelo termodinámico propuesto en esta tesis.

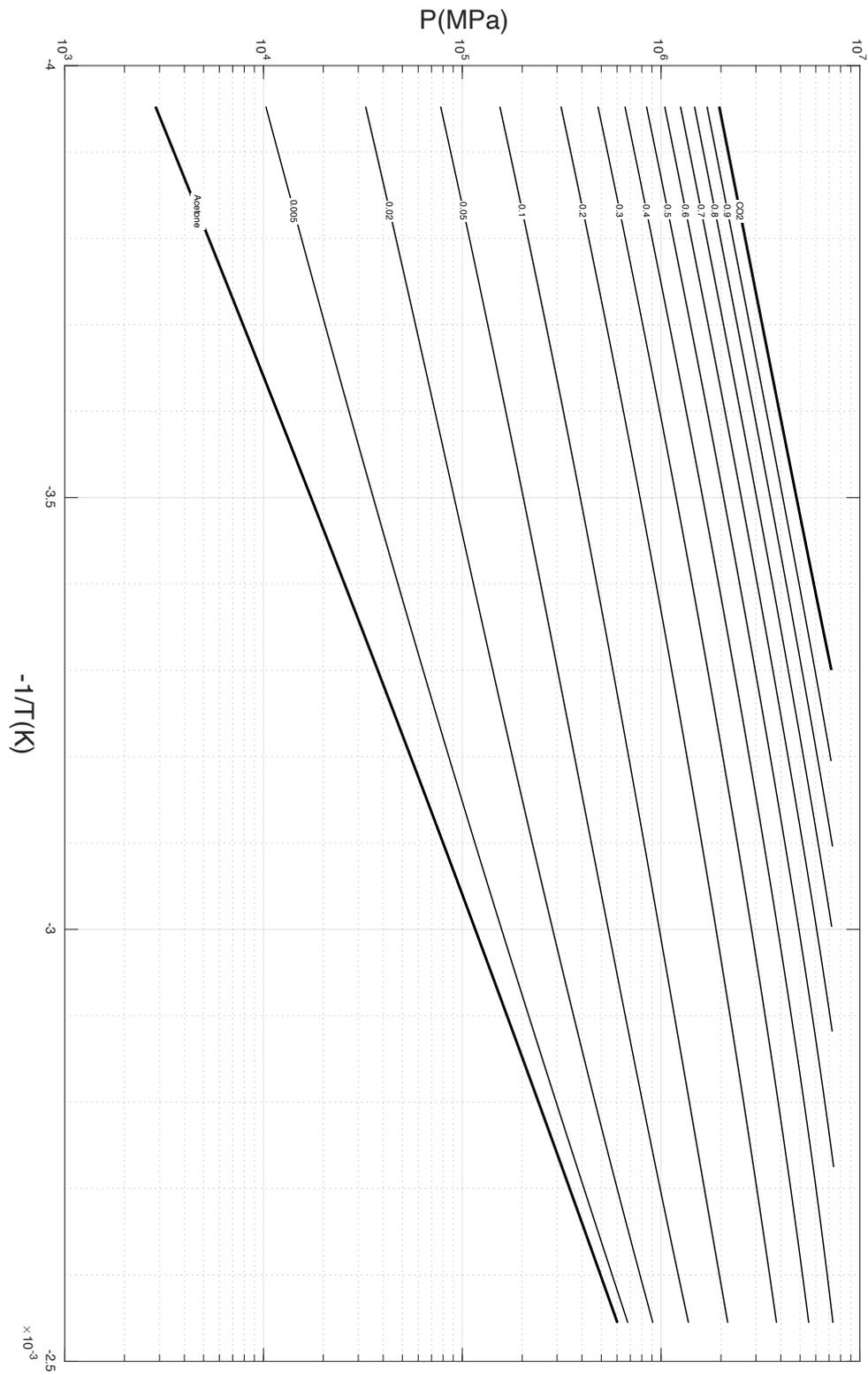


Figura 3.8 Diagrama Presión-Temperatura de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona

### 3.6.2 Diagrama de Entalpía – Composición

Otro tipo de diagrama de gran interés es el de entalpía composición. En este diagrama se representa la entalpía de una mezcla en función de la composición, tanto para la fase líquida como para la fase vapor. Por lo general, en la fase líquida se representan isotermas, ya que se puede asumir que el efecto de la presión no es grande sobre la entalpía de esta fase, mientras que en la fase vapor suele representarse isobaras junto a líneas auxiliares que permiten determinar la composición de una fase a partir de la composición de la otra.

Para la construcción del diagrama entalpía-composición de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, se han utilizado datos experimentales de entalpía de mezcla y capacidad calorífica a presión constante para representar la fase líquida, y datos calculados con el modelo termodinámico para representar la fase vapor. Como estado de referencia, se ha elegido la convención del International Institute of Refrieration (IIR) que considera un valor de entalpía de 200 kJ/mol para los componentes puros en estado de líquido saturado a 0 °C.

Para la fase líquida, se dispone de los datos experimentales de entalpía de mezcla publicados por Ramírez-Ramos *et al.* (2021), con valores a 283.3 K y 298.3 K a presiones entre 9 MPa y 15 MPa, y de los valores publicados por Zahran *et al.* (2010) para temperaturas de (313.15, 323.15 y 333.15) K a presiones de 9 MPa a 18 MPa. Por otro lado, se dispone de datos experimentales de capacidad calorífica a 9 MPa para temperaturas entre 10 °C y 55 °C (Coulrier *et al.* 2019).

Para la construcción del diagrama se elige una primera isoterma ( $T_0$ ) a la que se aplica la contribución debida a la entalpía de exceso:

$$H_m^L(T_0, x) = x_1 H_{m,1}^L(T_0) + x_2 H_{m,2}^L(T_0) + H^{L,exc}(T_0) \quad (3.8)$$

donde  $H_m^L$  es la entalpía de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona,  $x_1$  y  $x_2$  la fracción molar de CO<sub>2</sub> y acetona, respectivamente,  $H_{m,1}^L$  y  $H_{m,2}^L$  la entalpía de los compuestos puros con un valor correspondiente al estado de referencia elegido, y  $H^{L,exc}$  la entalpía de exceso. En este trabajo, se ha considerado que la entalpía de la mezcla es independiente de la presión. La isoterma seleccionada para iniciar el diagrama fue  $T_0 = 283.15$  K, ya que se dispone de datos de entalpía de exceso (Ramírez-Ramos *et al.*, 2021). Una vez establecida el valor de la entalpía para esta primera isoterma a partir de la ecuación 3.8, se construyen el resto de isotermas sumando la aportación de la capacidad calorífica a presión constante:

$$H_m^L(T, x) = H_m^L(T_0, x) + \int_{T_0}^T C_p(T, x) dT \quad (3.9)$$

Para la capacidad calorífica a presión constante, únicamente se dispone de los valores experimentales medidos por Coulier *et al.* (2019), en el que presentan datos a tres fracciones molares de CO<sub>2</sub>: 0.1442, 0.3619 y 0.4475. De esta forma, se aplicó la ecuación 3.9 únicamente a estos 3 valores de composición para determinar el valor de la entalpía a temperaturas entre 273.15 y 323.15 K. Una vez obtenidos estos valores a las 3 composiciones, se unen junto con los valores correspondientes a las entalpías de los componentes puros a esas mismas temperaturas por medio de una correlación polinómica de 2º grado.

Debido a que la temperatura crítica del CO<sub>2</sub> es de 304.21 K, las isothermas a partir este valor aparecen cortadas en el diagrama, ya que no pueden extrapolarse hasta el valor de la entalpía del CO<sub>2</sub>, ya que éste se encuentra en estado de vapor sobrecalentado.

Para la fase vapor, al no disponer de datos experimentales de entalpía ni de capacidad calorífica para esta fase, se utilizó una estrategia diferente por medio del uso de las entalpías desviación. Por medio de estas entalpías desviación ( $H_m^{dep,V}$ ) se determina la diferencia de entalpía entre un estado cualquiera y el valor correspondiente al estado de gas ideal, a la misma temperatura y composición. El cambio de entalpía entre las temperaturas de los dos estados se determina en el estado de gas ideal:

$$\begin{aligned} H_m^V(P_2, T_2, x_2) - H_m^V(P_1, T_1, x_1) \\ = -H_m^{dep,V}(P_2, T_2, x_2) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T, x) dT + H_m^{dep,V}(P_1, T_1, x_1) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Las funciones desviación se pueden determinar a partir de una ecuación de estado (Klein y Nellis, 2012). En este caso, se utilizó el modelo termodinámico propuesto en este capítulo, basado en la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Si uno de los estados tiene un valor conocido, se puede determinar el valor absoluto de la entalpía del otro estado. De esta forma, partiendo de un estado cuya entalpía en el vapor es conocida se pueden obtener las entalpías del vapor a cualquier presión, temperatura y composición. Para este trabajo, el estado inicial seleccionado fue la entalpía de vapor a

0 °C, calculado a partir de las entalpías de vapor de los componentes puros en estas condiciones y considerando el mismo estado de referencia que la fase líquida.

En el caso de la fase vapor es más habitual representar isobaras y unir las con las isotermas de la fase líquida por medio de líneas auxiliares determinadas a partir del equilibrio líquido-vapor, determinado de nuevo a partir del modelo termodinámico propuesto en esta tesis.

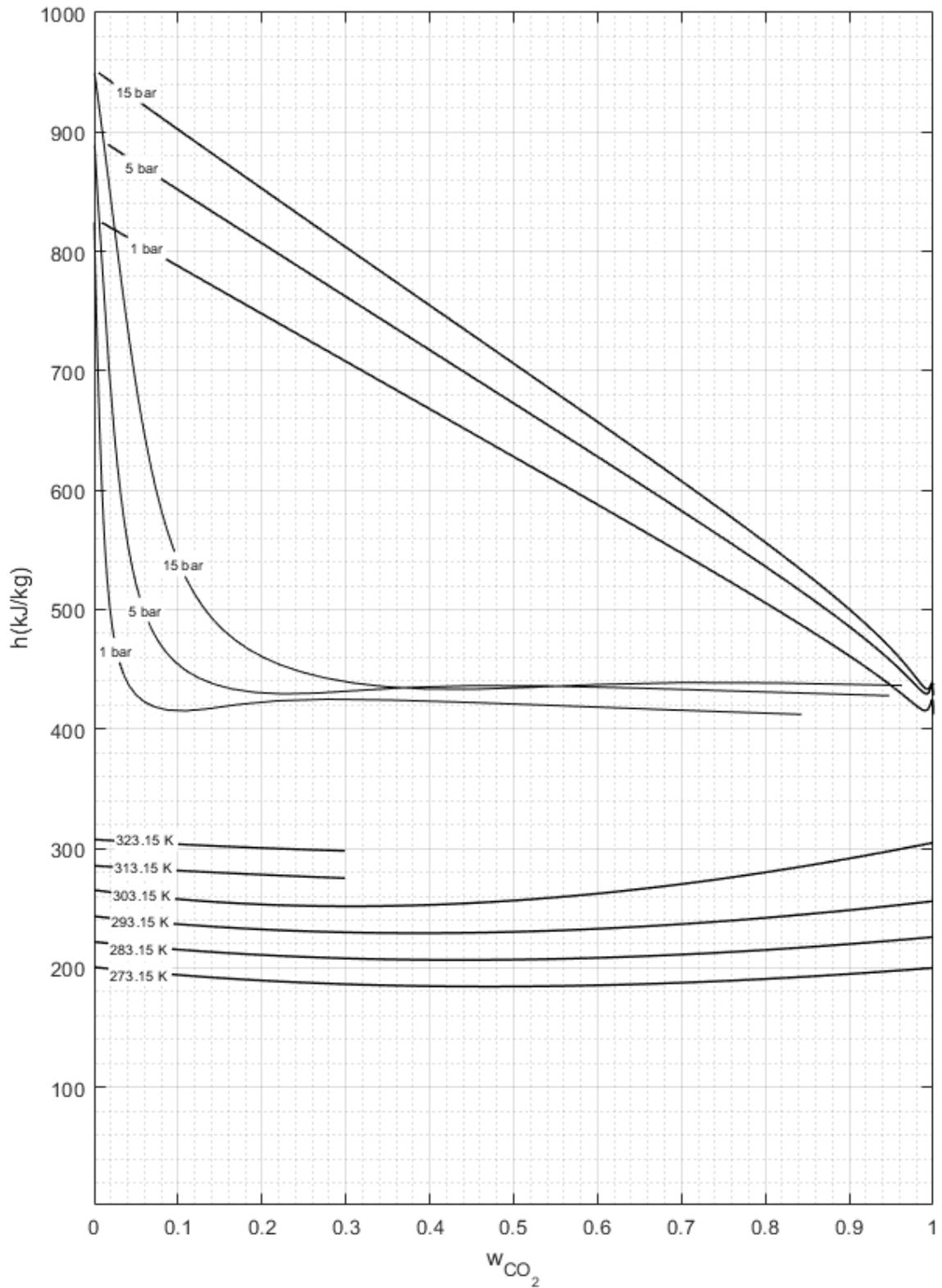


Figura 3.9 Diagrama Entalpía - Composición de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona

### 3.7 Correlaciones para la presión de vapor, densidad y entalpía de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona

Disponer de un modelo termodinámico robusto, como el descrito en las secciones anteriores, es de gran interés para disponer de propiedades termodinámicas en un amplio intervalo de temperaturas, presiones y composiciones, e incluso para estimar valores de otras propiedades no determinadas experimentalmente, como puede ser la entalpía o la entropía. Sin embargo, cuando se utilizan modelos termodinámicos robustos, especialmente ecuaciones de estado, la resolución de estos requiere métodos iterativos que en ocasiones son complejos y lentos.

Por este motivo, y como alternativa a estos modelos, disponer de ecuaciones empíricas sencillas, obtenidas directamente a partir de datos experimentales, puede ser de gran utilidad para el cálculo de algunas propiedades. Estas ecuaciones son de fácil programación en distintos entornos o lenguajes informáticos, y pueden dar resultados más exactos que un modelo termodinámico más robusto.

#### 3.7.1 Correlación para la presión de vapor

Los datos de presión de vapor ( $p$ ) presentados en la tabla 2.5 del Capítulo 2 se correlacionaron junto con la temperatura ( $T$ ) y fracción molar de CO<sub>2</sub> de la fase líquida ( $x_1$ ) por medio de una ecuación polinómica (ec. 3.11). Para que la ecuación fuese capaz de reproducir el comportamiento cerca del punto crítico, se incluyeron algunos valores obtenidos directamente de la ecuación de estado.

$$p = \sum_{i=0}^5 (a_i \cdot x_1^i) + \sum_{j=0}^4 (b_j \cdot x_1^j) \cdot T + \sum_{k=0}^3 (c_k \cdot x_1^k) \cdot T^2 + \sum_{l=0}^2 (d_l \cdot x_1^l) \cdot T^3 \quad (3.11)$$

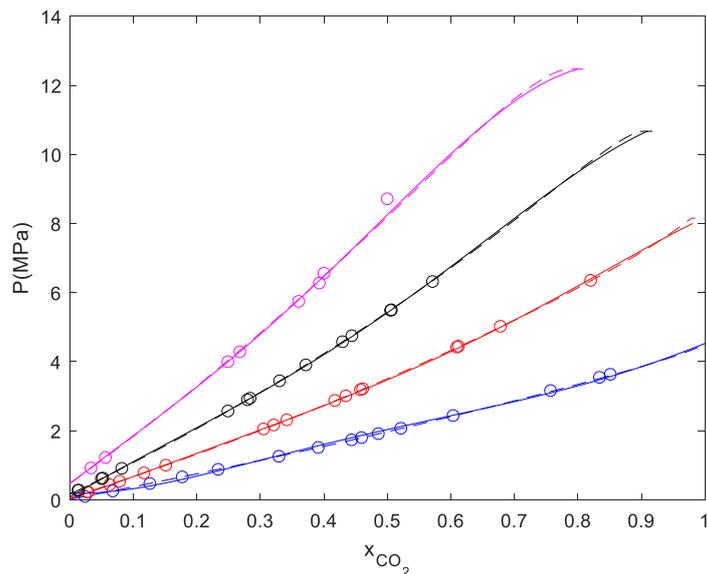
Los valores de los coeficientes  $a_i$ ,  $b_j$ ,  $c_k$  y  $d_l$  se muestran en la Tabla 3.5. La desviación relativa promedio (ARD %) de la correlación obtenida fue de 4.4 %.

