

## Determinación de propano en una mezcla de gases de flujo continuo<sup>1</sup>

Julio Alarcón, Arturo Cárdenas, Jorge Córdor, Rosa Díaz, Gerardo Goicochea, Giancarlo Guerra, José Inga, Diego Oroza, José Suárez, Abel Gutarra.

### RESUMEN

En este trabajo se reporta el uso de un sistema interferométrico para la detección de gas propano comercial. El propano es conducido por gas nitrógeno a través de una celda ubicada en el camino óptico de uno de los dos rayos principales de un interferómetro de Michelson. El desfase respecto al rayo de referencia es proporcional al índice de refracción de la mezcla gaseosa dentro de la celda. Observando el desplazamiento de los anillos de interferencia en una pantalla, fue posible detectar cuantitativamente la concentración de propano comercial en la mezcla.

### ABSTRACT

An interferometric system for detection of commercial propane gas is reported in this work. Propane is driven by nitrogen gas through a cell located in the optical path of one of the two main beams on a Michelson interferometer. The phase shift is proportional to the refraction index of the gas mixture inside the cell. Observing the number of interference rings on a screen it was possible to detect the concentration of commercial propane in the mixture.

### 1. INTRODUCCIÓN

La detección de gases combustibles en sistemas de alimentación a flujo continuo es de mucha importancia en ambientes laborales, viviendas y en laboratorios de investigación. La mayoría de sistemas de detección reportados se basan en técnicas espectroscópicas y en técnicas de adsorción. La absorción espectral de la radiación infrarroja es característica de cada gas y permite su identificación con alta sensibilidad y en concentraciones de partes por millón (ppm). Los espectrofotómetros tienen la desventaja de su alto costo, básica-

1. Este trabajo fue realizado en mayo del 2004, como tercer proyecto del curso Técnicas Físicas para la Industria, del quinto año de la especialidad de Ingeniería Física.

mente debido a la fuente, al detector y al sistema dispersor. Por otro lado, las técnicas de adsorción consisten en el cambio de conductividad eléctrica superficial que experimentan algunos óxidos semiconductores cuando adsorben gases reductores. Si bien es cierto que estos dispositivos son de bajo costo, tienen la desventaja de su escasa selectividad. También se utiliza el fenómeno de adsorción superficial para medir el cambio de la frecuencia de resonancia en cristales piezoeléctricos cuando aumentan su masa debido a que un gas es retenido en su superficie. Estos dispositivos son costosos y de corta vida útil.

Las nuevas técnicas para la fabricación de dispositivos ópticos miniaturizados, ha despertado el interés por los sensores basados en la detección de cambios en el índice de refracción [1]. El método interferométrico que aquí presentamos es de costo relativamente bajo, y capaz de distinguir diferentes gases en una mezcla de flujo continuo.

### 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

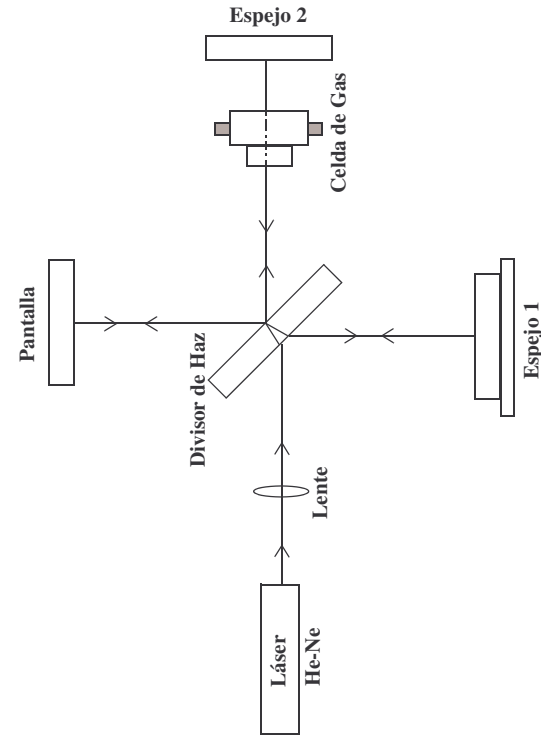
#### 2.1 Interferómetro de Michelson

El interferómetro de Michelson permite medir el desfase entre los dos rayos generados en su sistema óptico, contando el número de anillos concéntricos que se desplazan sobre la pantalla [2]. El desfase es producido en este caso, por el camino óptico del rayo que atraviesa la celda que contiene el gas. Ver Figura 1.