**Tabla 3.5** Coeficientes de la ecuación (3.11) para el cálculo de la presión de vapor de la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona en función de la temperatura y composición.

$i/j/k$	$a_i$	$b_j$	$c_k$	$d_l$
0	18.04	-0.1298	$2.832 \times 10^{-4}$	$-1.677 \times 10^{-7}$
1	-346.9	2.598	$-6.374 \times 10^{-3}$	$5.359 \times 10^{-6}$
2	1258	-9.305	$2.252 \times 10^{-2}$	$-1.785 \times 10^{-5}$
3	-781.8	3.986	$-4.901 \times 10^{-3}$	-
4	186.6	-0.5222	-	-
5	-11.13	-	-	-
ARD%	4.4 %			
$T_{min} - T_{max}$	283.15 - 383.15			

$$ADR\% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|p_{cal} - p_{exp}|}{p_{exp}} ; MDR\% = 100 \cdot \max\left(\frac{|p_{cal} - p_{exp}|}{p_{exp}}\right)$$

En la Figura 3.10 se presenta, a modo de ejemplo, el resultado de la correlación (línea continua), junto con los valores calculado a partir de la ecuación de estado de Peng-Robinson, y los valores experimentales de este trabajo, para cuatro temperaturas: 283.15 K, 313.15 K, 343.15 K y 383.15 K. Puede verse que la correlación es capaz de estimar con buena exactitud los valores experimentales y los estimados por la ecuación de estado, incluso cerca del punto crítico de la mezcla. Sin embargo, la correlación debe utilizarse con precaución, ya que ésta, a diferencia de la ecuación de estado, no es capaz de detectar por sí sola el punto crítico, y por tanto se podrían obtener valores de presión de saturación más allá del punto crítico, cuando en realidad el fluido ya no es bifásico. En la Figura 3.10, los valores de presión de vapor calculados por la correlación de la ec. (3.11) se han acotado a las composiciones de líquido existentes obtenidas directamente por le ecuación de estado.



**Figura 3.10** Presión de vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona a 283.15 K (azul), 313.15 K (rojo), 343.15 K (negro) y 383.15 K (rosa): ○, experimental; —, calculado (ec 3.11); ---, Peng-Robinson EoS

### 3.7.2 Correlación para la densidad de la fase líquida

Los valores experimentales de densidad ( $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) se correlacionaron con la temperatura ( $T/\text{K}$ ) y la fracción molar de CO<sub>2</sub> ( $x_1$ ) mediante una ecuación polinómica (ec. 3.12). Para evaluar la densidad de la fase líquida calculada por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, utilizando el término de corrección de volumen de Peneloux, los valores experimentales de densidad se compararon con los calculados con el modelo.

$$\rho = \sum_{i=0}^3 (a_i \cdot x_1^i) + \sum_{j=0}^2 (b_j \cdot x_1^j) \cdot T + \sum_{k=0}^1 (c_k \cdot x_1^k) \cdot T^2 \quad (3.12)$$

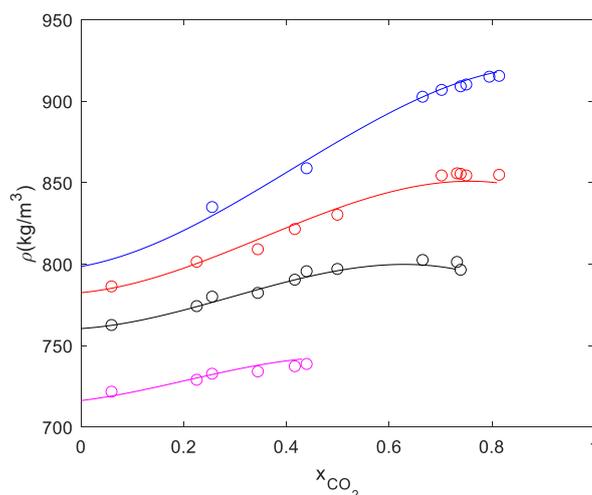
Los valores ajustados de los coeficientes  $a_i$ ,  $b_j$  y  $c_k$  se muestran en la Tabla 3.6. La desviación (ARD %) para la correlación fue 0.31%, con una desviación relativa máxima de 3.0 %.

**Tabla 3.6** Coeficientes de la ecuación (3.12) para la densidad de la mezcla líquida de CO<sub>2</sub>/acetona

i/j/k	$a_i$	$b_j$	$c_k$
0	389.8	3.544	-0.007418
1	2216	-13.55	0.02091
2	995.7	-2.362	-
3	-264	-	-
ARD%	0.31 %		

$$ARD\% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\rho_{cal} - \rho_{exp}|}{\rho_{exp}}, \quad MRD\% = 100 \cdot \max\left(\frac{|\rho_{cal} - \rho_{exp}|}{\rho_{exp}}\right)$$

En la Fig. 3.11 se muestra un ejemplo de los valores de densidad de la fase líquida calculados con la ecuación 3.11 junto con los valores experimentales de la Tabla 2.7, para las temperaturas de 283.15 K, 303.15 K, 323.15 K y 353.15 K.



**Figura 3.11** Densidad de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona a 283.15 K (azul), 303.15 K (rojo), 323.15 K (negro) y 353.15 K (rosa): ○, experimental; —, calculado (ec. 3.12)

### 3.7.3 Correlación para la entalpía de la fase líquida

La entalpía de la fase líquida de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona se determinó a partir de los valores de entalpía de exceso, Ramírez-Ramos *et al.* (2021) y de capacidad calorífica a presión constante de Coulier *et al.* (2019), tal y como se detalló en la sección 2.6.2. Para disponer de una ecuación sencilla, se correlacionaron los valores calculados de entalpía de la fase líquida ( $h^L/kJ \cdot kg^{-1}$ ) con la fracción másica de CO<sub>2</sub> ( $w_1$ ) y la temperatura, de 283.15 K a 328.15 K (ec. 3.13). Los coeficientes de la ecuación 3.13 se relacionan en la Tabla 3.7.

$$h^L = \sum_{i=0}^3 (a_i \cdot w_1^i) + \sum_{j=0}^2 (b_j \cdot w_1^j) \cdot T + \sum_{k=0}^1 (c_k \cdot w_1^k) \cdot T^2 \quad (3.13)$$

**Tabla 3.7** Coeficientes de la ecuación (3.13) para la entalpía de la mezcla líquida de CO<sub>2</sub>/acetona

i/j/k	$a_i$	$b_j$	$c_k$
0	-703.5	4.283	-0.003578
1	3258	-22.44	0.03758
2	-476.3	2.08	-
3	-27.27	-	-
ARD%		1.2 %	

$$ARD\% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|h_{cal}^L - h_{exp}^L|}{h_{L,exp}}$$

### 3.8 Conclusiones

Se han modelizado las propiedades termodinámicas de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson, utilizando la regla de mezcla estándar y la función alfa de Boston-Mathias. Para ello, se han utilizado los datos experimentales disponibles del equilibrio líquido-vapor, densidad, entalpía molar de exceso y capacidad calorífica de la fase líquida.

A partir de los datos estimados con la ecuación de estado se han construido los diagramas presión-temperatura y entalpía-composición, de gran utilidad para la representación de ciclos termodinámicos de refrigeración, y la comparación de distintos fluidos de trabajo.

También se han correlacionado valores experimentales y calculados de presión de vapor, y densidad y entalpía de la fase líquida, con la composición y la temperatura, para disponer de ecuaciones sencillas que puedan ser programadas en diferentes entornos informáticos.

Las principales conclusiones de este capítulo son las siguientes:

- 1) Con la ecuación de estado propuesta para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona se pueden obtener propiedades de interés en cálculos de refrigeración, como la presión de vapor, la temperatura, la densidad, la composición, o la entalpía.
- 2) La principal ventaja de la ecuación de estado es la capacidad de correlacionar distintas propiedades, y por tanto obtener unas a partir de las otras, con buena exactitud. También, que la ecuación de estado es capaz de resolver con éxito el

equilibrio de fases, teniendo en cuenta que el punto crítico de la mezcla se encuentra a temperaturas no altas.

- 3) La principal desventaja es el tiempo de cálculo, que en ocasiones puede ser excesivo debido al gran número de cálculos iterativos que pueden llegar a ser necesarios para resolver la ecuación de estado.
- 4) Como alternativa, se han propuesto distintas correlaciones para 3 propiedades importantes en cálculos de refrigeración, como son la presión de vapor, la densidad y la entalpía de la fase líquida, con bajas desviaciones respecto a los valores experimentales: 4.4 %, 0.3 % y 1.2 %, respectivamente.
- 5) Las correlaciones deben utilizarse con precaución ya que, a diferencia de la ecuación de estado, no son capaces por si solas de identificar los límites de la mezcla bifásica de la mezcla, lo que significa que podrían obtenerse valores de presión de saturación, densidad o entalpía de la mezcla en condiciones de fluido monofásico, ya sea líquido subenfriado, vapor sobresaturado o incluso fluido supercrítico.

## CAPÍTULO 4. NUEVOS ABSORBENTES DE CO<sub>2</sub> PARA SISTEMA DE REFRIGERACIÓN POR COMPRESIÓN/RESORCIÓN

---

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

## 4.1 Introducción

En este capítulo se realiza un estudio de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes distintos de la acetona que puedan ser usados en el sistema de refrigeración por compresión/resorción. Primero se hace una revisión de la literatura sobre otros absorbentes que son adecuados para sistemas de refrigeración con mezclas con CO<sub>2</sub>, los criterios de selección y las propiedades termodinámicas disponibles. En base a esta información se seleccionan aquellos con más interés, y se completan las propiedades necesarias para hacer una primera evaluación de su potencial, en comparación con la acetona.

## 4.2 Revisión bibliográfica sobre absorbentes para CO<sub>2</sub>

Entre los absorbentes más frecuentes para CO<sub>2</sub> se pueden distinguir dos tipos: disolventes orgánicos y líquidos iónicos, muchos de ellos propuestos para aplicaciones de captura de CO<sub>2</sub>.

### 4.2.1 Disolventes orgánicos

Spauschus *et al.* (1999) estudiaron mezclas de CO<sub>2</sub> con N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), neopentylglycol diacetate (NPGDA),  $\gamma$ -butyrolactone (GBL), diisobutyl adipate (DiBA) para equipos de compresión/resorción para climatización de vehículos, con compresión húmeda. Las condiciones de operación (presiones y temperaturas) de estos equipos eran las típicas del refrigerante R134a en la misma aplicación. Los resultados obtenidos de la capacidad de enfriamiento y del Coeficiente de Operación (COP) para estas mezclas en el nuevo ciclo se compararon con los correspondientes a la mezcla con acetona. La mezcla CO<sub>2</sub>/NMP fue la que mayor capacidad de enfriamiento y COP obtuvo, respecto a las otras.

De manera similar, Mozurkewich *et al.* (2000) realizaron una comparación de las prestaciones teóricas del ciclo de refrigeración con CO<sub>2</sub>/NMP y CO<sub>2</sub>/acetona. Los resultados obtenidos demostraron que, en el caso de la acetona, la capacidad de refrigeración fue el doble que con el NMP y que la solubilidad con CO<sub>2</sub> fue mayor en la acetona que en el NMP. Más tarde, Mozurkewich *et al.* (2002) realizaron un análisis de las prestaciones de un ciclo de compresión utilizando una mezcla de CO<sub>2</sub> con cofluido. Modelizaron las propiedades utilizando el modelo de coeficientes de actividad y compararon con N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), acetona, neopentylglycol diacetate (NPGDA) y  $\gamma$ -butyrolactone (GBL). En este trabajo también comprobaron que la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona presento mayor COP con una diferencia de un 15% aun 20 % por encima de las tres mezclas restantes.

Por otro lado, Rochelle (2009) analizaron el uso de las disoluciones acuosas de aminas como absorbentes, las cuales mostraron alta afinidad con el CO<sub>2</sub>. Sin embargo, como el proceso de desorción en el ciclo se produce a temperaturas por encima de los 100 °C, fue descartada este tipo de compuesto químico para su uso en bombas de calor ya que las aminas a altas temperaturas presentan problemas de degradación que pueden ser térmicas u oxidativas. Además, suelen ser sustancias tóxicas, inflamables, altamente corrosivas y tienen problemas de estabilidad a altas temperaturas.

#### 4.2.2 Líquidos Iónicos

Otro tipo de absorbentes estudiados recientemente para refrigeración con CO<sub>2</sub> son los líquidos iónicos. Su interés radica en que estos fluidos tienen una buena afinidad y absorción con el CO<sub>2</sub>, como ha sido demostrado en las aplicaciones más comunes en las que son usados como, por ejemplo, en captura de CO<sub>2</sub>.

Las propiedades que más destacan de los líquidos iónicos son una volatilidad prácticamente nula, inflamabilidad despreciable, alta estabilidad térmica, miscibilidad controlada con los compuestos orgánicos y son líquidos en un amplio intervalo de temperatura debido al bajo punto de fusión porque las fuerzas de atracción catión-anión son débiles, (Wasserscheid y Welton, 2008) y que el rango en estado líquidos sean amplios. Otra característica que tienen los líquidos iónicos es que son compuestos débiles (Verdia, 2012) lo cual favorece la existencia de interacciones como ion-dipolo, enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. Estas interacciones tienen una gran importancia porque explican gran parte de las interacciones con gases u otros fluidos.

En la literatura pueden encontrarse muchos trabajos que muestran la alta solubilidad de CO<sub>2</sub> con los líquidos iónicos y especialmente aquellos con catión imidazolio (Cadena *et al.*, 2004; Shiflett y Yokozeki, 2007; Muldoon *et al.*, 2007; Shin *et al.*, 2008). En estos, se muestra el efecto del catión y del anión en la solubilidad, obteniéndose los mejores resultados para aquellos líquidos iónicos que contienen átomos de flúor en la estructura del anión. Otro tipo de anión que presenta buena afinidad con el CO<sub>2</sub> es el nitrato, tal y como mostraron Firaha y Kirchner (2014) por medio de simulación molecular dinámica. Estos autores propusieron el ethylammonium nitrate como un buen absorbente de CO<sub>2</sub> gracias a las interacciones débiles entre el oxígeno y carbono del CO<sub>2</sub>, y los hidrógenos de los grupos etilos del catión y los oxígenos del anión, respectivamente.

En el caso concreto del uso de líquidos iónicos para absorción de CO<sub>2</sub> en aplicaciones de refrigeración, la literatura es escasa y se limita a unos pocos líquidos iónicos con catión imidazolio. Zhang y Hu (2011) simularon el ciclo termodinámico de una enfriadora por absorción usando la mezcla agua/[emim][DMP], realizando una comparación con la mezcla agua/LiBr y lograron obtener un COP por encima de 0.7 con el líquido iónico, aunque este valor fue un 7 % menor que el obtenidos con la mezcla de H<sub>2</sub>O/LiBr. Con estos resultados los autores proponen que este tipo de mezclas con líquidos iónicos tienen potencial como mezcla de trabajo en este tipo de tecnología. Igualmente, Wu (2019) realizó un análisis teórico en el que investigó varias mezclas de R134a/ R32/ R152a/ R161/ R1234yf/ R1234ze con bajo potencial de calentamiento (GWP) con el líquido iónico [hmim][NTf<sub>2</sub>] en ciclos híbridos de enfriadoras de absorción a baja temperatura. Los resultados mostraron que el ciclo híbrido mejoró en gran medida el COP y la temperatura de generación tuvo una reducción significativa de 60 ~ 70 °C a menos de 45°C. Martín y Bermejo (2010) analizaron teóricamente varios líquidos iónicos para su uso con CO<sub>2</sub> supercrítico en el sistema de refrigeración por absorción. También, Kim et al. (2012) realizaron un análisis teórico termodinámico de un sistema de refrigeración por absorción usando distintas mezclas de refrigerantes (R32/R134a/agua) /líquidos iónicos ([bmim][PF<sub>6</sub>], [emim][NTf<sub>2</sub>], [hmim][NTf<sub>2</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>]), demostrando que estas mezclas pueden ser pares de trabajos prometedores para estos sistemas de refrigeración por absorción.

Wujek *et al.* (2014) hicieron un análisis teórico y experimental del rendimiento de un ciclo de refrigeración de compresión-absorción con cofluido similar al de Mozurkewich *et al.* (2002), utilizando mezclas de CO<sub>2</sub>/ [hmim][NTF<sub>2</sub>]. En este trabajo explican que la selección del líquido iónico estuvo basada en la disponibilidad de las propiedades reportada para esta mezcla debido a que ha sido muy estudiada, así como su disponibilidad comercial. Analizaron la influencia de la cantidad de líquido iónico y CO<sub>2</sub> en el ciclo. Los resultados de este análisis fueron que las presiones de operación del sistema variaron de manera significativa influyendo en la capacidad de enfriamiento y el COP, respectivamente. Explicando que este comportamiento se debía que cuando la carga de líquido iónico es demasiado pequeña, el proceso de bombeo no tenía un buen funcionamiento y que demasiado líquido iónico era perjudicial porque conducía a caídas

de presión innecesariamente altas en los intercambiadores de calor y, no dejaba suficiente espacio para la expansión del dióxido de carbono.

En cambio, Wu *et al.* (2019) estudiaron varios sistemas de bombas de calor híbridas utilizando energía geotérmica, y centraron su análisis en la bomba de calor de absorción/compresión (ACHP) usando las mezclas NH<sub>3</sub> / ILs ([dmim][DMP] / [DMEA][Ac] / [bmim][BF<sub>4</sub>] / [omim][BF<sub>4</sub>]). Modelaron las propiedades de las cuatro mezclas usando el método de NRTL, realizaron el modelo termodinámico del ciclo para seleccionar la mezcla que mejores resultados obtenía para esta tecnología, comparando los resultados con la mezcla convencional NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. El mejor resultado lo obtuvo el líquido iónico [omim][BF<sub>4</sub>], además de obtener COP adecuados con las mezclas con líquidos iónicos.

Recientemente, Li *et al.* (2020) analizaron también mezcla de CO<sub>2</sub> con líquidos iónicos, específicamente CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] en un sistema de refrigeración por compresión-absorción. En este trabajo hicieron un análisis experimental del equilibrio líquido-vapor de la mezcla en condiciones de flujo y su influencia en el rendimiento del ciclo. Realizaron el análisis del ciclo basado en los efectos de los parámetros según su variación. Los aspectos analizados fueron la temperatura, presión de entrada del CO<sub>2</sub>, la frecuencia de la bomba de solución, la diferencia de presión del sistema, la absorción y la temperatura del desorbedor. De los resultados obtenidos en el análisis del ciclo con esta mezcla lograron reducir 29% máximo la alta presión del sistema y a la salida del absorbedor la absorción de la mezcla fue del 70%.

#### **4.2.3 Propiedades termodinámicas disponibles de los absorbentes seleccionados**

De la información de la literatura disponible sobre mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes distintos a la acetona, para sistemas de refrigeración por compresión/resorción, fueron destacadas las siguientes sustancias:

- N-metyl-2-pyrrolidone (NMP),
- neopentylglycol diacetate (NPGDA)
- $\gamma$ -butyrolactone (GBL),
- Diisobutyl adipate (DiBA),

- 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonil)imide [hmim][NTf<sub>2</sub>],
- 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonil)imide [emim][NTf<sub>2</sub>].

A continuación, se realizó una búsqueda en la literatura de las propiedades termodinámicas existentes para cada una de las mezclas de CO<sub>2</sub> con estas sustancias, siendo esta escasa. En la Tabla 4.2 se resumen las referencias y el intervalo de medición de ELV, entalpía en exceso, densidad y volumen molar disponibles en cada caso.

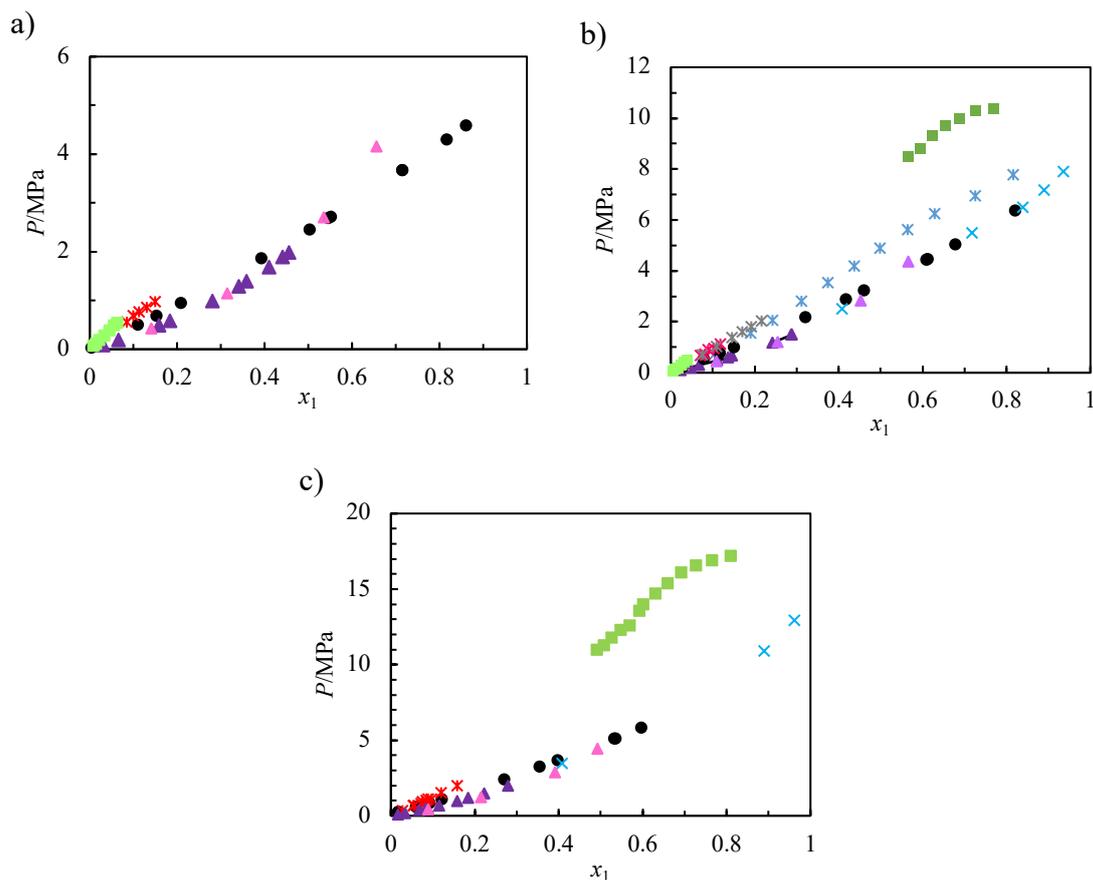
**Tabla 4.1** Resumen de los datos disponibles en la literatura de ELV, entalpía molar en exceso, densidad y volumen molar de las diferentes mezclas

Mezcla	Referencia	T/K	p/MPa	x <sub>1</sub>	
<b>Equilibrio liquido-vapor</b>					
CO <sub>2</sub> /NMP	Murrieta-Guevara <i>et al.</i> (1988)	298.15-373.15	0.18-1.44	0.01-0.20	
CO <sub>2</sub> /NMP	Rajasingam <i>et al.</i> (2004)	298.15-318.15	0.96-8.43	0.06-0.71	
CO <sub>2</sub> /NMP	Lazzaroni <i>et al.</i> (2005)	313.15	0.72-7.78	0.10-0.82	
CO <sub>2</sub> /NMP	Bohloul <i>et al.</i> (2014)	293.15-333.15	0.56-1.12	0.05-0.15	
CO <sub>2</sub> /NMP	Ebrahiminejadhasanabadi <i>et al.</i> (2018)	298.15-348.15	0.13-2.09	0.02-0.27	
CO <sub>2</sub> /DiAD	Liu <i>et al.</i> (2006)	298.15-423.15	2.49-26.6	0.41-0.98	
CO <sub>2</sub> / $\gamma$ -butyrolactone	Xu <i>et al.</i> (2003)	313.15-363.15	8.30-25.20	0.49-0.85	
CO <sub>2</sub> / $\gamma$ -butyrolactone	Li <i>et al.</i> (2016)	293.15-323.15	0.00-0.60	0.00-0.05	
CO <sub>2</sub> /[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	18 <sup>(*)</sup>	273.15-413.15	0.01-13.82	0.005-0.76	
CO <sub>2</sub> /[emim][NTf <sub>2</sub> ]	8 <sup>(*)</sup>	283.15-343.15	0.001-20.00	0.001-0.71	
<i>18<sup>(*)</sup> y 8<sup>(*)</sup> representan la cantidad de referencias que han publicado datos de ELV.</i>					
Mezcla	Referencia	T/K	p/MPa	H <sup>E</sup> m/J·mol <sup>-1</sup>	
<b>Entalpía molar en exceso</b>					
CO <sub>2</sub> /NMP	Hauser <i>et al.</i> (1996)	298.15	7.50-12.60	-1613.9 a -306.4	
CO <sub>2</sub> /NMP	Dávila <i>et al.</i> (2007)	313.15-338.15	9.48-20.00	-4560 a -237	
Mezcla	Referencia	T/K	p/MPa	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	V <sub>m</sub> (m <sup>3</sup> /mol)
<b>Densidad y volumen molar</b>					
CO <sub>2</sub> /DiAD	Liu <i>et al.</i> (2006)	298-423	2.49-26.6	471-865	-
CO <sub>2</sub> /[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	Aki <i>et al.</i> (2004)	298-333	1.31-11.55	-	(2.5- 1.0) x 10 <sup>-04</sup>
CO <sub>2</sub> /[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	Jalili <i>et al.</i> (2017)	303-353	0.23-3.56	-	(3.08 - 1.7) x 10 <sup>-04</sup>
CO <sub>2</sub> /[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	Ren <i>et al.</i> (2010)	298-343	0.80-24.71	-	(3.08 - 1.1) x 10 <sup>-04</sup>
CO <sub>2</sub> /[emim][NTf <sub>2</sub> ]	Ren <i>et al.</i> (2010)	298-343	1.23-14.68	-	(2.04 - 1.1) x 10 <sup>-04</sup>
CO <sub>2</sub> /[emim][NTf <sub>2</sub> ]	Makino <i>et al.</i> (2014)	298-333	0.62-6.53	-	(2.23 - 1.5) x 10 <sup>-04</sup>

Como se puede apreciar existen datos disponibles del ELV, pero en cambio son muy escasos los de la entalpía molar en exceso, excepto para la mezcla CO<sub>2</sub>/NMP. Para la mezcla CO<sub>2</sub>/[hmim][NTf<sub>2</sub>], alrededor de 18 referencias han medido y reportado datos experimentales de la fase de equilibrio, Muldoon *et al.* (2007), Shiflett y Yokozeki, (2007), Shin *et al.* (2008), Raeissi *et al.* (2010), Ren *et al.* (2010), Yim y Lim (2013), Safarov *et al.* (2013), Gonzalez-Miquel *et al.* (2014), Zubeir et al (2015), Turnaoglu *et al.* (2019) son algunas de las 18 referencias consultadas y los datos fueron recopilados de la base de datos (ILThermo, Base de datos de referencia estándar NIST).

Sin embargo, no se encontraron valores experimentales de otras propiedades como viscosidad o capacidad calorífica a presión constante (C<sub>p</sub>) para esta mezcla. En cambio, de la mezcla CO<sub>2</sub>/ [emim][NTf<sub>2</sub>] se encontraron 8 referencias con medidas de presión de vapor y determinación del equilibrio líquido-vapor. Cadena *et al.* (2004), Yokoseki *et al.* (2008), Ren *et al.* (2010), Karadas *et al.* (2013), Makino *et al.* (2014), Moya *et al.* (2014), Chen *et al.* (2014) y Moya *et al.* (2017) han publicado valores experimentales de ELV y dos de ellos datos de densidad de la mezcla para diferentes intervalos de temperatura, presión y composición de CO<sub>2</sub>.

Al comparar distintos absorbentes, tomando como referencia la acetona, es posible apreciar que la mejor solubilidad, en fracción molar, se obtiene con el líquido iónico [hmim][NTf<sub>2</sub>], mientras que la menor solubilidad con CO<sub>2</sub> se logra con  $\gamma$ - butyrolactone. El orden de solubilidad de mayor a menor sería: [hmim][NTf<sub>2</sub>] > acetona > NMP > DiAD > GBL.



**Figura 4.1** Diagrama presión-composición ( $x_1$ , fracción molar de CO<sub>2</sub>) a 293 K (a), 313 K (b) y 333 K (c) con distintos absorbentes: ●, acetona (este trabajo); \*, NMP (Bohloul et al., 2014); \*, NMP (Lazzaroni et al., 2005); \*, NMP (Ebrehiminejadhasanabadi et al., 2018); ×, DiAD (Liu et al., 2006); ■, GBL (Li et al. 2016) [hmim][NTf<sub>2</sub>]; ■, GBL (Xu et al., 2003); ▲, [hmim][NTf<sub>2</sub>] (Zubeir et al., 2015); ▲, [hmim][NTf<sub>2</sub>] (Safarov et al., 2014)

#### 4.2.4 Criterios y recomendaciones para la selección de absorbentes de CO<sub>2</sub>

Para la selección de los absorbentes más adecuados para CO<sub>2</sub>, además de las propiedades termodinámicas es necesario disponer de ciertos criterios o recomendaciones basados en la aplicación de interés. En este sentido, Groll y Kruse (1992), Spauschus *et al.* (2000) y Li *et al.* (2020) propusieron cómo deben ser estos absorbentes y su comportamiento en mezclas con CO<sub>2</sub> (Tabla 4.3). Así recomiendan que los absorbentes tengan una miscibilidad total con el CO<sub>2</sub> en un amplio intervalo de temperatura y composición, que presenten alta solubilidad del CO<sub>2</sub> con una baja presión relativa, que la estabilidad térmica sea alta, que la mezcla sea poco viscosa, y que no sea corrosiva, tóxica o inflamable.

**Tabla 4.2** Criterios y recomendaciones de selección para absorbentes de CO<sub>2</sub>

	Groll and Kruse (1992)	Spauschus <i>et al.</i> (2000)	Li et al (2020)
<b>Propiedad</b>	<b>Criterios de selección para el absorbente</b>		
Punto de fusión	< -20°C	-	-
Punto de ebullición	> 120 °C	-	-
Punto de ebullición normal	-	> 50°C	-
Viscosidad	Baja, incluyendo a baja temperatura	< 10 cSt at 40°C	Baja viscosidad
Densidad	-	Baja	-
Toxicidad	No tóxico	No tóxico	-
Inflamabilidad	No inflamable	No inflamable	-
Corrosión	No corrosivo	-	-
Tipo de sustancia	Polar	-	-
Miscibilidad con el CO <sub>2</sub>	-	Miscible, 5%-50% CO <sub>2</sub> (-20 to 100°C)	-
Solubilidad con CO <sub>2</sub>	-	Baja presión de vapor relativa	-
Estabilidad térmica	-	Sin reacción significativa con CO <sub>2</sub>	-
Rendimiento de absorción con CO <sub>2</sub>	-	-	Bueno
Comportamiento termodinámico	-	-	Bueno

#### 4.2.5 Selección de absorbentes para mezclas de CO<sub>2</sub>

A partir de la revisión bibliográfica realizada y de las recomendaciones expuestas para esta aplicación, se proponen dos líquidos iónicos para su estudio como posibles absorbentes de CO<sub>2</sub>: 1- ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonil)imide [emim][NTf<sub>2</sub>] y 1- ethylimidazolium nitrate [eim][NO<sub>3</sub>].

Los motivos de esta selección se indican a continuación:

- [emim][NTf<sub>2</sub>] se eligió por presentar alta solubilidad de CO<sub>2</sub>. A diferencia del [hmim][NTf<sub>2</sub>], que también tienen buena solubilidad para CO<sub>2</sub>, presenta una viscosidad relativamente baja (aproximadamente 20 mPa·s a 40 °C). Además,

recientemente ha sido propuesto como un absorbente con altas posibilidades gracias a sus propiedades (Li *et al.*, 2020).

- [em][NO<sub>3</sub>] se seleccionó a pesar de no haber sido estudiado todavía como absorbente de CO<sub>2</sub>, por presentar iones interesantes para combinar con éste. Por un lado, el catión imidazolio ha demostrado buena solubilidad para el CO<sub>2</sub>, favorecido además por la presencia del grupo etilo que interacciona con el oxígeno del CO<sub>2</sub>, y por otro lado el anión nitrato, cuyos oxígenos interaccionan con el carbono (Firaha y Kirchner, 2014). Gracias a la corta ramificación del catión, la viscosidad respecto a otros líquidos iónicos también es baja (aproximadamente 34 mPa·s a 40 °C). Además, tiene un bajo peso molecular (159.14 g/mol) comparado con otros líquidos iónicos.