Si llamamos  $\Delta N$  al número de anillos desplazados,

$$\Delta N = \frac{2d(n - n_r)}{\lambda_0}, \quad (1)$$

donde  $d$  es el espesor interno de la celda,  $n$  el índice de refracción de la mezcla dentro de la celda,  $n_r$  y  $\lambda_0$  son el índice de refracción y la longitud de onda del rayo de luz en el medio de referencia.



**Figura 1.** Interferómetro de Michelson para la determinación de gases. La celda se intercala entre el divisor de haz y el espejo 2.

Despejando  $n - n_r$ , de la ecuación (1) obtenemos,

$$n - n_r = \frac{\Delta N \lambda_0}{2d} \quad (2)$$

La ecuación (2) permite calcular el índice  $n$  del gas problema conociendo el índice de referencia  $n_r$  y contando el número de anillos desplazados por la presencia de los gases. Mientras mayor sea la diferencia entre los índices, mayor será el número de anillos desplazados que se observen en la pantalla.

## 2.2 Efecto de la presión sobre el índice de refracción

Para realizar mediciones en flujo continuo, la salida de la celda se mantuvo abierta, pero es razonable pensar que puedan producirse cambios en el índice de la mezcla de gases por variaciones en la presión. Si queremos determinar la presencia particular de un componente de la mezcla, en este caso propano, debemos tener la seguridad que dentro del rango de valores de flujo  $F$ , no

habrá cambio en el índice por efecto de presión, sino únicamente por el cambio en la composición del gas. Por esta razón se analizó previamente la dependencia del índice con la presión del gas.

Si se divide cada miembro de la ecuación (2) por  $\Delta P \equiv (P - P_r)$ , se obtiene,

$$\frac{n - n_r}{\Delta P} = \frac{\Delta N \lambda_0}{\Delta P 2d} \quad (3)$$

Tomando como referencia al vacío, tenemos que  $P_r = 0$  y  $n_r = 1$ . Reemplazando éstos valores en la ecuación (3) tenemos,

$$n - 1 = \left( \frac{\Delta N}{\Delta P} \right) \frac{\lambda_0}{2d} P \quad (4)$$

Si se verifica experimentalmente que  $\frac{\Delta N}{\Delta P}$  es constante en el rango de trabajo, la ecuación (4) se puede escribir como,

$$n - 1 = K_p P, \quad (5)$$

donde definimos la constante  $K_p \equiv \left( \frac{\Delta N}{\Delta P} \right) \frac{\lambda_0}{2d}$ . (6)

Muchas veces es conveniente expresar la ecuación (5) en función de la densidad  $\rho$ . Para ello recurrimos a la ley de los gases,

$$P = \frac{RT}{M} \rho, \quad (7)$$

donde  $R$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura y  $M$  la masa molecular. Reemplazando esta expresión en la ecuación (5) obtenemos,

$$n - 1 = K_G \rho, \quad (8)$$

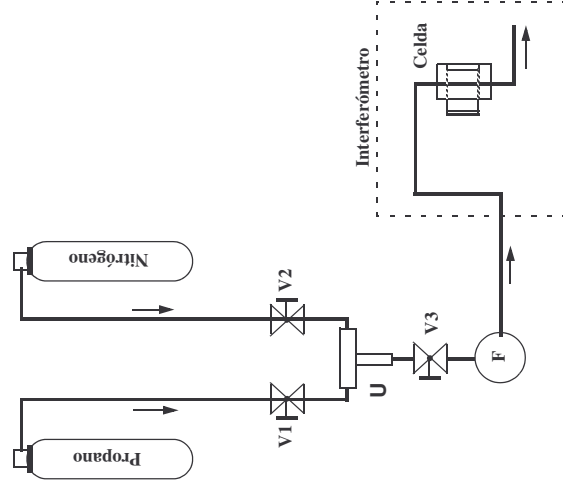
$$\text{donde } K_G \equiv \frac{RT}{M} K_p, \quad (9)$$