Como en el caso de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, es necesario conocer algunas propiedades termofísicas esenciales para el estudio de los ciclos de refrigeración, especialmente el equilibrio líquido-vapor. En el caso de la mezcla CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] existen algunas referencias con valores experimentales del ELV (Cadena *et al.*, 2004; Makino *et al.*, 2014; Ren *et al.*, 2010; Moya *et al.*, 2014). Sin embargo, los valores se limitan a temperaturas entre 30 °C y 70 °C. En el caso de la mezcla CO<sub>2</sub>/[em][NO<sub>3</sub>] no se encontraron datos experimentales de ninguna propiedad. Por ello, se decidió realizar medidas del equilibrio líquido-vapor en condiciones de trabajo adecuadas (de 10 °C a 80 °C) para ampliar la base de datos y permitir la comparación entre los distintos absorbentes.

## 4.4 Determinación del equilibrio líquido-vapor de las mezclas CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y CO<sub>2</sub>/[em][NO<sub>3</sub>]

### 4.4.1 Procedimiento experimental

La medición de la presión de vapor de ambas mezclas de CO<sub>2</sub>/líquidos iónicos se realizó con el dispositivo utilizado y descrito en el capítulo 2. La medición se realizó en el intervalo de temperatura desde 283.15 K a 353.15 K con intervalo de 10 K y en el intervalo de composición molar de CO<sub>2</sub> desde 0.03 a 0.85. A continuación, se describe detalladamente el procedimiento experimental para la preparación de las muestras, medida de la presión de vapor, y limpieza del dispositivo.

## Preparación de la muestra

En primer lugar, se introduce la cantidad de líquido iónico (IL) deseada en la celda de equilibrio (1) por medio de una jeringuilla. Previamente, el líquido iónico ha sido puesto a secar con vacío de 24 a 48 horas con agitación y calentamiento a 80°C aproximadamente, este paso es importante hacerlo para garantizar la eliminación del agua que es una impureza común en los líquidos iónicos. Por diferencia de masa, medida con una balanza analítica Mettler Toledo (mod. AE260), se determina la cantidad de IL introducida en la celda. Con el IL en su interior, se conecta la celda de equilibrio al dispositivo experimental a través de la válvula VC (Fig. 2.1) que inicialmente se encuentra cerrada. Luego, se procede a realizar la desgasificación de la celda de equilibrio y del resto del sistema de medida para evacuar el aire y otros gases incondensables. En el caso de los líquidos iónicos el proceso de desgasificación se realiza 24 horas antes de realizar la medida. Se aplica vacío al dispositivo experimental completo, con todas las válvulas abiertas incluyendo la de la celda (VC) ya que el líquido iónico no es un fluido volátil. Se introduce la celda de equilibrio que contiene el IL, dentro de un recipiente en el que se vierte parafina, y se realiza una agitación (300 rpm) con calentamiento (75°C) durante 24 horas.

A continuación, se procede a introducir el CO<sub>2</sub>. Éste proviene directamente de una botella de gas licuado (6) ubicada en el exterior del laboratorio. Se cierra las válvulas (VC) y (VA) y se abre la válvula (VE) que permite la entrada del gas en el laboratorio y por medio de un regulador de presión (7) se controla la presión de entrada del gas, que llega al cilindro auxiliar (5) a través de la válvula (VB). Las válvulas V1, V2 y V3 deben estar abiertas o cerradas en función de cuál sea la presión estimada previamente para conseguir una cantidad de CO<sub>2</sub> adecuada para la mezcla. La masa de CO<sub>2</sub>, la temperatura del cilindro auxiliar y la presión de CO<sub>2</sub> son registradas por (11). La masa de CO<sub>2</sub> se calcula con la ecuación de estado para CO<sub>2</sub> propuesta por Span y Wagner, (1996), el volumen y la densidad del gas. Una vez introducido el CO<sub>2</sub> en el cilindro auxiliar se cierra la válvula (VB) y se espera hasta que se estabilice la presión y la temperatura. Si ésta no es adecuada puede corregirse, bien introduciendo más cantidad de gas a través de la válvula (VB), o bien evacuando a través de (VA). Se traspa el CO<sub>2</sub> desde el cilindro auxiliar hasta la celda de equilibrio abriendo la válvula VC. Para facilitar este traspa, la celda de equilibrio se sumerge en nitrógeno líquido. Cuando la presión alcanza un mínimo, se

cierra la válvula VD para aislar el cilindro. A continuación, se descongela la celda de equilibrio aplicando calor, y se coloca un agitador magnético (12) en la base de la celda de equilibrio para mantener la agitación durante toda la medida. Finalmente, se sumerge una parte del dispositivo experimental en el baño térmico con agua y etilenglicol (40 %).

### **Medición de la presión de vapor**

Para iniciar la medición, se introduce al programa automatizado el intervalo de medición de temperatura, en este caso de 283.15 K a 353.15 K con un incremento de 10 K. Este programa está diseñado para corregir el valor de termostato cada vez que es necesario. Al igual que la temperatura, la presión también varía por lo que es necesario vigilar el valor de está por si hubiese que abrir o cerrar las válvulas correspondientes con el objetivo de proteger a los transductores de presión y medir siempre con el transductor adecuado. Para ello, el programa emite una alarma como indicación de que válvula debe ser cerrada según la presión alcanzada. Existen diferentes escenarios, en los cuales el volumen del sistema de medida cambia, ya que entre cada válvula y su transductor de presión correspondiente hay un cierto tramo de tubo. En el cambio de escenario, se extrae el dispositivo experimental del baño térmico (2) (Fig. 2.1), y se introduce en un recipiente de nitrógeno líquido la celda de equilibrio (1) hasta que el toda la mezcla y el vapor de CO<sub>2</sub> se congele, luego se abre la válvula que corresponde al nuevo escenario y el resto de las válvulas permanecen cerradas. Se descongela aplicando calor, se pone nuevamente la agitación y se vuelve a introducir al baño térmico. Este paso se realiza tantas veces sea necesario cambiar el escenario. La Tabla 2.2 del capítulo 2, resume los distintos escenarios de medida.

Una vez que los valores de temperatura y presión permanecen constantes aproximadamente de 30 minutos a 1 hora, con cierta variabilidad, se considera que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico y el programa registra el valor medio de los datos tomados de presión y temperatura en el intervalo de tiempo mencionado anteriormente. A continuación, automáticamente pasa a la siguiente temperatura de consigna (a intervalos de 10 K) y se repite el proceso de medida hasta completar todas las medidas (hasta 353.15K).

## Vaciado y limpieza del dispositivo experimental

Al finalizar la medición se desconecta el baño térmico (2) y se espera a que disminuya la temperatura ( $T < 50$  °C) dentro de baño para extraer el dispositivo experimental. Cuando el dispositivo está fuera del baño térmico, se congela nuevamente la celda de equilibrio y se realiza la evacuación abriendo parcialmente las válvulas VA y VD liberando lentamente el gas. Luego, se va descongelando la celda de equilibrio aplicando calor hasta que se libere todo el gas. Como el líquido iónico, no es volátil puede usarse la misma muestra en más de una medición. Para ello, se repite el paso de introducir la celda en un recipiente con parafina, con calentamiento y agitación hasta la próxima medida. Si se prepara otra muestra de IL entonces, luego de extraer el CO<sub>2</sub>, se desmonta la celda de equilibrio, se extraen los restos de la muestra de IL, y se realiza la limpieza con agua caliente y acetona para limpieza. Finalmente, la celda se introduce en una estufa para secarla antes de volver a utilizarla. Los restos de ILs se almacenan en un recipiente para su limpieza y reutilización. La calibración y validación del dispositivo experimental se explica detalladamente en el capítulo 2 de la presente tesis.

### 4.4.2 Determinación de la composición de las fases

A partir de los datos de presión, temperatura y masas iniciales de CO<sub>2</sub> y IL se determina la composición de las fases. En este caso, a diferencia de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona (Capítulo 2), el cosolvente no es volátil, por lo que el problema de equilibrio de fases es más fácil de resolver.

En la fase vapor, al ser el CO<sub>2</sub> el único componente volátil, la composición es  $y_1 = 1$ .

En la fase líquida, la composición en fracción molar será:

$$x_1 = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} \quad (4.1)$$

donde  $n_1^L$  y  $n_2^L$  son los moles de CO<sub>2</sub> y líquido iónico, respectivamente, en la fase líquida. Puesto que el IL no es volátil, toda la masa ( $m_2$ ) permanecerá en la fase líquida, por tanto, el número de moles ( $n_2^L$ ) de IL será:

$$n_2^L = \frac{m_2}{M_2} \quad (4.2)$$

donde  $M_2$  es la masa molecular del IL.

Para determinar los moles de CO<sub>2</sub> en la fase líquida, en primer lugar, hay que determinar los que hay en la fase vapor. Según de la definición del factor de compresibilidad ( $Z$ ):

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (4.3)$$

donde  $p$  es la presión,  $V_m$  el volumen molar,  $R$  la constante de los gases, y  $T$  la temperatura. Expresado para la fase vapor, y teniendo en cuenta que el volumen molar es el cociente entre el volumen y el número de moles, la ec.(4.3) reorganizada será:

$$n_1^V = \frac{pV^V}{Z^V RT} \quad (4.4)$$

donde  $n_1^V$  es el número de moles de CO<sub>2</sub> en la fase vapor,  $V^V$  es el volumen de la fase vapor, y  $Z^V$  es el factor de compresibilidad de la fase vapor que, al existir únicamente CO<sub>2</sub>, se puede determinar a partir de la ecuación de estado de Span y Wagner (1996) con la temperatura y presión experimentales.

Una vez determinado el número de moles de CO<sub>2</sub> en la fase vapor, los de la fase líquida se determinan como diferencia de los moles totales y aquellos:

$$n_1^L = n_1 - n_1^V \quad (4.5)$$

En la ec. (4.4) un punto importante a resolver es el volumen de la fase vapor. Este se puede determinar conociendo el volumen total del sistema de medida (Capítulo 2) y el volumen de la fase líquida. Para determinar este, se puede hacer a partir de la densidad de la mezcla y la cantidad de CO<sub>2</sub> en la fase líquida, teniendo en cuenta que la cantidad de IL es constante. Esto requiere resolver el problema de forma iterativa, ya que el volumen de la fase líquida depende de la cantidad de CO<sub>2</sub>, y viceversa.

En el caso de la mezcla CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>], la densidad es bien conocida y se encontraron hasta 8 publicaciones con valores experimentales: Cadena *et al.* (2004), Yokozeki *et al.* (2008), Ren *et al.* (2010), Karadas *et al.* (2013), Makino *et al.* (2014), Moya *et al.* (2014, 2017), Chen *et al.* (2014).

En el caso de la mezcla CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] no se encontraron en la literatura datos de densidad de la fase líquida. Por ello, se procedió a realizar una serie de medidas de la densidad del IL puro, con el dispositivo descrito en la sección 2.3. La densidad de la mezcla se determinó a partir de la densidad de los componentes puros, despreciando el posible efecto del volumen de exceso.

#### 4.4.3 Resultados experimentales y correlaciones

Los datos de densidad de la fase líquida recopilados para la mezcla CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>], se correlacionaron ( $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en función de la presión ( $p/\text{kPa}$ ), temperatura ( $T/\text{K}$ ) y la fracción molar de CO<sub>2</sub> ( $x_1$ ):

$$\rho = (a_0 + a_1 p) + (b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_1^2)T + (c_0 + c_1 x_1 + c_2 x_1^2)T^2 \quad (4.6)$$

La desviación promedio relativa (ARD) de la correlación es del 0.8 %. Los coeficientes de la correlación se presentan en la siguiente tabla:

**Tabla 4.4** Coeficientes de la ec. (4.6) para la densidad de la mezcla CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>]

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
$a_0$	1886.09	$b_0$	-1.423	$c_0$	$6.32 \times 10^{-4}$
$a_1$	$8.31 \times 10^{-4}$	$b_1$	3.7197	$c_1$	-0.01215
		$b_2$	6.513	$c_2$	0.01878

En la Tabla 4.5 se muestran los valores de densidad del [emim][NO<sub>3</sub>] a distintas presiones y temperaturas, todos ellos en estado de líquido comprimido.

**Tabla 4.5** Densidad del [emim][NO<sub>3</sub>] a distintos intervalos de presiones y temperatura

$P/\text{bar}$	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$P/\text{bar}$	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$P/\text{bar}$	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$T = 293.15 \text{ K}$		$T = 303.15 \text{ K}$		$T = 313.15 \text{ K}$	
10.0	1266.0	10.0	1259.2	10.0	1252.1
20.1	1266.6	20.0	1260.1	20.1	1253.1
30.0	1267.3	30.0	1260.7	30.1	1253.8
40.0	1267.8	40.1	1261.1	40.0	1254.1
50.1	1068.3	50.0	1261.6	50.1	1254.8
		57.2	1261.9	60.0	1255.3
$T = 323.15 \text{ K}$		$T = 333.15 \text{ K}$		$T = 343.15 \text{ K}$	
10.1	1245.9	10.1	1238.2	10.2	1228.9
20.0	1246.4	20.0	1238.7	20.1	1229.5
30.0	1246.8	30.0	1239.2	30.0	1229.9
40.1	1247.3	40.1	1239.6	40.0	1230.5
50.0	1247.8	50.0	1240.1	50.1	1231.0
60.0	1248.3	60.0	1240.6	60.0	1231.5
66.2	1248.2	70.1	1241.1	70.0	1232.1
$T = 353.15 \text{ K}$					
10.1	1219.5	40.1	1221.1	70.1	1222.6
20.0	1220.0	50.1	1221.6		
30.0	1220.6	60.0	1222.2		

Incertidumbre expandida ( $k=2$ ) es  $U(T) = 0.05 \text{ K}$ ;  $U(p) = 0.03 \text{ MPa}$ ;  $U(\rho) = 0.9 \text{ kg/m}^3$  y  $U(x_i) = 0.004$

La densidad ( $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] se correlacionó con la temperatura ( $T/\text{K}$ ) y presión ( $p/\text{bar}$ ) por medio de la siguiente ecuación:

$$\rho = (a_0 + a_1p + a_2p^2) + (b_0 + b_1p) \cdot (T - 273.15) + c_0(T - 273.15)^2 \quad (4.7)$$

La desviación promedio relativa (ARD) de la correlación es del 0.8 %. Los coeficientes de la ec.(4.7) se muestran en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6** Coeficientes de la ec. (4.7) para la densidad de la mezcla CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>]

<i>Coeficiente</i>	<i>Valor</i>	<i>Coeficiente</i>	<i>Valor</i>	<i>Coeficiente</i>	<i>Valor</i>
$a_0$	1275	$b_0$	-0.4446	$c_0$	$1.636 \times 10^{-4}$
$a_1$	0.626	$b_1$	$4.03 \times 10^{-5}$	-	-
$a_2$	$1.636 \times 10^{-4}$	-	-	-	-

La Tabla 4.7 y 4.8 muestra los datos del equilibrio líquido-vapor (ELV) para las mezclas CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] en el intervalo de temperatura de 238.15 a 353.15 K, cada 10 K. La tabla muestra los valores experimentales de la presión de vapor y temperatura, las composiciones de las fases de equilibrio, expresadas en fracción molar como en fracción másica de CO<sub>2</sub>, la masa de CO<sub>2</sub> y IL, así como el volumen en fase líquida y vapor.

#### 4.4.4 Comparación de los resultados del ELV con la literatura

Para la comparación se tomaron los datos experimentales publicados en la literatura por otros autores y los valores experimentales de este estudio para la mezcla CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>]. En la Figura 4.3 se muestran los valores experimentales publicados en la literatura por distintos autores y los medidos en este trabajo a cinco temperaturas: 283K (a), 313K (b), 323K (c), 333K (d) y 343 K (e). De forma general, se pudo observar que los valores experimentales medidos en nuestro laboratorio son similares a los publicados en la literatura. Además, cubren un intervalo de medición más amplio que los reportados siendo un aporte importante de la medición para esta mezcla.

**Tabla 4.7** Equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] de 238.15 K a 353.15 K para diferentes fracciones molares de líquido ( $x_1$ ) y vapor ( $y_1$ ) y fracciones másicas de líquido ( $w_1^l$ ) y vapor ( $w_1^v$ ) de CO<sub>2</sub>

$p/\text{MPa}$	$x_1$	$y_1$	$w_1^l$	$w_1^v$	$p/\text{MPa}$	$x_1$	$y_1$	$w_1^l$	$w_1^v$
T = 283.34 K					T = 293.25 K				
0.337	0.1086	0.8914	0.0135	0.9865	0.379	0.0994	0.9006	0.0123	0.9877
0.887	0.2524	0.7476	0.0366	0.9634	0.193	0.0515	0.9485	0.0061	0.9939
0.169	0.0562	0.9438	0.0067	0.9933	1.000	0.2330	0.7670	0.0330	0.9670
1.835	0.4158	0.5842	0.0741	0.9259	2.106	0.3861	0.6139	0.0661	0.9339
3.993	0.6645	0.3355	0.1821	0.8179	4.669	0.6248	0.3752	0.1577	0.8423
4.448	0.8066	0.1934	0.3193	0.6807	5.594	0.7703	0.2297	0.2739	0.7261
4.514	0.8556	0.1444	0.3998	0.6002	5.737	0.8307	0.1693	0.3556	0.6444
T = 303.24 K					T = 313.25 K				
0.215	0.0474	0.9526	0.0056	0.9944	0.238	0.0435	0.9565	0.0051	0.9949
0.421	0.0904	0.9096	0.0111	0.9889	0.463	0.0823	0.9177	0.0100	0.9900
1.185	0.2226	0.7774	0.0312	0.9688	1.307	0.2057	0.7943	0.0283	0.9717
2.367	0.3581	0.6419	0.0590	0.9410	2.615	0.3327	0.6673	0.0531	0.9469
4.090	0.4846	0.5154	0.0956	0.9044	4.517	0.4540	0.5460	0.0855	0.9145
5.295	0.5888	0.4112	0.1387	0.8613	5.884	0.5590	0.4410	0.1248	0.8752
6.588	0.7337	0.2663	0.2366	0.7634	7.586	0.6977	0.3023	0.2061	0.7939
7.046	0.7979	0.2021	0.3075	0.6925	8.268	0.7622	0.2378	0.2650	0.7350
T = 323.16 K					T = 333.29 K				
0.260	0.0400	0.9600	0.0047	0.9953	0.282	0.0368	0.9632	0.0043	0.9957
0.503	0.0751	0.9249	0.0090	0.9910	0.541	0.0690	0.9310	0.0083	0.9917
1.425	0.1904	0.8096	0.0258	0.9742	1.538	0.1770	0.8230	0.0236	0.9764
2.853	0.3098	0.6902	0.0480	0.9520	3.081	0.2897	0.7103	0.0439	0.9561
4.931	0.4262	0.5738	0.0771	0.9229	5.691	0.4037	0.5963	0.0708	0.9292
6.861	0.5280	0.4720	0.1118	0.8882	7.467	0.5079	0.4921	0.1040	0.8960
8.582	0.6672	0.3328	0.1840	0.8160	9.579	0.6429	0.3571	0.1684	0.8316
9.384	0.7412	0.2588	0.2436	0.7564	10.697	0.7259	0.2741	0.2295	0.7705
T = 343.13 K					T = 353.16 K				
0.302	0.0341	0.9659	0.0040	0.9960	0.323	0.0317	0.9683	0.0037	0.9963
0.578	0.0632	0.9368	0.0075	0.9925	0.613	0.0586	0.9414	0.0069	0.9931
1.647	0.1651	0.8349	0.0217	0.9783	1.753	0.1545	0.8455	0.0201	0.9799
3.301	0.2721	0.7279	0.0403	0.9597	3.518	0.2558	0.7442	0.0372	0.9628
6.125	0.3815	0.6185	0.0649	0.9351	6.635	0.3462	0.6538	0.0562	0.9438
8.063	0.4918	0.5082	0.0982	0.9018	8.658	0.4783	0.5217	0.0935	0.9065
10.571	0.6238	0.3762	0.1572	0.8428	11.570	0.6089	0.3911	0.1490	0.8510
11.780	0.7178	0.2822	0.2225	0.7775	12.987	0.7115	0.2885	0.2171	0.7829

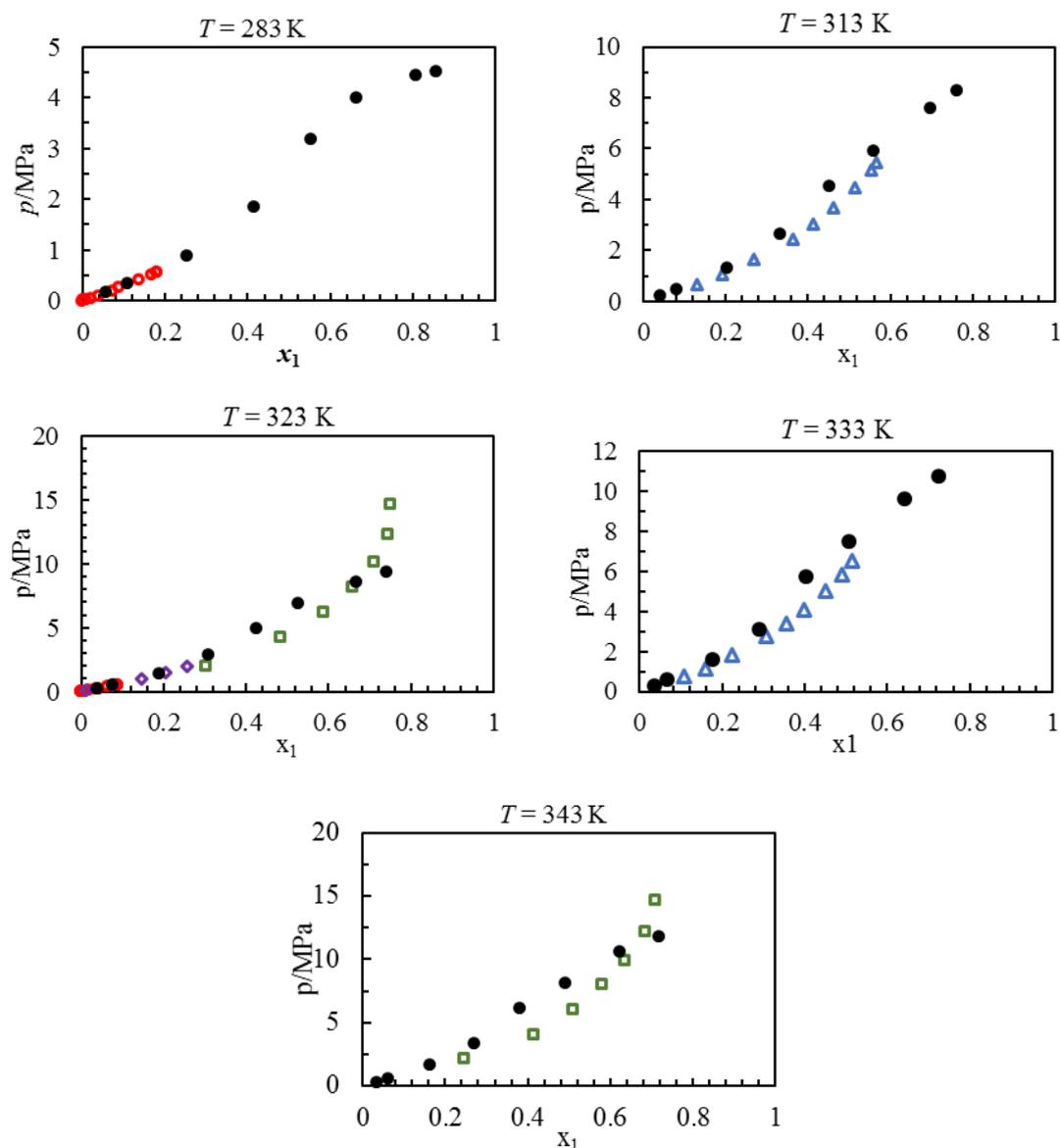
$U(T) = 0.05 \text{ K}$ ;  $U(p < 1 \text{ MPa}) = 0.001 \text{ MPa}$ ;  $U(1 < p < 5 \text{ MPa}) = 0.005 \text{ MPa}$ ;  $U(p > 5 \text{ MPa}) = 0.008 \text{ MPa}$ ;  $U(x_i) = U(y_i) = 0.0005$ . Todas con  $k=2$

**Tabla 4.8** Equilibrio líquido-vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] de 238.15 K a 353.15 K para diferentes fracciones molares de líquido ( $x_1$ ) y vapor ( $y_1$ ) y fracciones másicas de líquido ( $w_1^l$ ) y vapor ( $w_1^v$ ) de CO<sub>2</sub>

$p/\text{MPa}$	$x_1$	$y_1$	$w_1^l$	$w_1^v$	$p/\text{MPa}$	$x_1$	$y_1$	$w_1^l$	$w_1^v$
T = 283.15 K					T = 293.15 K				
0.3133	0.0321	0.9679	0.0091	0.9909	0.3349	0.0289	0.9711	0.0082	0.9918
1.3706	0.1113	0.8887	0.0335	0.9665	1.4484	0.1059	0.8941	0.0317	0.9683
3.3023	0.2201	0.7799	0.0724	0.9276	3.552	0.2027	0.7973	0.0657	0.9343
4.0264	0.2633	0.7367	0.09	0.91	4.3708	0.2443	0.7557	0.082	0.918
4.4335	0.4332	0.5668	0.1745	0.8255	5.3332	0.2939	0.7061	0.1032	0.8968
4.6316	0.6294	0.3706	0.3196	0.6804	5.635	0.4925	0.5075	0.2116	0.7884
T = 303.15 K					T = 313.15 K				
0.3573	0.0256	0.9744	0.0072	0.9928	0.3791	0.0228	0.9772	0.0064	0.9936
1.523	0.1017	0.8983	0.0304	0.9696	1.5981	0.0977	0.9023	0.0291	0.9709
3.7813	0.1936	0.8064	0.0623	0.9377	4.0041	0.1871	0.8129	0.0598	0.9402
4.686	0.2373	0.7627	0.0792	0.9208	4.9905	0.2334	0.7666	0.0777	0.9223
5.8061	0.2966	0.7034	0.1044	0.8956	6.2496	0.3048	0.6952	0.1082	0.8918
6.3886	0.4158	0.5842	0.1645	0.8355	6.936	0.4388	0.5612	0.1778	0.8222
T = 323.15 K					T = 333.15 K				
0.3994	0.0205	0.9795	0.0058	0.9942	0.4194	0.0185	0.9815	0.0052	0.9948
1.671	0.0946	0.9054	0.0281	0.9719	1.7457	0.0913	0.9087	0.027	0.973
4.2266	0.1808	0.8192	0.0575	0.9425	4.4505	0.1744	0.8256	0.0552	0.9448
5.2887	0.231	0.769	0.0767	0.9233	5.5841	0.2289	0.7711	0.0758	0.9242
6.6898	0.3083	0.6917	0.1097	0.8903	7.1323	0.3079	0.6921	0.1096	0.8904
7.4658	0.4527	0.5473	0.1861	0.8139	8.0209	0.4534	0.5466	0.1866	0.8134
T = 343.15 K					T = 353.15 K				
0.4384	0.0169	0.9831	0.0047	0.9953	0.4571	0.0155	0.9845	0.0043	0.9957
1.8215	0.0879	0.9121	0.026	0.974	1.8985	0.0845	0.9155	0.0249	0.9751
4.6738	0.1685	0.8315	0.0531	0.9469	4.8965	0.1631	0.8369	0.0511	0.9489
5.8799	0.2263	0.7737	0.0748	0.9252	6.1895	0.2201	0.7799	0.0724	0.9276
7.5807	0.3045	0.6955	0.108	0.892	8.042	0.2971	0.7029	0.1047	0.8953
8.6155	0.444	0.556	0.1809	0.8191	9.2178	0.4336	0.5664	0.1747	0.8253

$U(T) = 0.05 \text{ K}$ ;  $U(p < 1 \text{ MPa}) = 0.001 \text{ MPa}$ ;  $U(1 < p < 5 \text{ MPa}) = 0.005 \text{ MPa}$ ;  $U(p > 5 \text{ MPa}) = 0.008 \text{ MPa}$ ;  $U(x_i) = U(y_i) = 0.0005$ . Todas con  $k=2$

Las mayores diferencias se observan entre los datos experimentales de Makino *et al.* (2014) y Ren *et al.* (2010) en el intervalo de composiciones de CO<sub>2</sub> entre 0.2 a 0.6 en las temperaturas de (313, 323, 333 y 343) K, aunque los valores experimentales obtenidos en la medición mantienen la misma tendencia que los de estas referencias. Esta diferencia puede estar asociada a al procedimiento experimental utilizado. La mayoría de estos autores utilizaron el método de gravimetría para medir la presión de vapor mientras que en este trabajo se utilizó el método estático.



**Figura 4.2** Comparación entre los valores experimentales de presión de vapor y los de la literatura a distintas temperaturas: ●, este trabajo; ○, Cadena et al. (2004); △, Makino et al. (2014); □, Ren et al (2010); ◇, Moya et al. (2014).

En el caso de la mezcla CO<sub>2</sub>/[emim][NO<sub>3</sub>] no existen datos experimentales de la fase de equilibrio publicados hasta el momento por lo cual no se pudo realizar la comparación de esta mezcla con otros trabajos de la literatura. Se decidió realizar una comparación entre las dos mezclas con líquidos iónicos respecto a la acetona, el objetivo es analizar la solubilidad con CO<sub>2</sub>. Con los datos experimentales obtenidos para ambas mezclas de CO<sub>2</sub>/ líquidos iónicos y la de acetona, se realizó una representación en un diagrama *P-x* de los valores de presión de vapor a tres temperaturas distintas como se muestra en la Figura 4.3.

#### 4.4.5 Modelización del equilibrio líquido-vapor de las mezclas CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y CO<sub>2</sub>/[emim][NO<sub>3</sub>], y comparación con la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona

Para poder comparar a las mismas condiciones de temperatura y composición molar de CO<sub>2</sub> se modelizó el equilibrio líquido-vapor de las mezclas por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson con regla de mezcla original y función alfa de Boston-Mathias,. Se eligió este modelo ya que, como se demostró en capítulo 3 obtuvo un buen ajuste con la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona, y también ha sido usada en mezclas de CO<sub>2</sub> con líquidos iónicos con resultados satisfactorios.

Para la modelización con la ecuación de estado de Peng-Robinson, se requieren las propiedades críticas de los componentes puros, que por lo general no están disponibles experimentalmente para el caso de los líquidos iónicos. Por ello, en primer lugar, se estimó la temperatura y la presión crítica de ambos líquidos iónicos por medio del método de Joback (Joback y Reid, 1987). En la Tabla 4.9 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 4.9** Propiedades críticas del [emim][NTf<sub>2</sub>] y [emim][NO<sub>3</sub>] estimadas por el método de Joback

Prop	[emim][NTf <sub>2</sub> ]	[emim][NO <sub>3</sub> ]
<i>T<sub>c</sub>/K</i>	807.9	6.05
<i>P<sub>c</sub>/MPa</i>	872.4	4.56

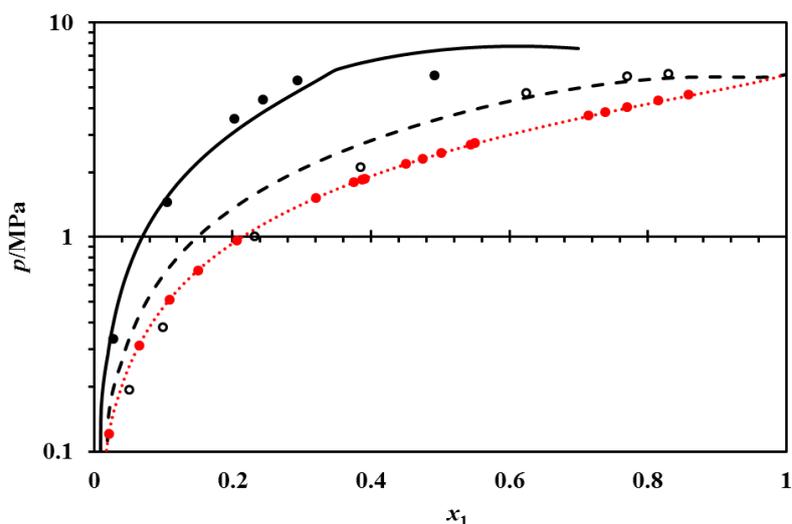
A continuación, se realizó una regresión con los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de las mezclas mezclas CO<sub>2</sub>/[emim][NTF<sub>2</sub>] (Tabla 4.7) y CO<sub>2</sub>/[emim][NO<sub>3</sub>]

(Tabla 4.8) y se obtuvieron los parámetros de interacción binario dependientes de la temperatura:

$$k_{CO_2,[emim][NTf_2]} = 0.2264 - 8.3 \times 10^{-4} \cdot T/K$$

$$k_{CO_2,[emim][NO_3]} = 0.4343 - 1.1 \times 10^{-2} \cdot T/K$$

Obtenidos estos parámetros se calculó la presión de vapor en todo el intervalo de composición molar de CO<sub>2</sub> para las dos mezclas a 293.15 K, y se comparó con la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona (Figura 4.3). El orden de solubilidad de CO<sub>2</sub> en las tres mezclas fue el siguiente: acetona > [emim][NTf<sub>2</sub>] > [emim][NO<sub>3</sub>]. El mismo comportamiento sucede a mayores temperaturas.