$K_G$  se conoce en la literatura como refractividad específica o constante de Gladstone-Dale.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

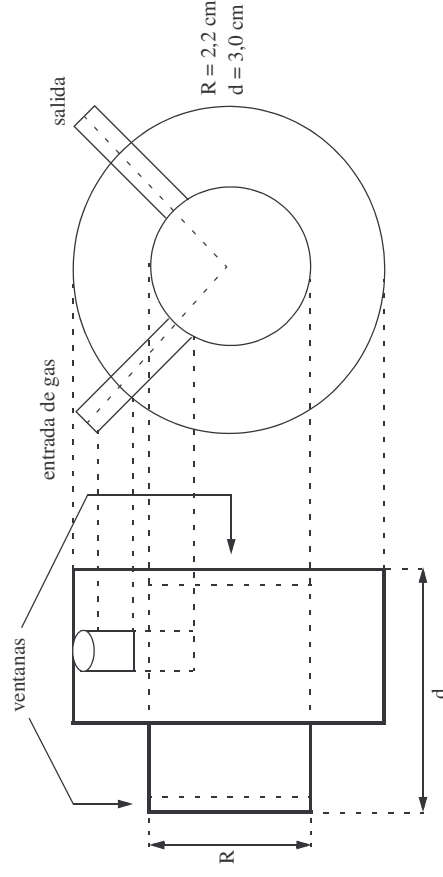
#### 3.1 Montaje del sistema

Se utilizó un interferómetro de Michelson marca Pasco OS-9255A. Para la alimentación de los gases se dispuso el sistema mostrado en la Figura 2. La válvula V1 controla el flujo del gas propano comercial. Como gas de arrastre se utilizó nitrógeno al 99,9% de pureza y su flujo fue controlado por la válvula V2. Ambos gases se mezclan al pasar por la unión U y el flujo final de la mezcla fue regulado con la válvula V3. El flujómetro F cubre un rango de 374,6 mL/min con una incertidumbre de  $\pm 1,2$  mL/min.



**Figura 2.** Sistema de mezcla y control de flujo de gases. La celda se encuentra en la trayectoria de uno de los haces del interferómetro.

Los detalles de la celda se muestran en la Figura 3. Originalmente sólo tenía una conexión para la extracción o inyección del gas de trabajo. Para este experimento, se le agregó una conexión adicional para permitir la entrada y salida de gases.



**Figura 3.** Celda de gases de sección circular con ventanas de vidrio. Los tubos de entrada y salida están orientados radialmente formando 90°.

#### 3.2 Determinación de la refractividad específica $K_p$ .

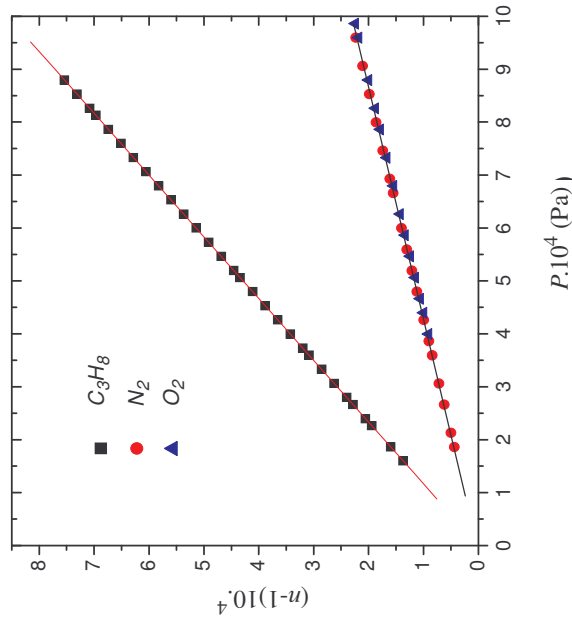
En primer lugar se midieron individualmente los índices de los gases  $N_2$  (99,9%) y  $O_2$  (99%) para diferentes presiones. Para ello, se hizo pasar el  $N_2$  por la celda durante unos minutos con la salida abierta. Luego se cerró la salida y se extrajo gradualmente el gas mediante una bomba de vacío manual. Este instrumento tiene un manómetro con una válvula de cierre que permite controlar distintos valores de presión para la medida. Para un número entero de anillos desplazados en la pantalla se tomó el valor de presión respectiva. Después de completar un barrido desde  $10^5$  Pa ( $\sim 1$  Atm.) hasta  $1,5 \times 10^4$  Pa se repitió el procedimiento para el  $O_2$  y finalmente para el propano comercial.