**Figura 4.3** Comparación de datos experimentales de presión de vapor a 293.15 K de las mezclas de CO<sub>2</sub> con: (●) acetona, (○) [emim][NTf<sub>2</sub>] y (●) [emim][NO<sub>3</sub>]. Símbolos representan valores experimentales y las líneas los calculados con PR-EoS, (···) acetona (--) [emim][NTf<sub>2</sub>] y (—) [emim][NO<sub>3</sub>]

Se aprecia claramente que la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el [emim][NO<sub>3</sub>] es mucho menor respecto a las otras dos mezclas. La mayor solubilidad en el [emim][NTf<sub>2</sub>] puede deberse al grupo fluoroalquilo, corroborando los resultados obtenidos por Blanchard *et al.* (2001). Estos autores analizaron la solubilidad con CO<sub>2</sub> de distintos líquidos iónicos entre los cuales estaba el [bmim][NO<sub>3</sub>] y el [bmim][PF<sub>6</sub>] y coincidieron en que la mejor solubilidad se logró con los ILs que tenían flúor es su estructura.

## 4.5 Representación del ciclo de refrigeración por compresión/resorción de CO<sub>2</sub>/acetona, CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] en el diagrama de Dühring

El diagrama de Dühring permite recrear los procesos del ciclo de refrigeración de manera visual y conocer las presiones y composiciones de las corrientes bajo las cuales opera el ciclo. Por ello, se tomaron los datos experimentales del ELV de ambas mezclas para realizar la representación en diagrama de Dühring y representar el ciclo de compresión/resorción para refrigeración. Con esta representación se realiza una comparación entre las mezclas y se obtendrá las composiciones de CO<sub>2</sub> en la solución en cada caso.

### 4.5.1 Diagrama de Dühring de las mezclas CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>]

Para confeccionar los diagramas se usaron los datos experimentales de la literatura y los obtenidos de la medición. Para la representación del circuito de compresión/resorción se definieron las condiciones de trabajo para la aplicación de refrigeración por ser la de interés en este trabajo y la de aire acondicionado para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona. Como referencia se usaron las mismas condiciones de trabajo usadas en los trabajos de Moreira-Silva et al (2019) y (2018), en ambos trabajos se hizo un análisis con la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona para ambas aplicaciones en un sistema de refrigeración por compresión/resorción. La Tabla 4.10 resume las condiciones de trabajo para cada aplicación analizada.

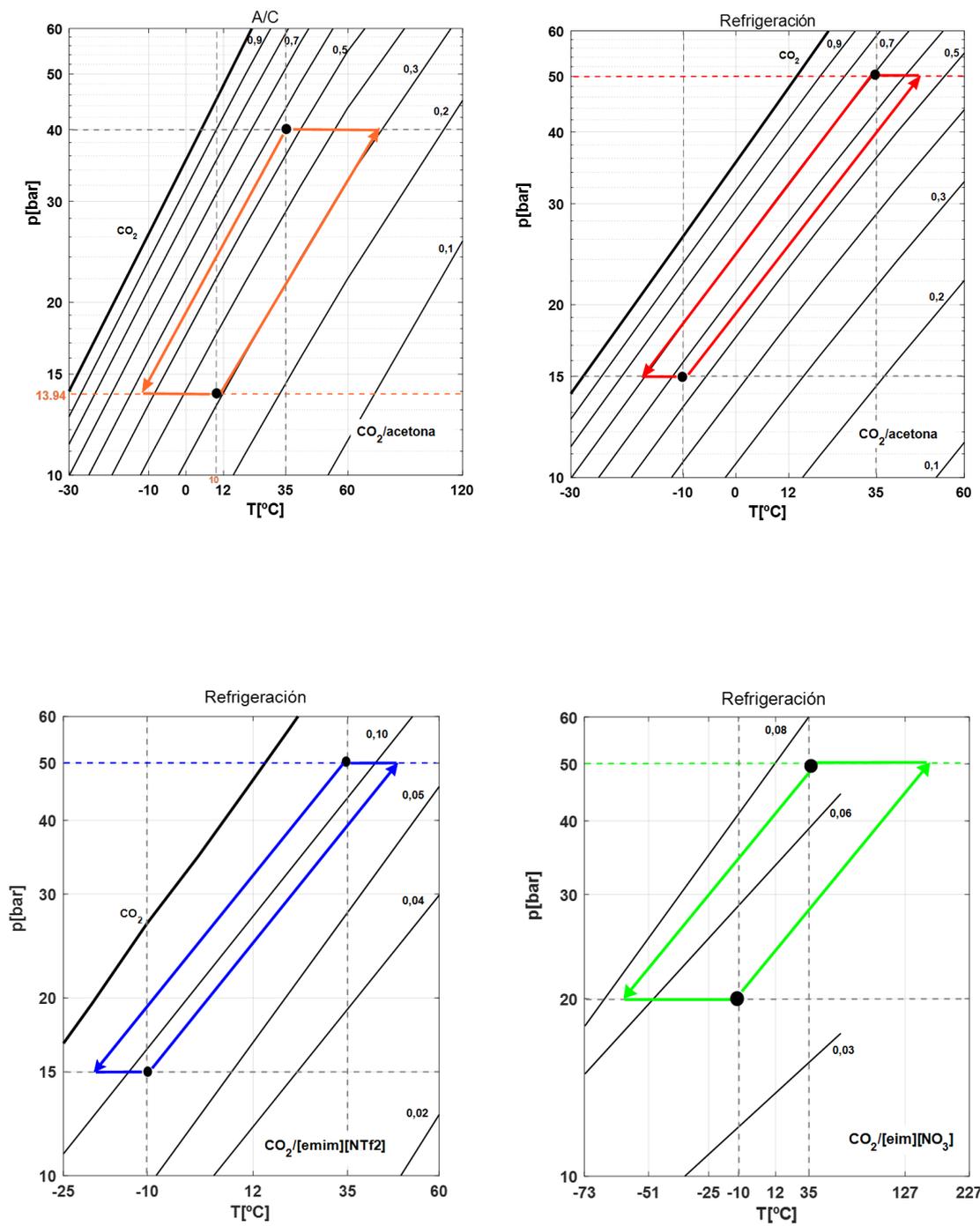
**Tabla 4.10** Condiciones de trabajo para ciclo de refrigeración por compresión/resorción en las aplicaciones de A/C y Refrigeración.

Aplicación	Mezcla	Casos	T <sub>4</sub> (°C) Salida resorbedor	T <sub>7</sub> (°C) Salida desorbedor	P alta [bar]	P baja [bar]
A/C	CO <sub>2</sub> /acetona	1	35	10	40	13.94
Refrigeración	CO <sub>2</sub> /acetona	1	35	-10	50	15
Refrigeración	CO <sub>2</sub> /[emim][NTf <sub>2</sub> ]	2	35	-10	50	15
Refrigeración	CO <sub>2</sub> /[eim][NO <sub>3</sub> ]	3	35	-10	50	20

La metodología utilizada para la construcción de estos gráficos fue la siguiente:

1) Se tomaron los datos experimentales del ELV (temperatura, presión y composición de CO<sub>2</sub>) de cada una de las mezclas, 2) se convirtieron la composición molar de CO<sub>2</sub> en composición másica, 3) se determinó el inverso de la temperatura ( $-1/T$ ), el  $\ln(p)$  para cada composición másica y se representaron gráficamente los resultados, 4) se realizó un ajuste lineal del cual se obtuvieron las ecuaciones de ajuste de cada composición, 5) con estas ecuaciones se determinaron las presiones y se extrapolaron los datos para el intervalo de temperatura por debajo de 0 °C hasta -73 °C, 6) se representaron gráficamente los datos de presión en función de la temperatura obteniendo el diagrama PTx de cada mezcla y por último, 9) se realizó la representación del ciclo de compresión/resorción para cada mezcla y aplicación.

La Figura 4.4 muestra la representación del ciclo con la aplicación de aire acondicionado y de refrigeración para las tres mezclas analizadas a las condiciones de trabajo definidas en la Tabla 4.11. En primer lugar, se hizo la representación para una aplicación de aire acondicionado con la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona y se comparó con la obtenida en el trabajo de Moreira-da-silva *et al.* (2019). Esta comparación se realizó para comprobar si son válidos los resultados obtenidos en la representación del diagrama PTx de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona. En ambos trabajos se lograron resultados similares, siendo en el caso de Moreira-da-Silva *et al.* (2019) la composición de solución rica de CO<sub>2</sub> del 50 % en fracción másica, al igual que en el obtenido en este estudio como se puede apreciar en el Figura 4.4. La diferencia entre el diagrama obtenido con este estudio y el de la referencia analizada es que en este caso se utilizaron mayor cantidad de datos de experimentales de ELV comparados con los utilizados por la de estos autores. Sin embargo, se obtuvieron los mismos resultados. Por lo tanto, comprobado este diagrama se procedió a realizar la representación para la aplicación de Refrigeración tomando como caso base de comparación la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona.



**Figura 4.4** Representación del ciclo de compresión/resorción en el diagrama de Dühring para las mezclas CO<sub>2</sub>/acetona, CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] para las aplicaciones de aire acondicionado y refrigeración.

En los diagramas de las mezclas CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] se puede observar que las composiciones de CO<sub>2</sub> másica representadas para el primer caso fue desde el 1 % a 16 % en fracción másica y en el segundo caso de 1 % a 8 %. En el caso de CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] se pudieron representar solo cuatro composiciones másicas de CO<sub>2</sub> porque se utilizaron los datos experimentales de ELV medidos en este estudio, siendo los únicos datos que existen hasta el momento de esta mezcla. Sin embargo, para un mejor análisis de esta mezcla se recomienda realizar más mediciones de presión de vapor y otras propiedades termodinámicas como densidad, entalpía de exceso y capacidad calorífica las cuales son importantes para el estudio del ciclo. En cambio, para CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] se pudo realizar una mejor representación a distintas composiciones porque es una mezcla que ha sido estudiada por diferentes autores, aunque no para ciclo de refrigeración por compresión/resorción. Otro aspecto que destacar es que las composiciones másicas de CO<sub>2</sub> de esta mezcla son menores que las obtenidas con la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona y es debido al peso molecular que tiene este líquido iónico el cual es mucho mayor (391.30 g/mol) que el de la acetona (58.08 g/mol).

#### **4.5.2 Comparación de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona respecto a las mezclas CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] para la aplicación de refrigeración en un sistema de refrigeración por compresión/resorción.**

Para la aplicación de refrigeración con la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona se obtuvo que la composición de la solución rica de CO<sub>2</sub> fue de 70 % en fracción másica, 12 % para CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y 7 % con CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>], como se puede apreciar en la Fig. 4.4. Al comparar los líquidos iónicos respecto a la acetona, se puede ver que la composición másica de la solución rica en CO<sub>2</sub> es mayor con la acetona respecto a las otras mezclas. Esto quiere decir que la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona tendrá una mayor cantidad de refrigerante (CO<sub>2</sub>) a la salida del resorbedor que de absorbente. En el caso de la mezcla con líquidos iónicos al ser menores estas composiciones másicas, significa que será menor la cantidad de refrigerante y mayor la cantidad de absorbente. Al haber mayor cantidad de absorbente se necesitará tener en cuenta la viscosidad de estos fluidos. Como se mencionó anteriormente los líquidos iónicos tienen una viscosidad alta comparada con los compuestos orgánicos como la acetona. El orden de viscosidad de estos absorbentes es el siguiente: acetona (3.2 mPa·s) < [emim][NTf<sub>2</sub>] (39.7 mPa·s) < [eim][NO<sub>3</sub>] (87 mPa·s). Si

se analiza el orden de viscosidad a 20 °C de estos fluidos se puede observar claramente la diferencia que existe entre ellos.

## 4.6 Conclusiones

En este capítulo se hizo un estudio sobre absorbentes para seleccionar aquellos más idóneos para sustituir la acetona en sistemas de refrigeración por compresión/resorción. A continuación, se enumeran las principales conclusiones del capítulo.

- 1) Se realizó una revisión de la literatura para identificar absorbentes distintos de la acetona que pueden mezclarse con CO<sub>2</sub> y usarse en un sistema de refrigeración por compresión/resorción. Se consultaron alrededor de 50 referencias entre artículos y la base de datos (Ilthermo) y se identificaron seis absorbentes: N-metyl-2-pyrrolidone (NMP), neopentylglycol diacetate (NPGDA),  $\gamma$ -butyrolactone (GBL), Diisobutyl adipate (DiBA), 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonil)imide [hmim][NTf<sub>2</sub>], 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonil)imide [emim][NTf<sub>2</sub>].
- 2) Se recopilaron los datos experimentales de las propiedades disponibles para las mezclas de CO<sub>2</sub> con cada uno de los absorbentes identificados. Se encontraron datos de ELV, densidad, volumen molar y entalpía en exceso, siendo el ELV el que más información se obtuvo respecto a las otras propiedades encontradas. Sin embargo, no son suficientes los datos ya que no cubren zonas en las que son necesarios para estudiar la aplicación de interés. Para la selección de los absorbentes que se estudiaron en este capítulo se tomaron como referencia los criterios y recomendaciones propuestos en la literatura y la aplicación de interés. Se propusieron dos líquidos iónicos: [emim][NTf<sub>2</sub>] y [eim][NO<sub>3</sub>].
- 3) Se midió la presión de vapor de las mezclas CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] para un intervalo desde 283.15 K hasta 353.15 K y de (0.04 a 9.2) MPa y (0.17 a 12.98) MPa, respectivamente. También se midió la densidad del CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] desde 283.15 K hasta 353.15 K a distintas presiones desde 1 MPa hasta 7 MPa.
- 4) Se determinaron las composiciones molares y másicas de cada fase, la cantidad de masa de CO<sub>2</sub> y líquido iónico, así como el volumen de la fase líquida y vapor a partir de los datos experimentales medidos para ambas mezclas.

- 5) Con los datos experimentales de presión de vapor de la mezcla CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] se hizo una comparación con la literatura y se observaron que fueron similares, además que cubren un mayor intervalo de medida respecto a los publicados en la literatura. En el caso de la mezcla CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>] no se pudo realizar esta comparación porque no existen datos en la literatura hasta el momento. Por tanto, un aporte importante de este capítulo son los datos experimentales del ELV obtenidos para ambas mezclas que podrán ser usados en trabajos de simulación futuros.
- 6) Se representó el ciclo mediante el diagrama de Dühring que fue construido para las tres mezclas y se analizó para la aplicación de refrigeración. Para la aplicación de Refrigeración con la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona se obtuvo que la composición de la solución rica de CO<sub>2</sub> fue de 70 % en fracción másica, 12 % para CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y 7 % con CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>]. Es decir que la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona tendrá una mayor cantidad de refrigerante (CO<sub>2</sub>) a la salida del resorbedor que de absorbente. En el caso de la mezcla con líquidos iónicos al ser menores estas composiciones másicas, significa que será menor la cantidad de refrigerante y mayor la cantidad de absorbente. Este resultado nos da una idea de las composiciones de CO<sub>2</sub> que son obtenidas en el ciclo de compresión/resorción, pero no son suficientes para determinar si los absorbentes estudiados son adecuados. Para ello, es necesario realizar más mediciones experimentales de presión de vapor, así como determinar entalpías y densidades de las mezclas que permitan realizar un estudio más profundo del ciclo de refrigeración por compresión/resorción usando estas mezclas.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

---

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

## 5.1. Conclusiones

La presente tesis doctoral contribuye al desarrollo de nuevas mezclas de fluidos de trabajo, basadas en el dióxido de carbono como refrigerante, para refrigeración por compresión/resorción. Como absorbentes, se ha considerado en primer lugar la acetona, por el ser el absorbente que más interés ha suscitado para esta aplicación, y dos líquidos iónicos como nuevos absorbentes, [emim][NTf<sub>2</sub>] y [eim][NO<sub>3</sub>].

En el caso de la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, se ha realizado un estudio teórico-experimental con el fin de obtener un modelo termodinámico capaz de estimar con exactitud distintas propiedades termodinámicas de interés para la refrigeración por compresión/resorción.

Para ello:

- Se ha realizado un análisis crítico de las propiedades disponibles en la literatura, identificando los intervalos de trabajo menos estudiados y que requieren la medida de propiedades: entre 10 °C y 110 °C, y hasta 100 bar.
- Se ha diseñado y construido un dispositivo experimental, basado en un método sintético, estático e isocórico, para la medida de la presión de vapor de mezclas de CO<sub>2</sub>, desde baja hasta alta presión y temperatura.
- Se ha ampliado la base de datos de la mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona, con valores experimentales del equilibrio líquido-vapor en el intervalo de temperatura de (283.15 a 383.15)K y de presiones de (0.03 a 8.7)MPa, y de densidad de la fase líquida entre 283.15 K y 353.15 K, composiciones molares de CO<sub>2</sub> de (0.06 a 0.82)MPa, y una presión suficiente para asegurar el estado líquido de la muestra.
- Se han identificado los datos más inconsistentes encontrados en la literatura, especialmente en el equilibrio líquido-vapor, y se han rechazado para la posterior modelización.
- Se han evaluado dos ecuaciones de estado, con distintas reglas de mezcla y funciones alfa, para la modelización termodinámica de las propiedades de la mezcla. La ecuación de estado de Peng-Robinson, con la regla de mezcla estándar y la función alfa de Boston-Mathias, fue la que menor desviación presentó respecto a los datos experimentales disponibles, y se propone el siguiente parámetro de interacción binaria como el más adecuado para estimar el equilibrio líquido-vapor, y la densidad y entalpía de la fase líquida:

$$k_{12} = 0.391 - 4.948 \times 10^{-4} \cdot T(\text{K}) - \frac{71.15}{T(\text{K})}$$

- Se han representado los diagramas de presión-temperatura (Dürring) y de entalpía-composición para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona, determinados a partir de la ecuación de estado propuesta en este trabajo, lo cual es de gran utilidad para la representación de ciclos termodinámicos y la comparación de distintos fluidos de trabajo.
- Se han propuesto también 3 correlaciones para la determinación directa de la presión de vapor, densidad y entalpía de la fase líquida, a partir de la temperatura y composición. Las desviaciones entre los valores estimados por las correlaciones y los experimentales fueron de 4.4 %, 0.3 % y 1.2 %, respectivamente.

Por otro lado, para la búsqueda de nuevos absorbentes de CO<sub>2</sub> para refrigeración por compresión/resorción:

- Se ha llevado a cabo un estudio de distintos absorbentes que pudieran reemplazar la acetona, y que puedan ser usados en sistema de refrigeración por compresión/resorción. Basado en ciertos criterios planteados para esta aplicación (Groll y Kruse, 1992; Spauschus *et al.*, 2000; Li *et al.* 2020) se identificaron seis absorbentes que han sido propuestos en ciclos de refrigeración, de los cuales fueron seleccionados dos líquidos iónicos, [emim][NTf<sub>2</sub>] y [eim][NO<sub>3</sub>].
- Se ha determinado experimentalmente la presión de vapor de [emim][NTf<sub>2</sub>] y [eim][NO<sub>3</sub>], debido a la limitación de datos para el estudio de su aplicación como fluidos de trabajo en sistemas de refrigeración por compresión/resorción. Se ha ampliado la base de esta propiedad en un intervalo de temperatura de (283.15 a 353.15) K y de presiones de (0.04 a 9.2) MPa en el caso de CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>], y (0.17 a 12.98) MPa para CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>]. Se ha utilizado el mismo dispositivo experimental usado para la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona.
- Se ha determinado experimentalmente la densidad del [eim][NO<sub>3</sub>] puro, al no encontrarse datos experimentales en la literatura, entre 10 bar y 70 bar, y temperaturas entre 293.15 K y 353.15 K.
- Se ha representado el ciclo termodinámico de refrigeración por compresión/resorción mediante el diagrama de Dürring para las tres mezclas. La mezcla de CO<sub>2</sub>/acetona presenta una composición de la solución rica de CO<sub>2</sub> de 70 % en fracción másica, 12 % para CO<sub>2</sub>/[emim][NTf<sub>2</sub>] y 7 % con CO<sub>2</sub>/[eim][NO<sub>3</sub>].

- De estos resultados se puede concluir que la mezcla CO<sub>2</sub>/acetona tiene una mayor cantidad de refrigerante (CO<sub>2</sub>) a la salida del resorbedor que de absorbente. En el caso de la mezcla con líquidos iónicos al ser de menores composiciones másicas, será menor la cantidad de refrigerante y mayor la cantidad de absorbente a utilizar en el ciclo.
- Los datos experimentales disponibles no son suficientes para estudiar la utilidad de estos líquidos iónicos como absorbentes y sustitutos de la acetona. Sin embargo, nos da una idea general de cuáles son las composiciones de CO<sub>2</sub> dentro del ciclo de compresión/resorción por lo que para realizar un estudio más profundo se propone que se realicen más mediciones experimentales de las propiedades de estas mezclas.

## 5.2 Recomendaciones de trabajos futuros

- 1) Ampliar la base de datos de propiedades termodinámicas para las mezclas de CO<sub>2</sub>/Líquidos Iónicos, en intervalos de presión y temperatura más elevados que los medidos actualmente. Estos datos experimentales aportarían una importante información para el estudio de estas mezclas en sistema de refrigeración por compresión/resorción u otras aplicaciones que sean de interés.
- 2) Obtener modelos termodinámicos que permitan estimar las propiedades termodinámicas de las mezclas de CO<sub>2</sub>/líquidos iónicos de forma fiable y exacta. También, correlaciones empíricas que puedan ser usadas para realizar cálculos y simulaciones de manera fácil y rápida.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

## REFERENCIAS

---

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

- Abas N., Kalair A.R., Khan N., Haider A., Saleem Z., Saleem M. S., Natural and synthetic refrigerants, global warming: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, (2018), 557–569.
- Adrian T., Maurer G., Solubility of carbon dioxide in acetone and propionic acid at temperatures between 298 K and 333 K, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 668–672.
- Aida T., Aizawa T., Kanakubo M., Nanjo H., Dependence of volume expansion on alkyl chain length and the existence of branched methyl group of CO<sub>2</sub>-expanded ketone systems at 40 °C, *J. Supercrit. Fluids* 55 (2010) 71–76.
- Akberov R.R, Calculating the vapor-liquid phase equilibrium for multicomponent systems using the Soave-Redlich-Kwong equation. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 45, 312-318, (2011).
- Aki S.N.V. K., Mellein B.R, Saurer E. M, Brennecke J.F, High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 20355-20365.
- Anderson, Prausnitz J.M., Computational Methods for High-Pressure Phase Equilibria and Other Fluid-Phase Properties Using a Partition Function. 1. Pure Fluids, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19 (1980) 1–8.
- Bamberger A., Maurer G., High-pressure (vapour + liquid) equilibria in (carbon dioxide + acetone or 2-propanol) at temperatures from 293 K to 333 K, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 685–700.
- Blanchard, L. A.; Brennecke, J. F., High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO<sub>2</sub> Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2001), 40, 287-292.
- Bohloul M.R., Vatani A., Peyghambarzadeh S.M., Experimental and theoretical study of CO<sub>2</sub> solubility in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), *Fluid Phase Equilibria* 365 (2014) 106–111.
- Boston, J. F.; Mathias, P. M. Phase Equilibria in a Third- Generation Process Simulator. Presented at the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, (1980) Berlin, Germany, Mar 17-21.
- Cadena C., Anthony J. L., Shah J.K., Morrow T. I., Brennecke J.F., Maginn E.J., Why is CO<sub>2</sub> so soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), 126, 5300-5308.

- Calm J.M, The next generation of refrigerants-Historical review, considerations, and outlook, *International Journal of Refrigeration*, 31, (2008), 1123-1133.
- Chang C.-J., Chiu K.-L, Day C.-Y., A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 12 (1998) 223–237.
- Chang C.J., Day C.-Y., Chen C.-Y., Corrections to 'Phase Equilibrium of Ethanol + CO<sub>2</sub> and Acetone + CO<sub>2</sub> at Elevated Pressures [Chany-Yih Day, Chiehming J. Chang, and Chiu-Yang Chen, *J. Chem. Eng. Data* 1996, 41, 839-843], *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 365.
- Chang C.J., Day C.-Y., Ko C.-M., Chiu K.-L., Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures, *Fluid Phase Equilib* 131 (1997) 243–258.
- Chasoy Rojas W. A, Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-glicerina, Tesis Universidad Nacional de Colombia, Bogota, Colombia, (2012).
- Chen J., Wu W., Gao L., Mu T., Liu Z., Jiang T., Du J., Phase Behavior, Densities, and Isothermal Compressibility of CO<sub>2</sub> + Pentane and CO<sub>2</sub> + Acetone Systems in Various Phase Regions, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 544–1548.
- Chen Y., Mutelet F., Jaubert J-N., Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in ionic liquids at pressures close to atmospheric, *Fluid Phase Equilibria* 372 (2014) 26–33.
- Chiu H.Y., Lee M.J., Lin H.M., Vapor-liquid phase boundaries of binary mixtures of carbon dioxide with ethanol and acetone, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 393–240.
- Chiu H.Y., Lee M.J., Lin H.M., Vapor-liquid phase boundaries of binary mixtures of carbon dioxide with ethanol and acetone, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 393–240.
- Coronas A., Retos actuales de la Refrigeración, *Revista Española de Física*. (2019), 33-4.
- Coulier Y., Ballerat-Busserolles K., Mesones J., Lowe A., Coxam J.-Y., Excess Molar Enthalpies and Heat Capacities of {2-Methylpiperidine–Water} and {N - Methylpiperidine–Water} Systems of Low to Moderate Amine Compositions, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 1563–1571.

- Coulier, Y, Thermodynamic Investigation of a CO<sub>2</sub> based Working Fluid for Refrigeration Systems, 9<sup>th</sup> International Seminar on Thermodynamic Engineering of Fluids, Tarragona, 2019.
- Coulier, Y, Thermodynamic Investigation of a CO<sub>2</sub> based Working Fluid for Refrigeration Systems, 9<sup>th</sup> International Seminar on Thermodynamic Engineering of Fluids, Tarragona, 2019.
- Dávila M. J., Cabañas A., Pando C., Excess molar enthalpies for binary mixtures related to supercritical antisolvent precipitation: Carbon dioxide +N-methyl-2-pyrrolidone, *J. of Supercritical Fluids* 42 (2007) 172–179.
- Dávila P.S, Bomba de calor de compresión/resorción con Co<sub>2</sub>/acetona: modelización termodinámica del ciclo y estudio teórico-experimental del proceso de desorción en un intercambiador de calor de placas, Tesis Doctoral, (2020)
- Day C., Chang C.J., Chen C., Phase Equilibrium of Ethanol + CO<sub>2</sub> and Acetone + CO<sub>2</sub> at Elevated Pressures, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 839–843.
- Deiters U.K., Schneider G.M., High pressure phase equilibria: experimental methods, *Fluid Phase Equilibria*, 29 (1986)145-160, ISSN 0378-3812.
- Díaz Alvarez, J.C, Martínez Rey, R, Barrero Acosta, R. Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados, *Rev. ion* vol.25 no.1 Bucaramanga,(2012).
- Dilshad S., Kalair A. R., Khan N., Review of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) based heating and cooling technologies: Past, present, and future outlook, *Int J Energy Res.*, 44 (2020), 1408–1463.
- Domanski P. A., McLinden M.O, Kazakov A. F., Brown J.S, Brignoli R., Heo J., Wojtusiak J., Review of Refrigerants Evolution, Proceedings Conference 13th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants, June 18-20 (2018), Valencia, España.
- Ebrahiminejadhasanabadi M., Nelson W.M., Naidoo P., Mohammadi A.H, Ramjugernath D., Experimental measurement of carbon dioxide solubility in 1- methylpyrrolidin-2-one (NMP) þ 1-butyl-3-methyl-1H-imidazol-3- ium tetrafluoroborate ([bmim][BF<sub>4</sub>]) mixtures using a new static synthetic cell, *Fluid Phase Equilibria* 477 (2018) 62-77.

- Ferreira-Pinto L., Carvalho de Araujo P.C., Aranda Saldaña M.D., Arce P.F., Cardozo-Filho L., Experimental Data and Thermodynamics Modeling (PC-SAFT EoS) of the {CO<sub>2</sub> + Acetone + Pluronic F-127} System at High Pressures, *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019) 2186–2192.
- Firaha D.S., Kirchner B., CO<sub>2</sub> Absorption in the Protic Ionic Liquid Ethylammonium Nitrate, *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014) 3098-3104.
- Freire M.G., Teles A. R. R, Rocha M. A.A., Schröder B., Neves C.M.S.S, Carvalho P. J., Evtuguin D.V., Santos L.M.N.B.F., Coutinho J.A.P., “Thermophysical characterization of ionic liquids able to dissolve biomass”, *J. Chem. Eng. Data* (2011), 56, 4813–4822
- Giacobbe F.W., Thermodynamic solubility behavior of carbon dioxide in acetone, *Fluid Phase Equilib* 72 (1992) 277–297.
- Gonzalez-Miquel M., Bedia J., Palomar J., Rodriguez F., Solubility and Diffusivity of CO<sub>2</sub> in [hxmim][NTf<sub>2</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>], and [dcmim][NTf<sub>2</sub>] at T = (298.15, 308.15, and 323.15) K and Pressures up to 20 bar, *J. Chem. Eng. Data*, (2014), 59(2), 212-217.
- Greenfield M.L, Mozurkewich G., Schneider W.F., Bramos G.D., Zietlow D.C., Thermodynamic and cycle models for a low-pressure CO<sub>2</sub> Refrigeration Cycle, SAE Technical Paper, 1999-01-0869, (1999).
- Groll E. A., Experimentelle und theoretische Untersuchungen von Kompressionskältermaschinen mit Lösungskreislauf. University of Hannover, Hannover, pp. 1–141, 1994.
- Groll E.A. and Kruse H., Kompressionskälte-maschine mit Lösungskreislauf: Einsatzmöglichkeiten für die Arbeitsstoffpaare R 23/DEGDME und CO<sub>2</sub>/acetone, *Kälte Limatech.* (1992), 45, 206–218.
- Groll E.A., Absorption/compression cycle using working pair CO<sub>2</sub>/acetone, 19<sup>th</sup> international congress of refrigeration (1995), proceeding volume IVb.
- Groll E.A., Modeling of absorption/compression cycles using working pair carbon dioxide/acetone. United States: N. p., (1997).
- Gui X., Tang Z., Fei W., Solubility of CO<sub>2</sub> in Alcohols, Glycols, Ethers, and Ketones at High Pressures from (288.15 to 318.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 2420–2429.

- Guidelines on the Calibration of Electromechanical Manometers, EU- RAMET/cg-17/v.01, 2007.
- GUM - Evaluation of measurement data —Guide to the expression of uncertainty in measurement, Int. Organ. Stand. Geneva (2008).
- Hála E., Vapour-Liquid Equilibrium, Pergamon Press Ltd, (1958).
- Han F., Xue Y., Tian Y., Zhao X., Chen L., Vapor-liquid equilibria of the carbon dioxide + acetone system at pressures from (2.36 to 11.77) MPa and temperatures from (333.15 to 393.15) K, J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 36–39.
- Hauser R.A., Zhao J.P., Tremaine P.R., Mather A.E., Excess molar enthalpies of six (carbon dioxide + a polar solvent) mixture at the temperatures 298.15K and 308.15K and pressures from 7.5 to 12.6MPa, J. Chem. Thermodyn. 28 (1996) 1303–1317.
- Henderson D.R., Properties of working fluids for reduced pressure carbon dioxide systems, SAE Technical Paper 1999-01-1189, (1999)
- Höhler F., Deschermeier R., Rehfeldt S., H. Klein, Gas solubilities of carbon dioxide in methanol, acetone, mixtures of methanol and water, and mixtures of methanol and acetone, Fluid Phase Equilib 459 (2018) 186–195.
- Holzhauser J.K., Ziegler W.T., Temperature dependence of excess thermo- dynamic properties of n-heptane-toluene, methylcyclohexane-toluene, and n-heptane-methylcyclohexane systems, J. Phys. Chem. 79 (1975) 590–604.
- Hsieh C.M., Vrabec J., Vapor-liquid equilibrium measurements of the binary mixtures CO<sub>2</sub> + acetone and CO<sub>2</sub> + pentanones, J, Supercrit. Fluids 100 (2015) 160–166.
- Jalili A H., Mehrnoosh M., Taghi Z. A, Mohammad Sh., Ali T. S., Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, (2017) Fluid Phase Equilib. 453, 1-12.
- Joback K. G., Reid R. C., "Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions", Chem. Eng. Commun., 57, 233–243, 1987
- Kaiser T., Voßmerbäumer C., Schweiger G., A new approach to the determination of fluid phase Equilibria: Concentration measurements by Raman spectroscopy, Berichte der Bunsengesellschaft physikalische Chemie, 96 8 (1992) 976-980.