Se verificó la linealidad de los gráficos  $\Delta N$  vs  $\Delta P$  para cada gas y se calcularon las pendientes. Estos valores fueron reemplazados en la ecuación (6) para obtener las constantes  $K_p$  que se muestran en la Tabla 1. Conociendo  $K_p$

calculamos  $(n-1)$  para el rango de presiones anteriormente señalado y obtenemos la gráfica de la Figura 4. También se indica en la tabla el valor de  $n-1$  a las condiciones experimentales (C.E.):  $T = 291$  K y  $P = 1\ 013$  Pa de presión.

**Tabla 1.** Valores de la constante  $K_p$  y  $n-1$  a condiciones específicas para los tres gases

GAS	$K_p \cdot 10^{-9} (\text{Pa})^{-1}$ $\lambda = 633\text{nm}$	$(n-1)_{\text{C.E.}} \cdot 10^{-4}$ C.E.: $T = 291$ K y $P = 1\ 013$ Pa
Propano comercial(*) ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )	$8,57 \pm 0,04$	$8,68 \pm 0,04$
Nitrógeno $\text{N}_2$	$2,33 \pm 0,03$	$2,36 \pm 0,03$
Oxígeno $\text{O}_2$	$2,27 \pm 0,06$	$2,30 \pm 0,06$



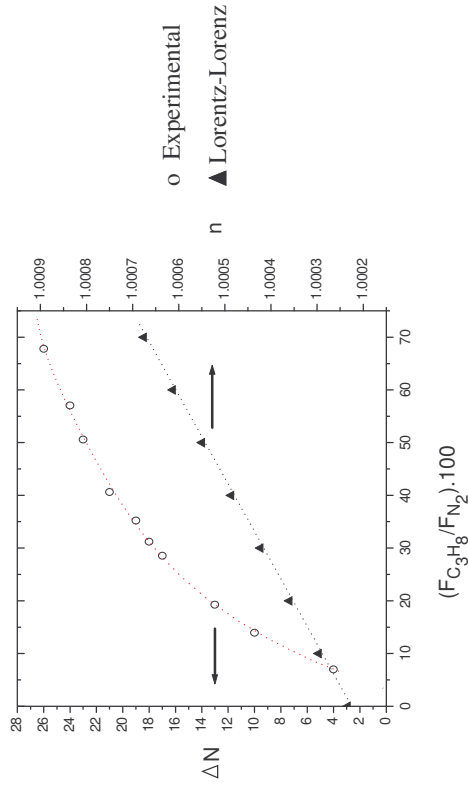
**Figura 4.** Variación de  $(n-1)$  vs. presión para los gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

(\*) Usaremos el símbolo  $\text{C}_3\text{H}_8$  por comodidad. El propano comercial es en realidad una mezcla de gases.

### 3.3 Detección de propano en la mezcla.

Después de haber determinado experimentalmente la variación del índice de cada gas con la presión, se mezclaron los gases controlando las válvulas V1, V2 y V3. Ver Figura 2. Primero se abrió la válvula V1 y progresivamente V3 con la salida de la celda abierta. Esto se hizo con el propósito de observar si al máximo flujo de gas se observaban desplazamientos de los anillos de interferencia. No se observaron cambios, lo cual indica que para los flujos de gas que se midieron, no existe un aumento notable de presión en la celda, por lo cual puede considerarse que las medidas con mezcla de gases fueron hechas a presión atmosférica. Se hizo la misma prueba con V2 y tampoco se observó desplazamiento de anillos.