- Karadas F., Közb B., Jacquemin J., Deniz E., Rooney D., Thompson J., Yavuz C.T., Khraisheh M., Aparicio S., Atihan M., High pressure CO<sub>2</sub> absorption studies on imidazolium-based ionic liquids: Experimental and simulation approaches, *Fluid Phase Equilibria* 351 (2013) 74–86.
- Katayama T., Ohgaki K., Maekawa G., Goto M., Nagano T., Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of Acetone-Carbon Dioxide and Methanol-Carbon Dioxide Systems at High Pressures, *J. Chem. Eng. Jpn.* 8 (1975) 89–92.
- Kato M., Aizawa K., Kanahira T., Ozawa T., A new experimental method of vapor-liquid equilibria at high pressures, *J. Chem. Eng. Jpn.* 24 (1991) 767–771.
- Kim M. H., Pettersen J., Bullard C. W., Fundamental's process and system design issues in CO<sub>2</sub> vapor compression systems, *Progress in Energy and Combustion Science*, (2004), 30, 119–174.
- Kim Y.J., Kim S., Joshi Y. K., Fedorov A.G., Kohl P. A., Thermodynamic analysis of an absorption refrigeration system with ionic-liquid/ refrigerant mixture as a working fluid, *Energy* 44 (2012) 1005-1016.
- Klein S., Nellis G, *Thermodynamics*, Cambridge University Press, New York 2012
- Lazzaroni M.J., Bush D., Brown J.S., Eckert C.A., High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Some Carbon Dioxide + Organic Binary Systems, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 60–65.
- Lei Z., Qi X., Zhu J., Li Q., Chen B., Solubility of CO<sub>2</sub> in Acetone, 1-Buthyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, and Their Mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 3458–3466.
- Lemmon E.W., Span R., Lemmon E.W., Span R., Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 785–850.
- Li K., Wu W., Wu J., Liang H., Zhang H., “Experiments on vapor-liquid equilibrium of CO<sub>2</sub>-ionic liquid under flow conditions and influence on its refrigeration cycle”, *Applied Thermal Engineering*, (2020), 180, 115865.
- Li X., Jiang Y., Han G., Dongshun Deng D., Investigation of the Solubilities of Carbon Dioxide in Some Low Volatile Solvents and Their Thermodynamic Properties, *J. Chem. Eng. Data* (2016), 61, 1254–1261.

- Liu J., Kim Y., McHugh M.A., Phase behavior of diisobutyl adipate–carbon dioxide mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 248 (2006) 44–49.
- Lorentzen G., Revival of carbon dioxide as a refrigerant, *International Journal of Refrigeration* 17, 5, (1994), 292-30.
- Lorentzen, G., Pettersen, J., New possibilities for non-CFC refrigeration (NEI-NO--425). Pettersen, J. (Ed.). (1992). Norway
- Makino T., Kanakubo M., Masuda Y., Umecky T., Suzuki A., CO<sub>2</sub> absorption properties, densities, viscosities, and electrical conductivities of ethylimidazolium and 1-ethyl-3-methylimidazolium ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria* 362 (2014) 300– 306.
- Martín A. and Bermejo M.D, Thermodynamic Analysis of Absorption Refrigeration Cycles Using Ionic Liquid+supercritical CO<sub>2</sub> Pairs, *The Journal of Supercritical Fluids*, 55 (2), (2010), 852–59.
- Mathias P.M., Klotz H.C., Prausnitz J.M., Equation-of-State mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance, *Fluid Phase Equilib* 67 (1991) 31–44.
- Mathias, P. M.; Copeman, T. W. Extension of the Peng- Robinson EoS to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilib.* (1983), 13, 91.
- Miller M.B., Chen D.L., Leubke D.R., Johnson J.K., Enick R.M., Critical Assessment of CO<sub>2</sub> Solubility in Volatile Solvents at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 1565–1572.
- Mohanraj M., Jayaraj S., Muraleedharan C., Environment friendly alternatives to halogenated refrigerants-A review, *International Journal of Greenhouse gas control*, 3, (2009), 108-119.
- Moreira-da Silva R. J. B, Modelling of Compression/Resorption Refrigeration Cycle Using Carbon Dioxide/acetone as Working Pair, Master Thesis, (2018) Universitat Rovira i Virgili Tarragona, España
- Moreira-da-Silva R.J.B., Salavera D., Coronas A., Modelling of CO<sub>2</sub>/acetone fluid mixture thermodynamic properties for compression/resorption refrigeration systems, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 595 (2019).

- Moya C., Gonzalez-Miquel M., Rodriguez F., Soto A., Rodriguez H., Palomar J., Non-ideal behavior of ionic liquid mixtures to enhance CO<sub>2</sub> capture, *Fluid Phase Equilibria* 450 (2017) 175-183.
- Moya C., Palomar J., Gonzalez-Miquel M., Bedia J., Rodriguez F., Diffusion Coefficients of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids Estimated by Gravimetry, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 13782–13789.
- Mozurkewich G., Greenfield M. L., Schneider W. F., Zietlow D. C., Meyer J.J., Simulated performance and cofluid dependence of a CO<sub>2</sub>-cofluid refrigeration cycle with wet compression, *International Journal of refrigeration*, 25, (2002), 1123-1136.
- Mozurkewich G., Roberts R.D., Greenfield M.L., Schneider W.F., Cycle-Model Assesment of working Fluids for a Low-Pressure CO<sub>2</sub> climate control System, *SAE Technical Papers* (2000).
- Muldoon, S.N.V.K. Aki, J.L. Anderson, J.K. Dixon, J.F. Brennecke, Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 9001–9009.
- Murrieta-Guevara, F.; Romero-Martinez, A.; Trejo, A. Solubilities of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Propylene Carbonate, N- Methylpyrrolidone and Sulfonate. *Fluid Phase Equilib.* 1988, 44, 105– 115.
- Oliveira H., Determinacao de Dados de Equilibrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma Nova Célula Dinámica. Tese de Doutorado. Brasil, (2003).
- Osenbrück A., Verfahren zur Kälteerzeugung bei Absorptionmaschinen, *Deutsches Reichspatent* DRP 84084, (1895).
- Ott J.B., Stouffer C.E., Cornett G.V., Woodfield B.F., Wirthlin R.C., Christensen J.J., Deiters U.K., Excess enthalpies for (ethanol + water) at 298.15 K and pressures of 0.4, 5, 10, and 15 MPa, *J. Chem. Thermodyn.* 18 (1986) 1–12.
- Page S.H., Sumpter S.R., Goates S.R., Lee M.L., Dixon D.J., Johnston K.P., Tri-n-butylphosphate/CO<sub>2</sub> and acetone/CO<sub>2</sub> phase behaviors and utilities in capillary supercritical-fluid chromatography, *J. Supercrit. Fluids* 6 (1993) 95.
- Peneloux A., Rauzy E., Freze R., A Consistent Correction for Redlich-Kwong–Soave Volumes, *Fluid Phase Equilib* 8 (1982) 7–23.

- Peng, D. Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1976), 15, 59.
- Prausnitz J., Lichtenthaler R., Azevedo E.G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*, 3th ed., Prentice Hall, 2000.
- Preston-Thomas H., On the International Temperature Scale of 1990, *Metrologia* 27 (1990) 3–10.
- Procedimiento TH-005 para la calibración por comparación de resistencias termométricas de platino, Centro Español de Metrología, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio de España, NIPO: 706-08-007-9.
- Rachford H.H., Rice J., Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium, *Trans. AIME* 4 (1952) 19–20.
- Raeissi S., Florusse L., Peters C.J., Scott-van Konynenburg phase diagram of carbon dioxide+alkylimidazolium-based ionic liquids, *Journal of Supercritical Fluids*, 55 (2010), 825–832.
- Rajasingam R., Lioe L., Pham Q.T., Lucien F.P., Solubility of carbon dioxide in dimethylsulfoxide and N-methyl-2-pyrrolidone at elevated pressure, *J. Supercrit. Fluids* 31 (2004) 227–234.
- Ramírez-Ramos G.E., Zgar Y., Salavera D., Coulier Y., Ballerat-Busserolles K., Coronas A. Vapor-liquid equilibrium, liquid density and excess enthalpy of the carbon dioxide+ acetone mixture: Experimental measurements and correlations, *Fluid Phase Equilib* 532 (2021) 112915.
- Ren W., Sensenich B., Scurto A.M., High-pressure phase equilibria of {carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) + n-alkyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide} ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* (2010), 42 (3), 305-311.
- Rochelle G T., Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture. *Science (New York, N.Y.)* 325 (5948): 1652–54, (2009).
- Rowley R.L., Wilding W.V., Oscarson J.L., Yang Y., Giles N.F., DIPPR Data Compilation of Pure Chemical Properties, Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York, (2010).
- Safarov J., Hamidova R., Zepik S., Schmidt H., Kul I., Shahverdiyev A., Hassel E.,

Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at high temperatures and pressures, *Journal of Molecular Liquids*, (2013), 187, 137–156.

Salavera D., Barba M.I., Coronas A., Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide + Acetone Mixture measured with a New Experimental Device based on the Isochoric Method, 6th International Conference on Cryogenics and Refrigeration, Shanghai (China) (2018).

Salavera D., Evaluating Equations of State to Model Thermodynamic Properties of Carbon Dioxide/Acetone Mixtures for Resorption Heat Pumps, 10<sup>o</sup> Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica, 2017.

Sato Y., Hosaka N., Yamamoto K., Inomata H., Compact apparatus for rapid measurement of high-pressure phase equilibria of carbon dioxide expanded liquids, *Fluid Phase Equilib* 291 (2010) 25–29.

Shiflett M.B., Yokozeki A., Solubility of CO<sub>2</sub> in room temperature ionic liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N], *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 2070–2074. doi:10.1021/jp067627

Shin E.K., Lee B.C., High-pressure phase behavior of carbon dioxide with ionic liquids: 1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 2728–2734.

Soave G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197–1203.

Span R., Wagner W., A new EOS for carbon dioxide covering the fluid region from the triple point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (1996) 1509–1597.

Span, R., Lemmon, E.W., Jacobsen, R.T., Wagner, W., and Yokozeki, A., A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 29 (2000) No. 6.

Spauschus H., Hesse U, Reduced Pressure Carbon Dioxide-based Refrigeration System. US6073454, (2000).

Spauschus H., Hesse U, Reduced Pressure Carbon Dioxide-based Refrigeration System. US6112547, (2000).

- Spauschus H.O., Henderson D. R., Seeton C. J., Wright D.C., Zietlow D.C., Bramos G.D., Abate W., Reduced pressure carbon dioxide cycle for vehicle climate control, SAE Technical Paper, 1999-01-0868, (1999).
- Stievano M., Elvassore N., High-Pressure Density and Vapor-Liquid Equilibrium for the Binary Systems Carbon Dioxide-Ethanol, Carbon Dioxide-Acetone and Carbon Dioxide-Dichloromethane, *J. Supercrit. Fluids* 33 (2005) 7–14.
- Torralba-Calleja E., Skinner J., Gutiérrez-Tauste D., “CO<sub>2</sub> capture in ionic liquids: A review of solubilities and experimental methods”, *J. Chem.* 2013 (2013).
- Traub P., Stephan K., High-pressure phase equilibria of the system carbon dioxide-water-acetone measured with a new apparatus, *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 751–758
- Turnaoglu T., Minnick D. L., Morais A. R. C, Baek D.L, Fox R. V., Scurto A. M, Shiflett M. B., High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of 1-Alkyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids and CO<sub>2</sub>, *J. Chem. Eng. Data*, (2019), 64(11), 4668-4678.
- Twu, C. H. A Modified Redlich-Kwong Equation of State for Highly Polar, Supercritical Systems. In Proceedings of the International Symposium on Thermodynamics in Chemical Engineering and Industry; Academic Periodical Press: Beijing, China, (1988); p 148
- Valderrama J.O., Robles P.A., Critical properties, normal boiling temperatures and acentric factors fifty ionic liquids. *Ind Eng Chem Res* 46, (2007) 1338–1344.
- Valderrama J.O., Sanga W.W, Lazzús J.A. Critical properties, normal boiling temperature, and acentric factor of another 200 ionic liquids. *Ind Eng Chem Res* 47, (2008), 1318–1330.
- Verdia P., Diseño y síntesis de líquidos iónicos para aplicaciones específicas, Tesis doctoral de Universidad de Vigo, (2012).
- Wagner W., Pruß A., The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2002) 387.
- Wasserscheid P., and Welton T., “Ionic liquids in Synthesis”. Vol 1, ISBN 978-3-527-31239-9, (2008).

- Wilson G.A., A modified Redlich–Kwong EOS, Application physical data calculation, Annual AIChE National Meeting, Cleveland, OH, May 4–7, (1968) paper 15C.
- Wu J., Pan Q., Rempel G.L., Pressure-density-temperature behavior of CO<sub>2</sub>/acetone, CO<sub>2</sub>/toluene, and CO<sub>2</sub>/monochlorobenzene mixtures in the near-critical region, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 976–979.
- Wu W., Ke J., Poliakoff M., Phase Boundaries of CO<sub>2</sub> + Toluene, CO<sub>2</sub> + Acetone, and CO<sub>2</sub> + Ethanol at High Temperatures and High Pressures, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1398–1403.
- Wu W., Novel ionic-liquid-based low-GWP working fluids used for hybrid low-temperature absorption cooling, *Energy Procedia* 158 (2019) 1620–1625, ICAE2018 – The 10th International Conference on Applied Energy.
- Wu W., You T., Li X., Performance comparisons of NH<sub>3</sub> /ionic liquid absorption–compression heat pump for increasing the utilization of geothermal energy, *International Journal of Refrigeration* 104 (2019) 19–33.
- Wujek S.S., McCready M. J., Mozurkewich G., Schneider W. F., Elbel S., “Experimental and modeling improvements to a co-fluid cycle utilizing ionic liquids and carbon dioxide”, *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*, (2014), Paper 1510.
- Xu O., Wagner K-D., Dahmen N., Vapor/liquid equilibria of different lactones in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids* 26 (2003) 83-93.
- Yim J-H, Lim J.S, CO<sub>2</sub> solubility measurement in 1-hexyl-3-methylimidazolium ([HMIM]) cation based ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria* 352 (2013) 67– 74.
- Yokozeki A., Shiflett M.B, Junk Ch.P., Grieco L.M, Foo T., Physical and Chemical Absorptions of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 16654–16663.
- Yongming N., Jiangping C., Zhijiu C., Huanxin C., Construction and testing of a wet-compression absorption carbon dioxide refrigeration system for vehicle air conditioner. *Applied Thermal Engineering* (2007),27, (1), 31-36.
- Zahran F., Renuncio J.A.R., Caban A., Excess Molar Enthalpies of CO<sub>2</sub> + Acetone at Pressures from (9.00 to 18.00) MPa and Temperatures from (313.15 to 333.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 3649–3654.

Zhang X., Hu D., Performance simulation of the absorption chiller using water and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate as the working pair, *Applied Thermal Engineering* 31 (2011) 3316-3321.

Zubeir L. F., Romanos G. E., Weggemans W.M.A., Iliev B., Schubert T.J.S., Kroon M.C., Solubility and Diffusivity of CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tricyanomethanide within a large Pressure Range (0.01 MPa to 10 MPa), *J. Chem. Eng. Data*, (2015), 60, 1544–1562.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Determinación experimental y modelización de propiedades termodinámicas de mezclas de CO<sub>2</sub> con absorbentes para refrigeración por compresión/ resorción

Gisselle Esther Ramírez Ramos



UNIVERSITAT  
ROVIRA i VIRGILI