Para medir el desplazamiento de anillos de interferencia debido a la mezcla de gas propano y nitrógeno se procedió de la siguiente manera. Estando la salida de la celda abierta, se ingresó un flujo de nitrógeno de  $225,1$  mL/min. En pocos segundos, el patrón de interferencia se estabiliza y entonces se abre la válvula de propano a intervalos, apuntando el número de anillos desplazados cada vez que se incrementa el flujo. En la Figura 5 se puede apreciar el número de anillos desplazados para las diferentes fracciones de propano en la mezcla.



**Figura 5.** Desplazamiento de anillos de interferencia  $\Delta N$  vs. la proporción de flujo de propano en la mezcla  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ . Las líneas sólo son guías visuales.

#### 4. DISCUSIÓN

Según la teoría clásica de dispersión, el índice de refracción para un gas, teniendo en cuenta la interacción dipolar entre moléculas está dado por la ecuación de Lorentz-Lorenz (L-L) [3, 4],

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N\alpha}{3}, \quad (10)$$

donde  $N$  es el número de moléculas por unidad de volumen y  $\alpha$  la polarizabilidad media del gas.

Se ha demostrado experimentalmente que cuando se mezclan dos gases, se cumple la regla de suma de L-L [4, 5],

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = x_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + x_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}, \quad (11)$$

donde  $n_{1,2}$  representa los índices de cada uno de los gases,  $x_{1,2}$  sus fracciones molares en la celda y  $n$  el índice de la mezcla. En el caso de los gases nitrógeno y propano, la regla de suma de L-L debe ser escrita como,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = x \frac{n_{C_3H_8}^2 - 1}{n_{C_3H_8}^2 + 2} + (1 - x) \frac{n_{N_2}^2 - 1}{n_{N_2}^2 + 2}, \quad (12)$$

considerando que  $x_1 + x_2 = 1$ .

Como se demostró experimentalmente, no hay cambio de presión medible en la celda dentro del rango de flujo, por lo tanto, considerando que  $P$  permanece constante durante la mezcla, la ecuación (12) se puede acomodar algebraicamente como,

$$n^2 = A \frac{1 + \alpha x}{1 + \beta x} \quad (13)$$

donde las constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  dependen únicamente de  $n_{N_2}$ ,  $n_{C_3H_8}$ . A partir de los datos experimentales de la Tabla 1 podemos calcular los coeficientes  $\alpha$ ,  $\beta$  y graficar la variación del índice  $n$  en función de la concentración molar de propano, lo cual se muestra en la Figura 5 con la ordenada del lado izquierdo. Se aprecia que la relación es lineal, lo cual contradice la no linealidad de la variación de  $\Delta N$  con la concentración de propano. Teniendo en cuenta las precauciones que se tomaron en la medida para descartar fugas o mezcla no homogénea de los gases, creemos que esta aparente contradicción se explica por la composición del propano comercial. Como sabemos éste gas es una mezcla de butano, etano y un odorizante, generalmente metil mercaptano (IUPAC, metanotiol)[6]. Este último componente tiene la finalidad de hacer perceptible por el olfato humano una posible fuga del gas. Desde el punto de vista químico, el metil mercaptano es una molécula polar, por lo cual puede modificar las propiedades aditivas que se presuponen en la deducción de la regla de suma L-L.

La no linealidad no es un problema mayor, son más importantes desde el punto de vista aplicativo, la sensibilidad y la selectividad. El primero de estos factores puede incrementarse linealmente aumentando la longitud interna de la celda, tal como se deduce de la ecuación 1. La selectividad aumenta en la medida que los índices de refracción de los gases problema se diferencien entre sí.

#### 5. CONCLUSIONES

El sistema de detección de gases por el método interferométrico dió buen resultado para su posible implementación como dispositivo práctico de medida. A las condiciones de temperatura y presión de este trabajo, el índice de refracción del propano comercial es aproximadamente cuatro veces el del  $N_2$ . El índice del  $O_2$  es muy parecido al del  $N_2$ . Teniendo en cuenta que éstos dos gases son los principales componentes del aire, se espera que los resultados sean muy parecidos cuando el aire sea el gas portador, aunque quizás sea necesario hacer calibraciones previas cuando el contenido de humedad ambiental sea significativo.